

---

# **Geochemische Charakterisierung eines Formationsfluids im Unteren Perm**

—

## **Herkunft, betriebsbedingte Prozesse und Rolle organischer Verbindungen im geothermischen Kreislauf**

---

**Dissertation**  
zur Erlangung des akademischen Grades  
"doctor rerum naturalium"  
(Dr. rer. nat.)  
in der Wissenschaftsdisziplin  
Analytische Chemie

eingereicht an der  
**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**  
der **Universität Potsdam**

von  
**Dipl.-Chem. Elvira Feldbusch**

**Potsdam, den 28.12.15**

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-87402  
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-87402>

# **Geochemische Charakterisierung eines Formationsfluids im Unteren Perm**

—

## **Herkunft, betriebsbedingte Prozesse und Rolle organischer Verbindungen im geothermischen Kreislauf**

---

**Dissertation**  
zur Erlangung des akademischen Grades  
"doctor rerum naturalium"  
(Dr. rer. nat.)  
in der Wissenschaftsdisziplin  
**Analytische Chemie**

eingereicht an der  
**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**  
der **Universität Potsdam**  
von  
**Dipl. - Chem. Elvira Feldbusch**

---

**Gutachter:**

**Prof. Dr. Pablo Wessig**

**Prof. Dr. Jörg Erzinger**

**Prof. Dr. Marion Tichomirowa**

**Potsdam, den 28.12.15**



*Erklärung*

*Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln, unter Angabe verwendeter Literaturquellen als Zitate, von mir angefertigt wurde. Diese Arbeit ist bisher an keiner anderen Hochschule eingereicht wurde.*

*Potsdam, den 28.12.15*

*Elvira Feldbusch*

*„Все случайности - закономерны, если не  
смотреть на них случайным взглядом.“*

*Л. С. Сухоруков*





## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Pablo Wessig, Leiter der Arbeitsgruppe Bioorganische Chemie an der Uni Potsdam und Prof. Dr. Ernst Huenges, Leiter des Internationalen Geothermiezentrums am GFZ danken für die Möglichkeit, in obengenannten Arbeitskreisen an meiner Dissertation arbeiten zu dürfen, für die Chance neue Berufserfahrungen zu sammeln und für das freundliche und produktive Arbeitsklima.

Meine Mentoren Dr. Simona Regenspurg, Prof. Dr. Pablo Wessig, Dr. Thomas Wiersberg, Dr. Martin Zimmer und Dr. Harald Milsch möchte ich herzlich dafür danken, dass sie mir stets bei meiner interdisziplinären Forschung unterstützend zur Seite standen.

Prof. Dr. Marion Tichomirowa und Prof. Dr. Jörg Erzinger danke ich für die Übernahme der Gutachterfunktion.

Vielen Dank an die Mitarbeiter der Sektionen 4.1, 4.2, 4.3 und ICGR des GFZ sowie der Uni Potsdam für die erfolgreiche Mitarbeit in einem freundlichen und hilfsbereiten Kollektiv. Mein besonderer Dank gilt den Kollegen C.-T. Rach, Dr.-Ing. H. Francke, Dr. J. Zotzmann, A. Kratz, M. Poser, R. Naumann, R. Giese, D. Otten, Dr. V. Lüders, J. Schrötter, Dr. A. Vieth-Hillebrand, A. Gottsche, Dr.-Ing. A. Saadat, Dr.-Ing. T. Reinsch und P. Horstmann.

Den Unternehmen Hydroisotop GmbH in Schweitenkirchen, VKTA Rossendorf e.V. in Dresden und UP TRANSFER GmbH der Universität Potsdam danke ich für die professionelle Durchführung der für diese Arbeit relevanten Analytik.

Meiner Familie und meinen Freuden danke ich besonders für die Unterstützung in allen Lebenslagen während der Anfertigung dieser Arbeit.

**Kurzfassung**

Diese Arbeit befasst sich mit der ganzheitlichen Betrachtung der Fluideigenschaften eines unterpermischen Reservoirs am Geothermie-Forschungsstandort Groß Schönebeck (GrSk) bei Reservoirbedingungen und im Betrieb der Geothermieanlage. Die Untersuchungen zur Fluidherkunft ergeben, dass es sich um ein konnates Wasser meteorischen Ursprungs ohne den Einfluss der darüberliegenden Zechsteinwässer handelt. Die Ionen- und Isotopenverhältnisse im Formationswasser gelöster Komponenten in GrSk belegen einen gemeinsamen Genesepfad mit Wässern anderer Rotliegend-Reservoirs des Nordostdeutschen Beckens (NEGB). Die Isotopenverhältnisse von  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,7158$  und von  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} \approx 4,1 \text{ ‰}$  des Sulfats weisen auf die Anreicherung des Fluids mit schweren Isotopen durch die Fluid-Gestein-Wechselwirkung mit Vulkaniten und Rotliegend-Sandsteinen des Unteren Perms hin.

Das im Formationswasser bei Reservoirbedingungen gelöste Gas ( $\rho_{\text{Gas/Wasser}} \leq 2$  bei STP) enthält Stickstoff ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} \approx 0,6 \text{ ‰}$ ) und thermogenes Methan ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} \approx -18 \text{ ‰}$ ) aus organischen Karbonablagerungen (Kerogen Typ - III Kohlen) hoher Reife. Die Isotopenverhältnisse der Edelgase belegen eine krustale Herkunft des Gasgemisches. Die berechnete Verweilzeit  $\tau$  ( $^4\text{He}$ ) der Gase im Reservoir liegt zwischen 275 und 317 Ma und überschreitet damit bei gegebener Konzentration von Mutternukliden im Reservoirgestein das allgemein angenommene Zeitalter der Sedimentgruppe. Das lässt sich durch eine Zuwanderung von Gasen aus älteren Sedimentfolgen erklären.

Die Veränderungen der physikochemischen Fluidparameter während des Anlagenbetriebs sind hauptsächlich temperaturbedingt. Bei stabilen Produktionsbedingungen und einer Temperatur von ca. 100 °C stabilisieren sich auch die Fluideigenschaften. Bei In-situ-Bedingungen übertage beträgt die Dichte  $\rho = 1,1325 \pm 0,0002 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , das Redoxpotential  $E_h = -105,5 \pm 1,3 \text{ mV}$  und der pH =  $6,61 \pm 0,002$ . Die relative Zusammensetzung der Gasphase bei stabilen Produktionsbedingungen zeigt dagegen eine geringe Erhöhung des Stickstoffanteils sowie des Anteils der Kohlenwasserstoffe (Ethan, Propan, usw.) und Abnahme des relativen Methananteils im Laufe des Betriebs.

Die quantitative Untersuchung der sekundären mineralischen Ausfällungen im Fluid mittels sequentieller Extraktion zeigte, dass Schwermetalle als eine Hauptkomponente der Fluidfestphase größtenteils in Verbindung mit organischen Molekülen vorliegen. Experimente zum Einfluss organischer Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen auf eine Mobilisierung der Schwermetalle aus dem Reservoirgestein ergaben, dass die Verbindungen wie Fettsäuren und PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) die Freisetzung von Kupfer, Nickel, Chrom und Blei verhindern bzw. zu derer Immobilisierung beitragen. Im

Gegensatz dazu wird die Mobilität von Zink in Anwesenheit von diesen Verbindungen erhöht. Niedermolekulare Monocarbonsäuren und stickstoffhaltige Heteroaromaten tragen, mit Ausnahme von Blei, zur Freisetzung bzw. Mobilisierung von Schwermetallen aus dem Reservoirgestein bei.

Die gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit bestätigen das Risiko massiver Ausfällungen auf der kalten Seite der Geothermieanlage bei Inbetriebnahme des Kraftwerks, wenn keine an den Fluidchemismus angepassten Präventionsmethoden eingesetzt werden. Die Isotopenzusammensetzung der Fluidkomponenten sowie geringfügige Schwankungen der Gaszusammensetzung im kontinuierlichen Anlagenbetrieb lässt eine Kommunikation des unterpermischen Reservoirs mit dem darunter liegenden Oberkarbon vermuten, was eine nachträgliche Veränderung der Fluidzusammensetzung beim Dauerbetrieb der Anlage bedeuten kann.

### **Abstract**

This work represents a holistic study of the properties of fluid from the Lower Permian reservoirs of the geothermal research site Gross Schönebeck at reservoir and at wellhead conditions during fluid circulation. Investigations of the fluid origin show that the formation water represents a connate water of meteoric origin without any evidence of influences from overlying Zechstein. The tracers of formation water as well as the isotopic signatures of relevant components reveal a common genesis path with waters of other Rotliegend reservoirs of the Northeast German Basin (NEGB). The isotope ratios of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \approx 0,7158$  and sulphate  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} \approx 4,1 \text{ ‰}$  indicate strong water-rock interaction with Lower Permian Rotliegend sandstones and volcanic rocks, resulting in an enrichment with  $^{87}\text{Sr}$  and  $^{34}\text{S}$ . The fluid dissolves about  $\text{gas}/_{\text{water}} \leq 2$  (at STP) of formation gas at reservoir conditions. Major components are nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} \approx 0,6 \text{ ‰}$ ) and methane ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} \approx -18 \text{ ‰}$ ) of thermogenic origin from carboniferous organic matter with kerogen Type - III coals of high maturity. The noble gases represent a gas mixture of crustal origin with a residence time  $\tau$  ( $^4\text{He}$ ) in the reservoir of 275 - 317 Ma. This value exceeds commonly accepted age and parent radionuclide content of the stratigraphic group. This indicates migration of gases from older sediment layers.

The changes of physico-chemical fluid properties above ground during plant operation are primarily temperature-affected. At steady operating conditions with a stable temperature of  $\sim 100 \text{ °C}$  fluid properties stabilise with an in-situ density  $\rho = 1,1325 \pm 0,0002 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , redox potential  $E_h = -105,5 \pm 1,3 \text{ mV}$  and  $\text{pH} = 6,61 \pm 0,002$ . The composition of formation gas at steady operating conditions shows a slight increase of nitrogen content and lower

concentrated hydrocarbons (ethane, propane, etc.). Methane content decreases during fluid production, which could be an indicator for gas migration from different reservoir sections.

A quantitative examination of secondary mineral precipitations in the fluid by means of sequential extractions indicates that heavy metals are largely bonded on the organic matter. Experiments on the impact different classes of organic components on the mobilisation of heavy metals from the reservoir rock demonstrated that the most heavy metals (Cu, Pb, Cr and Ni) can hardly be mobilized by fatty acids and polycyclic aromatic hydrocarbons or can be precipitated from the fluid. Zinc showed the opposite behaviour with these organic compounds. Organic components such as monocarboxylic acids and nitrogen heterocycles contribute to removing of heavy metals from the reservoir rock, with exception of lead.

The findings of this work confirm the risk of considerable precipitation on the cold side of the geothermal plant during commissioning of the power station unless prevention methods adapted for the fluid chemistry are applied. The isotopic composition of fluid components as well as a minor fluctuation of gas composition during continuous plant operation indicates a potential communication of the Lower Permian reservoir with the underlying Upper Carboniferous formation. This may lead to a subsequent change of the fluid composition during a long-term operation of the plant in GrSk.

## **Inhaltsverzeichnis**

Danksagung .....	i
Kurzfassung .....	ii
Abstract .....	iii
Inhaltsverzeichnis .....	v
Abbreviatur .....	ix
Messgrößen und Einheiten .....	ix
Relevante Minerale und Gesteine .....	x
<b>1 Hintergründe und Ziele .....</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung .....	1
1.1.1 Geothermie-Forschungsplattform Groß Schönebeck.....	2
1.1.2 Untersuchung relevanten Arbeiten am Geothermiestandort .....	4
1.2 Zielsetzung .....	5
1.3 Stand des Wissens.....	5
1.3.1 Erdgeschichtliche Aspekte .....	6
1.3.2 Lithologie des Reservoirs .....	7
<b>2 Herkunft des Formationsfluids .....</b>	<b>8</b>
2.1 Einleitung .....	8
2.2 Methodik .....	9
2.3 Formationswasser - Ergebnisse und Interpretationen.....	9
2.3.1 Zusammensetzung gelöster Salze .....	9
2.3.2 Verhältnisse stabiler Isotope .....	14
2.3.3 Messergebnisse .....	15
2.3.3.1 $\delta D$ und $\delta^{18}O$ des Formationswassers als Lösungsmittel.....	16
2.3.3.2 $\delta^{34}S$ und $\delta^{18}O$ des Sulfats, $\delta^{13}C$ (DIC) und $^{87}Sr/^{86}Sr$ .....	20
2.3.3.3 $\delta^{15}N$ des Ammoniums .....	21
2.4 Formationsgas - Ergebnisse und Interpretationen .....	22
2.4.1 Einleitung .....	22
2.4.2 Messergebnisse .....	24
2.4.2.1 $\delta^{15}N$ des Stickstoffs .....	25

---

2.4.2.2	δD und δ <sup>13</sup> C gasförmiger Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxids .....	27
2.4.2.3	Einfluss des Korrosionsproduktes H <sub>2</sub> auf die Isotopenverschiebungen der Kohlenwasserstoffe und des Kohlendioxids .....	32
2.4.2.4	Edelgase .....	33
2.5	Zusammenfassung und Bedeutung gewonnener Erkenntnisse .....	36
3	Betriebsbegleitendes Fluidmonitoring .....	38
3.1	Einleitung .....	38
3.2	Tiefenfluidprobenahme entlang der Produktionsbohrung.....	39
3.2.1	Methodik .....	39
3.2.1.1	Vor-Ort-Analytik.....	40
3.2.2	Messergebnisse und Diskussion .....	42
3.2.2.1	Gas-Wasser-Verhältnisse im Tiefenfluid.....	43
3.2.2.2	Zusammensetzung des Formationsgases .....	45
3.2.3	Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik des Tiefenfluids .....	48
3.2.3.1	Teufenabhängige Fluideigenschaften.....	49
3.2.4	Bewertung verwendeter Methoden.....	53
3.3	Fluidmonitoring im Anlagenbetrieb .....	54
3.3.1	Methodik .....	54
3.3.1.1	In-situ Fluid-Geochemisches Monitoringsystem (FluMo) .....	54
3.3.1.2	Vor-Ort-Analytik.....	56
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion .....	57
3.3.2.1	Startphase der Fluidförderung.....	57
3.3.2.2	Fluidförderung bei stabilen Temperaturbedingungen .....	59
3.3.2.3	Vor-Ort-Analytik.....	59
3.3.3	Bewertung der verwendeten Methoden.....	62
3.4	Online-Gasmonitoring .....	64
3.4.1	Aufbau der Messung .....	64
3.4.2	Ergebnisse und Diskussion .....	65
3.4.2.1	Startphase der Fluidförderung.....	65

---

3.4.2.2	Produktionsphase bei stabilen Temperaturbedingungen .....	69
3.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....	71
4	Einfluss organischer Verbindungen auf die Mobilität von Schwermetallen .....	73
4.1	Einleitung .....	73
4.2	Fragestellung und Zielsetzung .....	74
4.3	Zusammensetzung der Filtrerrückstände aus der übertägigen Anlage .....	75
4.3.1	Voruntersuchungen .....	75
4.3.1.1	Sequentielle Extraktion (SE).....	77
4.3.2	Ergebnisse .....	79
4.3.2.1	Phasenanteile .....	79
4.3.2.2	Wasserlösliche und austauschbare Phase .....	80
4.3.2.3	Organische Phase.....	81
4.3.2.4	Karbonatphase.....	83
4.3.2.5	Fe- und Mn-Oxide .....	84
4.3.2.6	Sulfatphase .....	85
4.3.2.7	Rückstand.....	86
4.3.3	Zusammenfassung.....	86
4.4	Mobilisierung der Schwermetalle.....	88
4.4.1	Einleitung und Voruntersuchungen.....	88
4.4.2	Versuchsaufbau .....	91
4.4.3	Ergebnisse und Diskussion .....	92
4.4.3.1	Kupfer .....	93
4.4.3.2	Blei.....	95
4.4.3.3	Zink .....	96
4.4.3.4	Nickel .....	97
4.4.3.5	Chrom .....	98
4.4.3.6	Vanadium.....	99
4.4.3.7	Fehlereinschätzung.....	99
4.5	Fazit .....	100

---

5 Zusammenfassende Schlussfolgerungen .....	102
5.1 Fluideigenschaften im Anlagenbetrieb.....	102
5.2 Mögliche Risiken für den Anlagenbetrieb .....	103
5.3 Ausblick.....	103
6 Literaturverzeichnis.....	105
Anhang.....	I
A – 1 Einfluss der Fehlerfortpflanzung bei Anwendung der Entgasungsapparatur. ....	I
Tabelle A – 1 Quantitative Zusammensetzung des Formationswassers.....	V
Tabelle A – 2 Ergebnisse der sequentiellen Extraktion. ....	VI
Bild A – 2 Diffraktogramme der Originalproben 51 und 93 im Vergleich zum festen Rückstand nach dem ersten Extraktionsschritt mit Wasser 51 - H <sub>2</sub> O und 93 - H <sub>2</sub> O.....	VII
Bild A – 3 Diffraktogramme der Proben nach dem ersten Extraktionsschritt 51 - H <sub>2</sub> O und 93 - H <sub>2</sub> O im Vergleich zum festen Rückstand nach der Extraktion organischen Phase 51 - NaOCl und 93 - NaOCl .....	VIII
Bild A – 4 Diffraktogramme der Probe nach dem zweiten Extraktionsschritt 51 - NaOCl und 93 - NaOCl im Vergleich zum festen Rückstand nach der Extraktion der Karbonatphase 51 - Ac und 93 - Ac .....	IX
Bild A – 5 Diffraktogramme der Probe nach dem vierten Extraktionsschritt 51 - NH <sub>2</sub> OH • HCl und 93 - NH <sub>2</sub> OH • HCl im Vergleich zum Rückstand nach der alkalischen Schmelze 51 - Alkalischer Aufschluss und 93 - Alkalischer Aufschluss .....	X
Bild A – 6 Diffraktogramme der Rückstände nach sequentiellen Extraktion; Rückständen nach der alkalischen Schmelze 51 - Alkalischer Aufschluss und 93 - Alkalischer Aufschluss .....	XI
Tabelle A – 3 Konzentration der Schwermetalle im Extrakt. Messergebnisse: Originalkonzentration im Extrakt mit Angabe der relativen Messfehler.....	XII
Tabelle A – 4 Sammlung literaturbekannter Daten der Löslichkeit für die Mobilisierung der Schwermetalle relevanter Salze.....	XIII

**Abbiaviatur**

Air	Air nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ -Standard)
DIC	gelöster anorganischer Kohlenstoff (dissolved inorganic carbon)
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon)
GMWL	global meteoric water line
GrSk	Groß Schönebeck
GrSk 03	Injektionsbohrung (EGrSk3/90)
GrSk 04	Produktionsbohrung (GtGrSk4/05)
KW	Kohlenwasserstoffe
MD	gemessene Teufe (measured depth)
MOR	Mittelozeanischer Rücken (Mid-ocean Ridge)
NEGB	Nordostdeutsches Becken (Northeast German Basin)
NGB	Norddeutsches Becken (North German Basin)
NWGB	Nordwestdeutsches Becken (Northwest German Basin)
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
STP	Standardbedingungen (standard temperature and pressure)
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (total inorganic carbon)
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
WRI	Wasser-Gestein-Wechselwirkung (water-rock interaction)
V-CDT	Vienna Canyon Diablo Troilite
V-PDB	Vienna Belemnite, Cretaceous Pee Dee formation
V-SMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water

**Messgrößen und Einheiten**

$\delta$	Verschiebung der Isotopenverhältnisse relativ zu einem Standard [‰]		
$\rho$	Dichte [ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ]		
$\phi$	relativer Volumenanteil [Vol.-%, ppmv]		
$\omega$	relativer Massenanteil [Gew.-%, ppm]		
Eh	Redoxspannung gegen Standardwasserstoffelektrode [mV]		
Ma	Millionen Jahren		
$p$	Druck [bar]		
pH	negativer	dekadischer	Logarithmus der Hydroniumionen-Aktivität
$T$	Temperatur [°C]		

**Relevante Minerale und Gesteine**

Anhydrit	$\text{CaSO}_4$
Baryt	$\text{BaSO}_4$
Coelestin	$\text{SrSO}_4$
Dazit	vulkanisches Gestein mit < 20 Vol.-% Quarz und mehr Plagioklase als Alkalifeldspat
Ferrihydrit	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Fluorit	$\text{CaF}_2$
Halit	$\text{NaCl}$
Hokulolit	$\text{Ba}_{0,75}\text{Pb}_{0,25}\text{SO}_4$
Kalzit	$\text{CaCO}_3$
Laurionit	$\text{PbOHCl}$
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4)$
Quarz	$\text{SiO}_2$

---

---

# **1 Hintergründe und Ziele**

## **1.1 Einleitung**

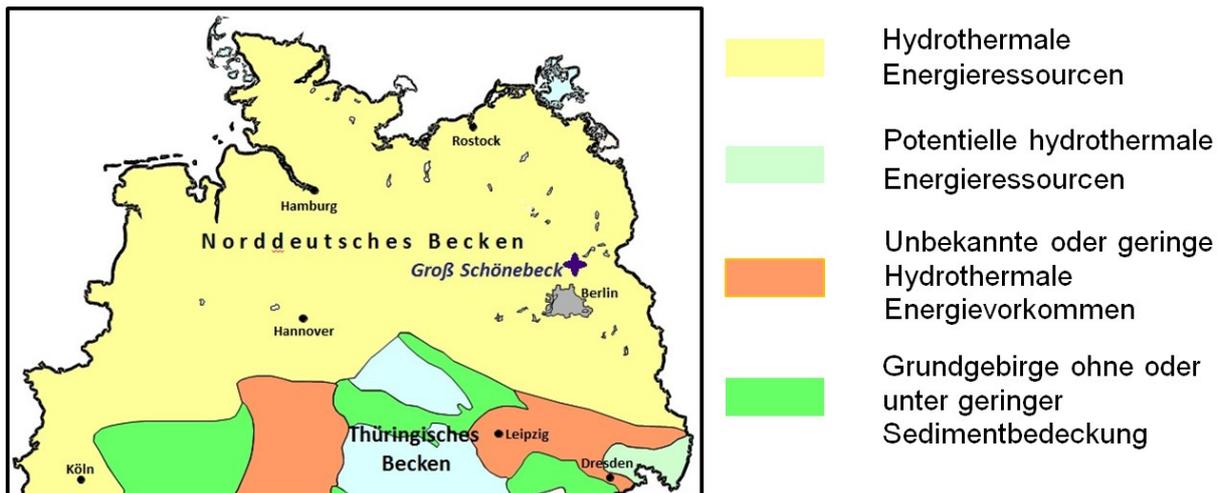
Die Nutzung der Erdwärme in Deutschland im Rahmen des EEG (Erneuerbare-Energien-Gesetz) zum Ausbau und zur Entwicklung der nachhaltigen Energieversorgung schließt unter anderem auch den Bereich der Tiefengeothermie mit ein. Es handelt sich dabei um Erdwärme in Teufen ab ca. 400 m, wobei sie entweder direkt für Heizzwecke oder für die Stromerzeugung genutzt werden kann (*Kühl 2010*). Die lithostratigraphische Beschaffenheit des Untergrundes erlaubt in Deutschland nur die Nutzung von Niedrig-Enthalpie-Systemen. Dabei handelt es sich meist um wasserdominierte Reservoirs mit Fluidtemperaturen bis zu 150 °C, die sehr oft Hochdruckbedingungen ausgesetzt sind (*Chandrasekharam & Bundschuh 2008*). Eine übliche Methode für die Extraktion der Erdwärme ist die Einbindung des Reservoirs in einen geothermischen Kreislauf und Erzeugung eines geothermischen Wärmetauschers (s. Bild 1.1 - 2). Als Wärmeträger fungiert meistens das Formationsfluid, das ein komplexes Gemisch aus Formationswasser und gelösten Formationsgasen sowie darin gelösten chemischen Komponenten unterschiedlicher Substanzklassen darstellt.

Das geothermische Fluid bewegt sich aus der Sicht der Entwicklungsgeschichte in einem dynamischen Aquifersystem und ist ständig in Wechselwirkung mit dem umgebenden Gestein. Dabei stattfindende physikochemische Prozesse prägen in Abhängigkeit von der stratigraphischen Sequenz den Chemismus des Formationsfluids und bestimmen somit die Rahmenbedingungen für die Installation und Nutzung einer Geothermieanlage (*Bruhn et al. 2010*).

Das Formationsfluid des geothermischen Reservoirs im Unteren Perm (s. Kap. 1.3.2) am Standort Groß Schönebeck (s. Kap. 1.1.1) ist eine hochsalinare Lösung ( $\sim 260 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) mit einem hohen Anteil an gelösten Formationsgasen ( $\frac{\text{Gas}}{\text{Wasser}} \leq 2$  bei STP). Vor der Einbindung des Reservoirs in den geothermischen Kreislauf der Anlage befand sich das Fluid im thermodynamischen und chemischen Gleichgewicht, unter anderem auch mit dem Reservoirgestein. Wärmeextraktion im geothermischen Kreislauf führt zu temperatur- und druckbedingten Veränderungen des physikochemischen Gleichgewichts im Fluids, wobei diese Vorgänge noch nicht komplett verstanden sind. Dazu gehören Entgasungs- und Ausfällungsprozesse in der Produktionsbohrung und in der überörtigen Anlage sowie die Veränderungen der Gesteinseigenschaften im Reservoir (*Regenspurg et al. 2010 und 2014*).

### 1.1.1 Geothermie-Forschungsplattform Groß Schönebeck

Im Rahmen mehrerer BMBF-Forschungsprojekte wird seit Mitte der 1990er Jahre an neuen Wegen zur Nutzung des geothermischen Potentials von Norddeutschland (Bild 1.1 - 1) und an neuen Technologien im Bereich der Niedrigenthalpie-Reservoire intensiv geforscht (Hoth et al. 1997 b, Wolfgramm et al. 2014).

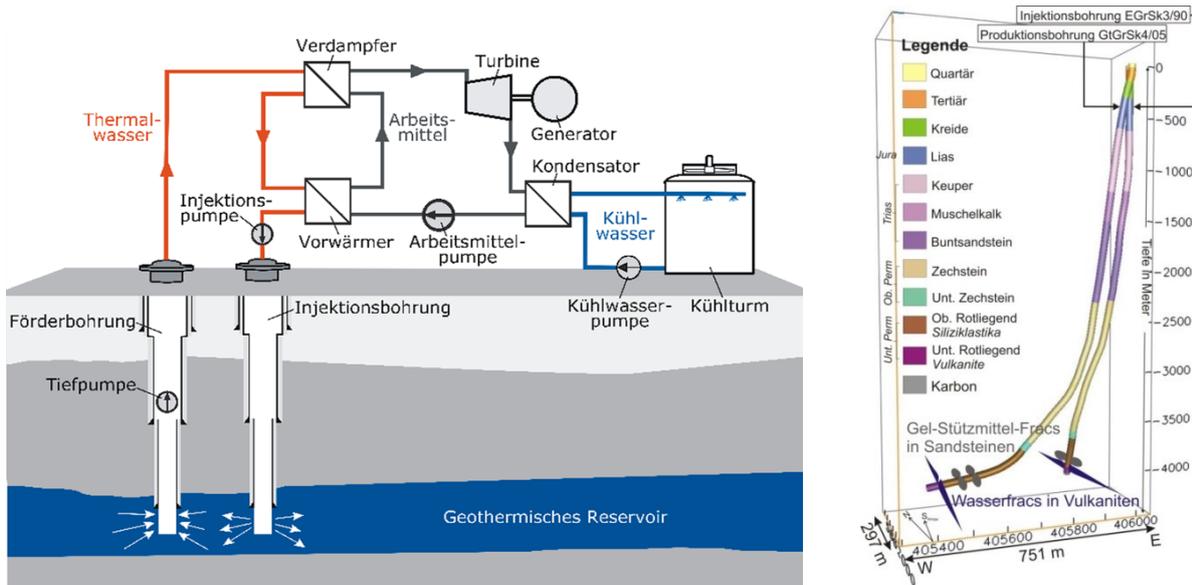


**Bild 1.1 - 1.** Sedimentbecken Norddeutschlands mit Bedeutung für wärmetechnische Nutzung hydrothormaler Wässer (Hoth et al. 1997 b). Lage des Forschungsstandorts Groß Schönebeck.

Zu einem Teilprojekt der Erforschung der Machbarkeit geothermischer Stromerzeugung durch Nutzung der Niedrigenthalpie-Reservoire im Unteren Perm gehört die vom Deutschen GeoForschungsZentrum (GFZ) betriebene Geothermie-Forschungsplattform Groß Schönebeck (GrSk) 40 km nördlich von Berlin (Rockel & Hurter 2000; Bild 1.1 - 1).

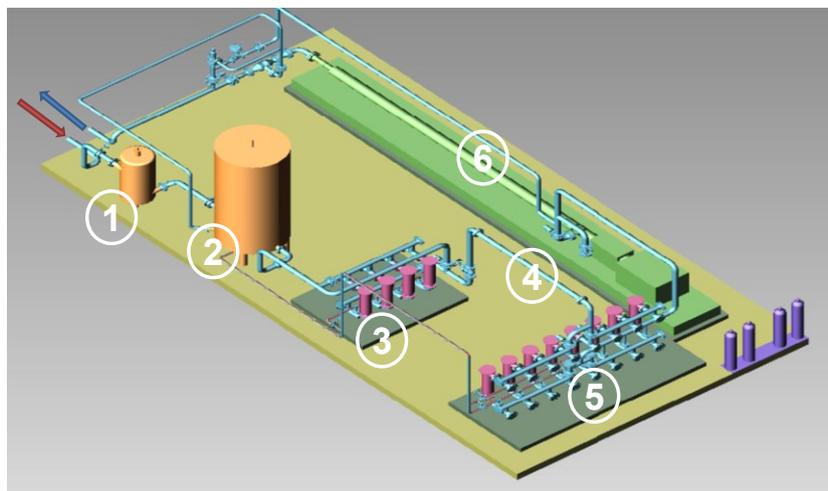
Durch zwei Bohrungen erschließt der Fluidkreislauf der Anlage einen geothermischen Wärmetauscher im Rotliegend-Bereich des Unteren Perms in der Tiefe zwischen 4000 und 4400 m (Bild 1.1. - 2) mit in-situ  $p$ - $T$ -Bedingungen auf der Produktionsseite des Reservoirs von rund 150 °C und 440 bar. Der Abstand zwischen beiden Bohrungen beträgt übertage 25 m. Im Reservoirbereich ist der Abstand durch die Ablenkung der GrSk 04 um bis zu 49 °, auf rund 500 m erhöht (Zimmermann et al. 2010, Sperber et al 2010).

Die beiden Bohrungen wurden im Bereich der Havel- und Dethlingen Sandsteinen (Rotliegend Sandsteinen, s. Kap. 1.3.2) perforiert. Mittels Gel-Proppant-Fracking wurde anschließend die Permeabilität der Zuflusshorizonte erhöht (Bild 1.1. - 2, rechts). Zusätzliche Wasser-Sand-Fracks wurden in beiden Bohrungen im Bereich der Vulkanite durchgeführt (Zimmermann et al. 2007 und 2010).



**Bild 1.1 - 2.** Links: Schematische Darstellung der technischen Ausstattung eines geothermischen Kraftwerks am Beispiel des Standorts GrSk. Rechts: Lage der Injektionsbohrung (GrSk 03) und Produktionsbohrung (GrSk 04) im stratigraphischen Profil (Zimmermann et al. 2007).

Von der in rund 1200 m Tiefe im Bohrloch installierten Produktionspumpe gefördertes Fluid wird beim Erreichen der Oberfläche von der Gasphase bei rund 10 bar Anlagendruck, separiert (Bild 1.1 - 3).



- |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. Gasabscheider           | 4. Kraftwerksschnittstelle |
| 2. Druckausgleichsbehälter | 5. Feinfiltergruppe        |
| 3. Grobfiltergruppe        | 6. Injektionspumpe         |

**Bild 1.1 - 3.** Schematische Darstellung technischer Ausstattung der Funktionshalle am Standort Groß Schönebeck.

Als nächste Anlagensegment im Kreislauf kommt der Druckausgleichsbehälter und die Grobfilter-Gruppen ( $< 10 - 20 \mu\text{m}$ ) zur Abscheidung der Fluidausfällungen. Nächste Segment der überörtigen Anlage ist eine Schnittstelle zum Kraftwerk bzw. Wärmeüberträger (Bild 1.1 - 2), an das sich zwei Feinfiltergruppen ( $< 1 - 2 \mu\text{m}$ ) anschließen. Letztere dienen zur Abscheidung der Ausfällungen durch Fluidabkühlung auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  im Wärmeüberträger. Schließlich wird das Fluid von der überörtigen Injektionspumpe wieder in das Reservoir verpresst.

### 1.1.2 Untersuchung relevanten Arbeiten am Geothermiestandort

Die Injektionsbohrung stellt eine stillgelegte Gasexplorationsbohrung dar, die 2001 bis auf 4309 m vertieft wurde. Anschließend wurden  $57 \text{ m}^3$  angesäuertem Brunnenwasser ( $\text{pH} = 2,5 - 3$ ) ins Reservoir verpresst und  $167 \text{ m}^3$  Fluid zurückgefördert (Wolfgramm & Seibt 2003, Blöcher et al. 2015). Zwischen 2002 und 2003 die Bohrung wurde in unterschiedlichen Zeitabständen mit insgesamt  $459 \text{ m}^3$  Gel- und Gel-Proppant-Fluid in 4088 - 4200 m und mit  $11575 \text{ m}^3$  Wasser in 3883 - 4305 m Tiefe stimuliert. Zwischen den Stimulationen wurden  $100 \text{ m}^3$  und am Ende  $1504 \text{ m}^3$  Fluid zurückgefördert (Blöcher et al. 2015).

Die Produktionsbohrung wurde zwischen 2005 und 2006 bis auf rund 4400 m abgeteuft. Im Juli 2007 begannen die Stimulationsarbeiten, wobei in mehreren Schritten insgesamt  $13170 \text{ m}^3$  Wasser mit Quarzsand in den Tiefe von 4350 - 4404 m sowie  $590 \text{ m}^3$  Gel-Proppant-Fluid in 4118 - 4122 m und 4204 - 4208 m in das Reservoirgestein verpresst wurden. Anschließend wurden rund  $365 \text{ m}^3$  Fluid zurückgefördert (Blöcher et al. 2015). Zwischen 2010 und 2012 bei mehreren Fluidförderungsversuchen wurden rund  $24000 \text{ m}^3$  im geothermischen Kreislauf zirkuliert. Die Kommunikation zwischen beiden Bohrungen konnte bis zum heutigen Zeitpunkt nicht eindeutig belegt werden.

Zwischen November und Dezember 2012 sowie im Januar 2014 erfolgte die Bohrlochreinigung zur Entfernung von im Reservoirbereich der Bohrung festgesetzten Ausfällungen. Als Trägerfluid für den Transport von Feststoffen wurde das angesäuerte ( $\text{pH} = 4$ ) 1:1 Gemisch aus Brunnen- und Formationswasser verwendet. Der Reservoirabschnitt der Bohrung wurde im Dezember 2012 mit  $8 \text{ m}^3$  10 %-iger HCl versetzt. Beide Reinigungseinsätze endeten jeweils mit dem Austausch der Fluidsäule der Bohrung während der Fluidförderung (Reinsch et al. 2015 b).

Die für die folgende Untersuchung relevanten Tiefenfluidprobenahmen fanden im Mai 2013 nach einem fünfmonatigen Stillstand der Anlage und im Januar 2014 während der Fluidförderung statt.

## **1.2 Zielsetzung**

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Ermittlung der Herkunft des Formationswassers und die Vervollständigung der Kenntnisse über die Herkunft des Formationsgases anhand der isotopenanalytischen und chemischen Daten des Fluids. Die erworbenen Informationen sollen zum besseren Verständnis der Entwicklungsgeschichte, der diagenetischen Prozesse des GrSk-Fluids und der daraus resultierenden möglichen Risiken beim Dauerbetrieb der Geothermieanlage beitragen (s. Kap. 2).

Das Tiefenfluidmonitoring entlang der Produktionsbohrung sowie betriebsbegleitendes Monitoring übertage als weiterer Schwerpunkt der Arbeit sollen dabei helfen, die im Fluid stattfindenden Prozesse zu definieren und deren Ablauf zu verstehen, um mögliche Folgen für den Dauerbetrieb abschätzen zu können (s. Kap. 3).

Eine besondere Aufmerksamkeit in dieser Arbeit wird den organischen Komponenten im Fluid gewidmet. Die organischen Verbindungen als Abbauprodukte des organischen Materials in Reservoirsedimenten sind die Bestandteile aller drei Phasen des Fluids. Das sind nicht nur die leichten Kohlenwasserstoffe im Formationsgas, sondern auch die gelösten organischen Salze der niedermolekularen Carbonsäuren im Formationswasser und die schwerlöslichen organischen Verbindungen in Fluidausfällungen wie Fettsäuren und polyzyklische Aromaten (PAK). Experimentelle Beobachtungen im Betrieb der Geothermieanlage weisen auf eine temperaturbedingte Anreicherung des gelösten organischen Materials in Fluidausfällungen hin, die von massiver Abscheidung der gelösten Schwermetalle begleitet wird. Zum Verständnis der Wechselwirkungsvorgänge zwischen diesen beiden Substanzklassen im geothermalen Kreislauf, d.h. von der primären Quelle im Gestein bis zu den sekundären Ausfällungen in der Anlage wurden im Rahmen dieser Arbeit spezifische Laborexperimente durchgeführt (s. Kap. 4).

Jeder Schwerpunkt dieser Arbeit beginnt mit einer ausführlichen Erläuterung der Hintergründe und Fragestellungen bezüglich des zu behandelnden Themas.

## **1.3 Stand des Wissens**

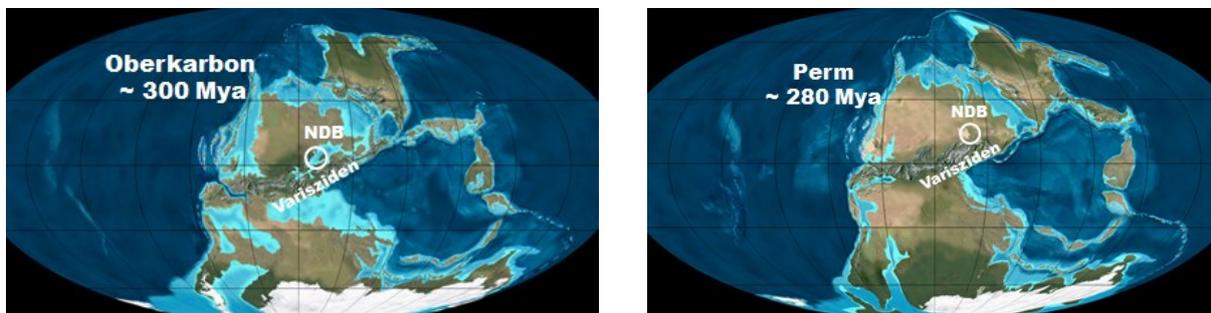
Die ersten geochemischen Charakterisierungen des Reservoirs sowie des Formationsfluids wurden bei den Bohrarbeiten an der Gasexplorationsbohrung (GrSk 03) vor Ort durchgeführt und von *Rockel & Hurter (2000)* zusammengefasst. Spätere Arbeiten befassen sich mit den Gesteins- und Fluideigenschaften im Rahmen der Abschätzung von möglichen Risiken bei hydraulischen Stimulationen und Fracking-Ansätzen am GrSk-Standort (*Seibt et al. 1999 und 2000 a, b, Wolfgramm et al. 2003, Wiersberg et al. 2004*). Eine

zusammenfassende Arbeit, die zusätzlich mehrere Tiefenfluid-Monitoring-Ansätze beschreibt und analysiert, wurde von *Regenspur et al. (2010)* erstellt.

Eine ausführlichere Erläuterung der grundlegenden wissenschaftlichen Arbeiten zu jedem Schwerpunkt dieser Arbeit ist im entsprechenden Kapitel aufgeführt.

### **1.3.1 Erdgeschichtliche Aspekte**

Die chemische Zusammensetzung des Fluids sowie diagenetische Prozesse, die bei der Reservoirentwicklung ablaufen, werden in erster Linie von den erdgeschichtlichen Aspekten der betreffenden stratigraphischen Abfolge festgelegt. Die Entstehung des unterpermischen Reservoirs in GrSk ist unmittelbar mit der Entwicklung des Norddeutschen Beckens (NGB) bzw. Permbeckens verbunden. Die Entwicklungsgeschichte des NGB wird von der Entstehung des Permbeckens vor rund 300 Ma geprägt. Nach der Kollision mehrerer Kontinente im Oberkarbon (325 - 290 Ma) ist der Superkontinent Pangäa entstanden (Bild 1.3 - 1), das mit der variszischen Orogenese verbunden war (*Walter 2003*). Die Plattenverschiebung führte dabei zu thermaler Erosion und verstärktem Vulkanismus im zukünftigen Permbecken, das wiederum später durch thermale Relaxation der Kruste und anschließender Subsidenz (Beckenabsenkung) begleitet wurde (*Grim 2012*).



**Bild 1.3 - 1.** Paläogeographie des Oberkarbons (links) und Perms (rechts). Die geographische Lage des zukünftigen Norddeutschen Beckens ist weiß markiert. Bildquelle: [jan.ucc.nau.edu/~rcb7/mollglobe.html](http://jan.ucc.nau.edu/~rcb7/mollglobe.html)

Die kontinentale Lage, die Nähe zum Äquator und die Abgrenzung der Küste durch Varisziden brachte aride klimatische Bedingungen. Die Oberflächengewässer des Permbeckens waren mehreren Austrocknungsphasen unterworfen und es bildeten sich die großen Wüstenseen (Sabchas), die zahlreichen Senken des Beckens füllten (*Legler et al. 2011*). Die Jahrtausende andauernde Erosion der Vulkanitgesteine führte zur Ablagerung der Rotliegend-Sedimente, die später zum Reservoirgestein diagenetisch umgewandelt wurden (*Walter 2003*). Die Phase des Frühen bzw. Mittleren Perms endete mit der Ingression des Zechsteinmeeres vor rund 260 Ma. Das Norddeutsche Becken liegt

praktisch im Zentrum des Südlichen Permbeckens, das sich von der Schottischen Nordsee bis nach Westpolen erstreckt (*Grim 2012*).

### 1.3.2 Lithologie des Reservoirs

Das GrSk-Reservoir umfasst mehrere wasserführende stratigraphische Subgruppen des Unteren und Mittleren Perms (Bild 1.2 - 2). Der unterste Reservoirbereich (4354 - 4389 m) umfasst Vulkanite dazitischer Zusammensetzung, die vermutlich von der monomiktischen (nur eine Mineralart) Grünberg-Formation in zwei Ergüsse (Lavaergüsse) geteilt wird (*Regenspurg et al. 2015 b*).

System	Gruppe		Sub- gruppe	Formation	GrSk 04 *Tiefe (m)	Lithologie
Perm	Zechstein	NPS	Zechstein		2376 - 3891	Steinsalz, Anhydrite
		WFS				Wechsellagerung (Evaporite, Tonstein)
		NPS				Kupferschiefer
	Oberrotliegend	WFS	Elbe	Hannover	4076	Wechsellagerung (Silt -, Tonstein, Feinsand)
				Dethlingen	4249	Wechsellagerung (Silt -, Tonstein, Feinsand)
			Havel	Mirow	4318	Wechsellagerung (Silt -, Tonstein, Feinsand) Konglomerate
				Parchim		
	Unterrotliegend	WFS	Müritz, Altmark	Grüneberg Formation / Vulkanit		
				oder Hiatus		
	Permokarbon	Unterrotliegend		Vulkanit	4400	Vulkanit

NPS - Niedrigpermeable Schicht (*Tesmer et al. 2007*)

WFS - Wasserführende Schicht (*Tesmer et al. 2007*)

\* gemessene Tiefe (MD) der Produktionsbohrung (inkl. Ablenkung um 49 °)

**Bild 1.3 - 2.** Aus *Regenspurg et al. (2015 b)* übernommene, vereinfachte Darstellung der Lithologie und Stratigraphie des GrSk-Reservoirs (grau unterlegte Fläche) entlang der Produktionsbohrung mit zusätzlicher Eintragung der Zechsteinfolge. Die Grüneberg Formation wurde bis jetzt noch nicht beschrieben.

Die Grünberg-Formation kommt nur in lokalen tektonischen Senken des NGB vor und ähnelt in der Struktur der darüberliegenden Havel-Subgruppe (*Lotz 2004*). Das Oberrotliegend besteht hier überwiegend aus Verwitterungsprodukten der Vulkanite (*Regenspurg et al. 2015 b*). Das sind die Konglomerate und die feineren Fraktionen in der Havelfolge (4204 - 4209 m) und feinere Sandsteine in der Dethlingen-Subgruppe (3891 - 4249 m). Die Rotliegend-Gruppe ist durch Schichten niedriger Permeabilität von der Zechsteinfolge getrennt, wodurch die Kommunikation der Zechsteinwässer mit dem Rotliegend-Reservoir erschwert wird (*Müller 1969, Tesmer et al. 2007*).

## 2 Herkunft des Formationsfluids

### 2.1 Einleitung

Im Rahmen der Erdöl- und Erdgasexploration in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurden in Norddeutschland viele Lagerstätten erschlossen, die mit Formationswässern unterschiedlicher Zusammensetzung assoziiert sind. Eine der ersten ausführlichen Untersuchungen von Kluft- und Porenwässern (5000 Proben) im Norden der ehemaligen DDR wurde 1969 von E. P. Müller durchgeführt. Er hat viele Zusammenhänge zwischen dem Chemismus der Fluide und der dazugehörigen Sedimentablagerungen festgestellt. Eine seiner Thesen war, dass es zwischen den einzelnen wasserführenden Sedimentfolgen (von Karbon bis zur Kreide) zum Austausch und zur Durchmischung von Fluiden unterschiedlicher Herkunft kommen kann.

Entsprechend der geologischen Lage, handelt es sich beim Rotliegend-Formationswasser vom Standort Groß Schönebeck (GrSk) um Restwasser einer interkontinentalen Sabcha (Wüstensee), die vor ca. 290 Ma das Permbecken füllten (s. Kap. 1.3.1, *Walter 2003*). *Lehmann 1974* zufolge können die synsedimentären Wässer im Rotliegend jedoch aufgrund fehlender Salzablagerungen, ohne den Einfluss von Zechsteinwässern keine derartig hohen Salinitäten (ca.  $280 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) erreicht haben.

Der Sedimenthorizont vom Rotliegend bis zur Unterkreide im NEGB (Northeast German Basin) lässt sich in vier, durch Sedimentschichten geringer Permeabilität getrennte, tiefenwasserführende Bereiche einteilen (*Tesmer et al. 2007*). *Schmidt Mumm & Wolfgramm (2002)*, *Tesmer et al. (2007)* und *Möller et al. (2008)* haben eine Kommunikation zwischen den Reservoirs des Quartärs und Oberperms gezeigt. Es gibt jedoch keine Hinweise dafür, dass das Rotliegend in diesen Kreislauf eingebunden ist bzw. im Laufe der Beckenevolution eingebunden war. Das Zechstein beinhaltet den zum Rotliegend-Reservoir nächsten wasserführenden Horizont (s. Kap. 1.3.2), der sich im Staßfurt-Karbonat bzw. Plattendolomit befindet und Rotliegend-Wässer beeinflussen kann (*Müller 1969*). Die meisten eindeutig nachgewiesenen kommunizierenden Aquifere befinden sich am Beckenrand und in der Nähe der Salzstöcke (*Tesmer et al. 2007*, *Möller et al. 2008*).

Der im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Chemismus und die Isotopenzusammensetzung im Formationsfluid gelöster Elemente und Verbindungen sollte einen besseren Aufschluss über Genese und Herkunft des Fluids am GrSk-Standort geben.

## **2.2 Methodik**

Für die isotopen- und chemisch-analytischen Untersuchungen wurden die Tiefenfluidproben aus der Produktionsbohrung GrSk 04 verwendet. Die Methodik der Fluidprobenahme ist im Kap. 3.2.1 beschrieben. Die Messung von Isotopenverhältnissen (s. Tabellen 2.3 - 2 und 2.4 - 1) erfolgte als Auftragsanalytik bei Hydroisotop GmbH. Die Isotopenverhältnisse des Strontiums wurden vom Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg ermittelt. Die Zusammensetzung der Edlgasisotope bei der Probenahme im Januar 2014 wurde von Dr. T. Wiersberg an der Sek. 4.2 des GeoForschungsZentrums in Potsdam (GFZ) bestimmt. Die Zusammensetzung der Kationen im Formationswasser sowie der TOC (total organic carbon) wurde als Auftragsanalytik von VKTA Rossendorf e.V. und der Anionen in Zusammenarbeit mit Sek. 4.3 am GFZ durchgeführt (s. auch Kap. 3.2.1.1 und 4.3.1.1). Die dabei angewandten Messmethoden und die dazugehörigen Messunsicherheiten sind im Kap. 3.2.1.1 sowie in Tabellen 2.3 - 2 und 2.4 - 1 angegeben.

Zur Bestimmung von  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und  $\delta^{13}\text{C}$  (DIC) wurde jeweils eine 50 mL Probe mit 50 mg Cadmiumacetat bzw. mit 50 mg NaOH versetzt. Für die  $\delta^{15}\text{N}$  ( $\text{NH}_4^+$ )-Bestimmung wurde die 1 L Probe mit konz. HCl bis auf  $\text{pH} = 2$  angesäuert. Die restlichen Isotope wurden in Originalproben ermittelt. Die Messung der Isotopenverhältnisse des Wassers erfolgte mittels CRDS (cavity ring down spectroscopy, Tab. 2.3 - 2). Die Anwendung dieser Methode benötigt keine zusätzliche Korrektur der Messwerte nach *Sofer & Gat (1972 und 1975)* für saline Wässer.

## **2.3 Formationswasser - Ergebnisse und Interpretationen**

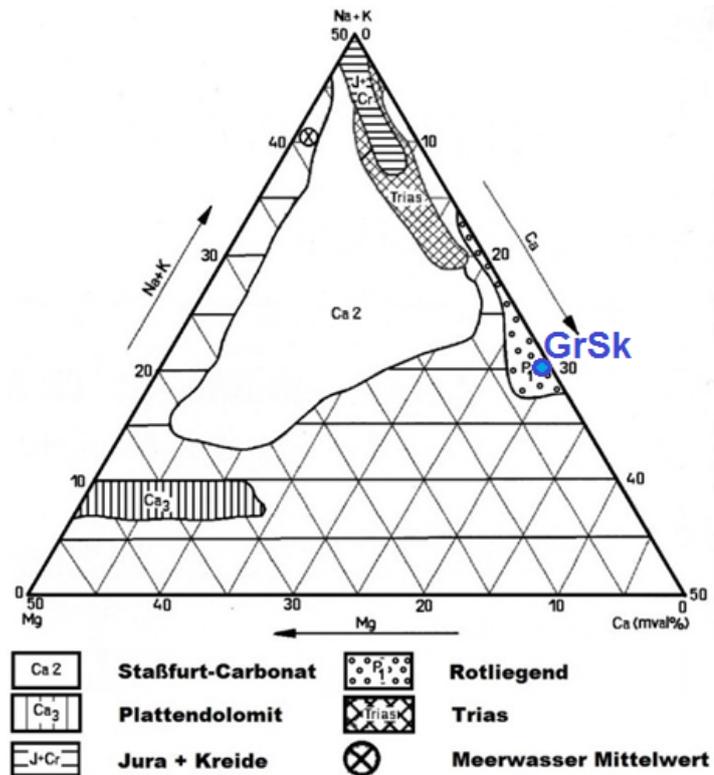
### **2.3.1 Zusammensetzung gelöster Salze**

Entsprechend der Einteilung salinärer Fluide nach *Hanor (1994)*, fällt das Formationswasser von GrSk mit  $\sim 260 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  gelösten Feststoffe (mit Salzen als Hauptbestandteil) in die Kategorie der Cl-dominierten, halituntersättigten Wässer vom Na-Ca-Cl-Typ mit  $10 - 300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Diese „*subsurface brines*“ haben im Verhältnis zu Restwässern mariner Evaporite einen etwas höheren Anteil an  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$ . Im Gegenteil dazu, führt die Meerwasserverdunstung zur Anreicherung von  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  (*Hanor 1994*).

Bezogen auf die im Formationswasser vorherrschenden Komponenten nach *Müller (1969)* die chemische Zusammensetzung des Fluids in GrSk zeigt für das Rotliegend des NEGB typische Konzentrationen mit 29,5 mval %  $\text{Ca}^{2+}$ , 19,3 mval %  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  und 0,3 mval %  $\text{Mg}^{2+}$  (Bild 2.3 - 1). Die mval % ist eine selten verwendete Einheit, die die relative Äquivalenzkonzentration der Elemente beschreibt, bezogen auf 50 % Kat- bzw. Anionen.

Diese Zusammensetzung korreliert sehr gut mit der Gesamtsalzkonzentration ( $\sim 260 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) im GrSk-Fluid und anderen Rotliegend-Fluiden nach Müller (1969).

**Bild 2.3 - 1.** Fluidzusammensetzung in unterschiedlichen wasserführenden Sedimenthorizonten des NEGB, zusammengefasst von Müller (1969). In blau ist der Wert des Standorts Groß Schönebeck gekennzeichnet, Angabe in mval % als Summe aller Kationen bezogen auf 50 mval %.

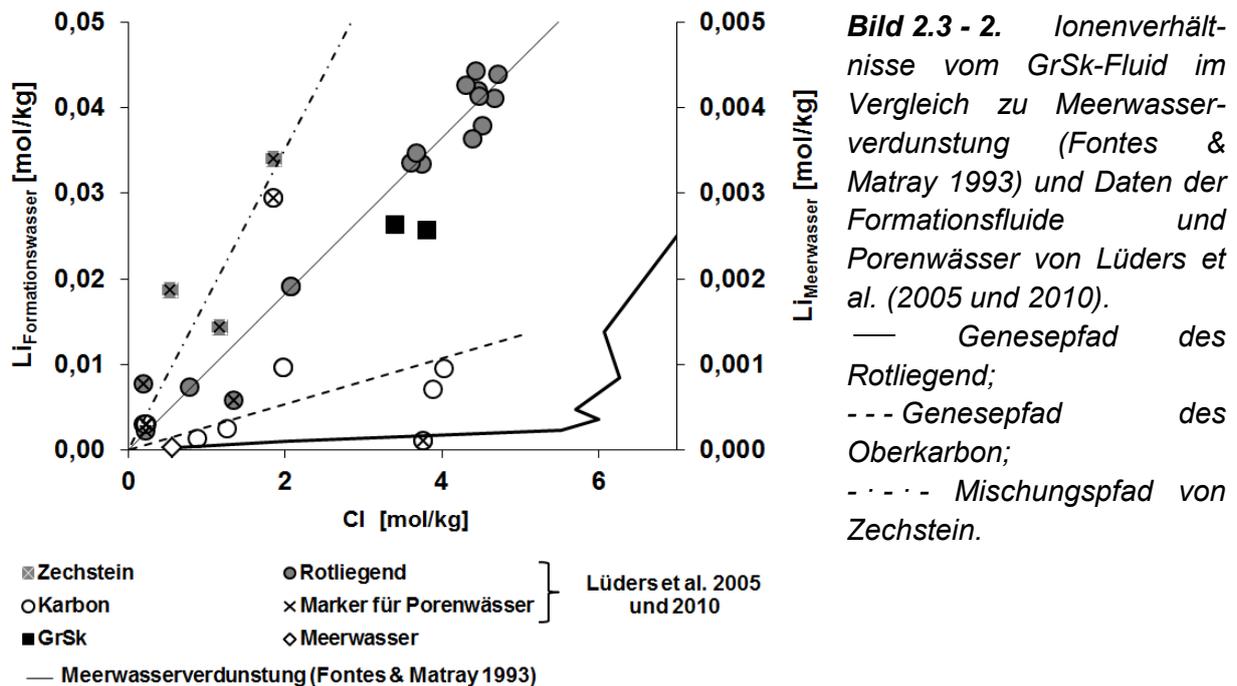


Beim Vergleich der Konzentrationen restlicher Elemente im GrSk-Fluid mit den von Müller (1969) aufgestellten Konzentrationsintervallen verschiedener Tiefenwässer ergibt sich folgendes: Konzentrationen von Ammonium ( $\text{ca. } 11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), Bromid ( $\text{ca. } 270 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) und Bor ( $\text{ca. } 134 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) in GrSk sind typisch für die Fluide aus dem Rotliegend des NEGB. Diese Werte fallen aber auch in viel breitere Konzentrationsbereiche von Staßfurt-Karbonat des Zechsteins. Die Konzentrationen von Lithium ( $\text{ca. } 211 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) und Strontium ( $\text{ca. } 1570 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) sind dagegen in GrSk zu hoch für das Rotliegend mit  $\text{Li}^+ \leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $\text{Sr}^{2+} \leq 800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , und entsprechen eher dem Staßfurt-Karbonat (Müller 1969). Spätere Untersuchungen von Lüders et al. (2005 und 2010) weisen jedoch zum Teil wesentlich höhere Werte auf, mit bis zu  $375 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Lithium und  $2010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  Strontium in Formations- und Porenwässern des Rotliegend.

Im gelösten Zustand verhält sich Lithium als Tracer während der Evaporation und wird in den Restlösungen angereichert (Nishri et al. 1988). In einem geringeren Anteil ist Lithium in Pegmatiten (magmatisches Gestein) gespeichert und wird durch WRI mit verwittertem Gestein herausgelöst (Fontes & Matray 1993, Gruber et al. 2011). Eine weitere Lithiumquelle im Rotliegend des GrSk sind Illit und Illit-Smektit-Wechselagerungsminerale (Hoth et al. 1997a, 1997b). In GrSk-Reservoir erreicht die Lithiumkonzentration

durchschnittlich 56 ppm in den Havel-Sandsteinen und 21 ppm in der Vulkanitfolge (Regenspurg et al. 2015 b).

Der Vergleich von Li/Cl-Ionenverhältnissen des Formationswassers aus GrSk mit anderen Reservoiren des NEGB (Lüders et al. 2005 und 2010) und Meerwasser während der Verdunstung nach Fontes & Matray (1993) im Bild 2.3 - 2 zeigt, dass der Li<sup>+</sup>-Gehalt in Formationswässern aller drei Reservoir (Karbon, Rotliegend und Zechstein) wesentlich höher ist als im Meerwasser. Das ist ein Indiz für eine Anreicherung durch WRI mit Li<sup>+</sup>-reichen Reservoirgestein oder Wiederauflösung der Li<sup>+</sup>-haltigen Halitablagerungen (Gruber 2012). Außerdem weist jede wasserführende Sedimentfolge einen eigenen Genesepfad für Formationswässer auf, der jeweils durch Trendlinien im Bild 2.3 - 2 markiert ist. Porenwässer des Zechsteins weisen eine Anreicherung mit Li<sup>+</sup> sowie den größten Unterschied zu Li/Cl-Ionenverhältnissen des Meerwassers auf. Fluide des Rotliegend sind weniger reich an Li<sup>+</sup> im Verhältnis zum gelösten Cl<sup>-</sup> und ergeben dabei einen eigenen Trend, in den sich auch das GrSk-Wasser sehr gut einordnen lässt. Am stärksten dem Verlauf der Meerwasserverdunstung ähneln die Ionenverhältnisse des Oberkarbons.

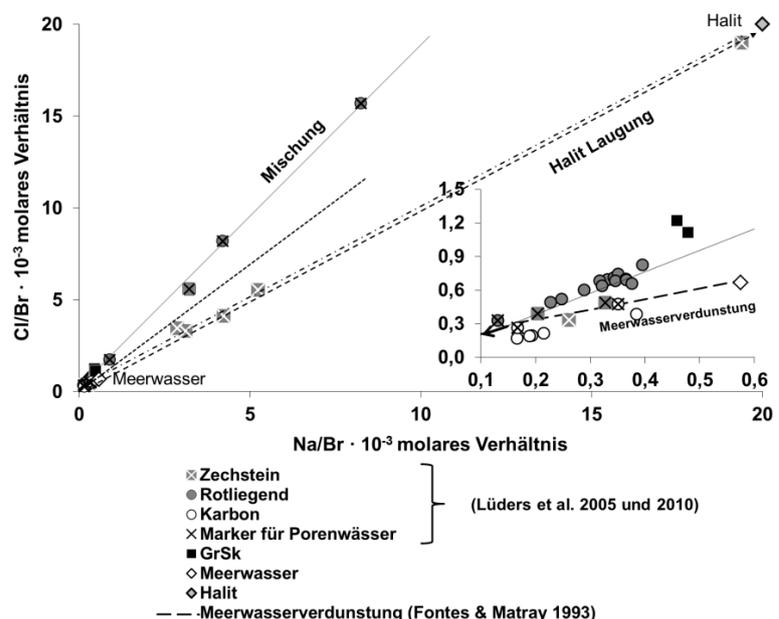


Mögliche Quellen für Strontium in Fluiden des Rotliegend können Feldspäte der Vulkanite sowie Anhydrite und Karbonate der Sandsteine oder Zechsteins sein, wo Strontium zusammen mit Kalzium ausfällt. Die Wiederauflösung und erneute Verdunstung, sowie WRI mit Reservoirgestein ergibt eine starke Anreicherung an Strontium im Formationswasser (Banner 1995, Fontes & Matray 1993). Nach Fontes & Matray (1993) kann als Quelle für Strontium in Fluiden die Wiederauflösung (Laugung) der Sr<sup>2+</sup>-haltiger Sulfate und Karbonate

mit sekundären Fluiden oder auch Tachyhydrit ( $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) angesehen werden. Somit kann hier nicht mit Sicherheit behauptet werden, dass das Formationswasser in GrSk durch Porenwasser des Staßfurt-Karbonats beeinflusst ist. Die Vulkanite in GrSk enthalten ~ 107 ppm und die darüber liegenden Havel-Sandsteine ~ 76 ppm Strontium (Regenspurg et al. 2014). Da besonders in magmatischen Gesteinen (in GrSk sind es Vulkanite)  $\text{Ca}^{2+}$  teilweise durch  $\text{Sr}^{2+}$  ersetzt ist (Stober & Bucher 2000), wird während der Verwitterung der Minerale Strontium durch Natrium substituiert. Das Ca/Sr-Verhältnis des GrSk-Fluids liegt bei rund 33, was wesentlich niedriger als der Durchschnitt der Magmatite und des Meerwassers mit Ca/Sr ~ 52 ist. Das durchschnittliche Ca/Sr-Verhältnis der Reservoirgesteine in GrSk liegt bei 201 in Vulkaniten und bei 96 in der darüber liegenden Havelfolge der Sandsteine (Regenspurg et al. 2015 b). Die Anreicherung von  $\text{Sr}^{2+}$  kann auch die Folge der Evaporation von meteorischen Wässern der Sabcha und einer späteren Strontiumfreisetzung durch WIR sein (Platt 1994). Somit sind die Zechsteinwässer als Quelle für  $\text{Sr}^{2+}$  eher unwahrscheinlich.

Weitere Informationen über die Herkunft der Formationswässer gibt der Vergleich weiterer Ionenverhältnisse. Der Bromid- und Chloridgehalt, zum Beispiel, wird auch kaum von WRI oder Membranfiltration beeinflusst (Fontes & Matray 1993; Lüders et al. 2005). Erhebliche Veränderung im Cl/Br-Verhältnis tritt erst auf, wenn der Sättigungspunkt von NaCl in der Lösung erreicht wird und es zur Ausfällung von Halit kommt oder umgekehrt beim Wiederauflösen von Halit ausfällungen, bzw. auch bei der Durchmischung von Fluiden unterschiedlicher Herkunft. Von Lüders et al. (2005 und 2010) wurden mehrere Proben der Tiefen- und Porenwässer aus unterschiedlichen Bohrungen im Bereich von Karbon und Perm des NGB auf chemische Zusammensetzung untersucht (Bild 2.3 - 3). Diese Daten wurden hier mit anderen Quellen sowie GrSk-Werten verglichen.

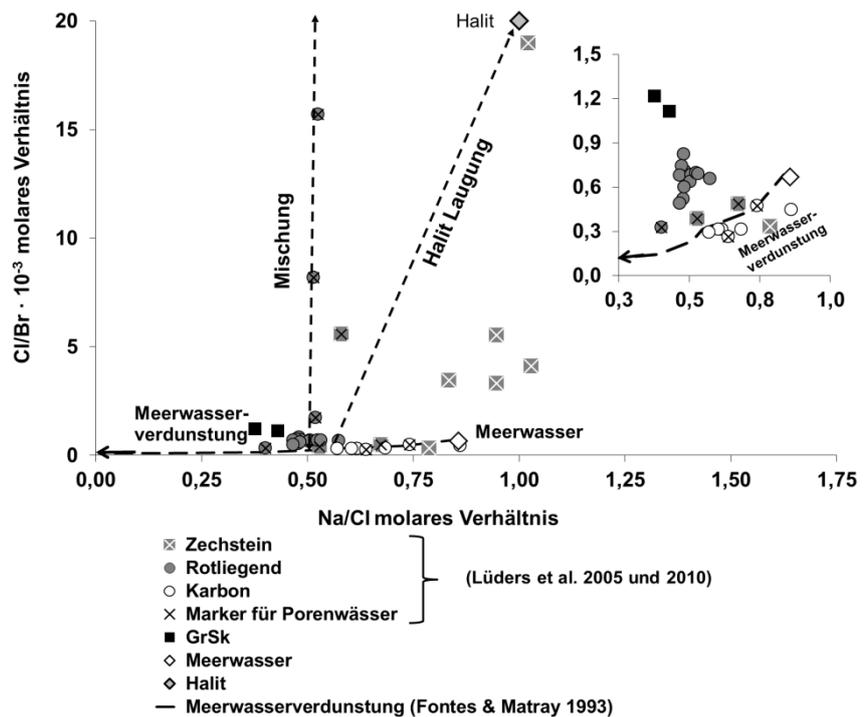
**Bild 2.3 - 3.** Ionenverhältnisse der Elemente von Formationsfluiden und Porenwässern nach Lüders et al. 2005; GrSk Wasser im Vergleich zu den Daten von Lüders et al. 2005 und 2010, Tesmar et al. 2007 und Möller et al. 2008. — Genesepfad des Rotliegend; - - - Genesepfad des Oberkarbon; - · - - Mischungs-pfad vom Zechstein.



Bromidreiche Fluide, deren Ionenverhältnisse unter dem Cl/Br-Wert des Meerwassers (ca. 655) liegen, sind die Restwässer der Evaporite mit einem unterschiedlichen Verdunstungsgrad, die zur unterschiedlichen Zeitpunkten in Sedimentablagerungen eingeschlossen waren. Wässer mit höheren Chloridkonzentrationen (Cl/Br > 655) weisen nach *Lüders et al. (2005)* eine nachträgliche Mischung mit anderen Fluiden auf oder eine Wiederauflösung (Laugung) der Halitablagerungen. Die Ionenverhältnisse aus unterschiedlichen Reservoiren im Bild 2.3 - 3 zeigen ähnlich wie die Li/Cl-Verhältnisse im Bild 2.3 - 2, eine gemeinsame und für die stratigraphische Einheit spezifische Herkunft der Fluide. Auch hier ordnen sich die GrSk-Wässer in den Trend für Rotliegend ein und liegen dabei oberhalb der Halitsättigung bzw. des Cl/Br-Wertes des Meerwassers (> 655). Zechsteinwässer zeigen hier eine höhere Streuung, weisen jedoch eine eindeutige Auflösung von Halit auf. Fluide des Karbons folgen dem Trend der Meerwasserverdunstung.

Eine andere Situation wird im Bild 2.3 - 4 wiedergegeben. Hier spiegelt das Na/Cl-Verhältnis die WRI wider. Dabei wird im Fluid gelöstes Na<sup>+</sup> gegen K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, usw. der Umgebungsmineralie (z. B. für vulkanische Gesteine typische Plagioklase) getauscht.

**Bild 2.3 - 4.** Ionenverhältnisse der Elemente von Formationsfluiden und Porenwässern nach *Lüders et al. 2005; GrSk-Wasser im Vergleich zu den Daten von Lüders et al. 2005 und 2010, Tesmar et al. 2007 und Möller et al. 2008.*



Auch hier zeigt das GrSk-Fluid den gleichen Trend wie andere Fluide aus dem Rotliegendebereich des NGB (Bild 2.3 - 4). Die Veränderung bei diesen Fluiden findet hauptsächlich im Cl/Br-Verhältnis statt, was die Laugungs- oder Mischungsvorgänge bedeuten kann. Der Na/Cl-Verhältnis bleibt in etwa gleich und weist auf die WRI mit Reservoir-Gesteinen einer ähnlichen Zusammensetzung hin. Fluide des Karbons weisen auch

einen gemeinsamen Trend auf und zeigen das Verhalten von Meerwasserverdunstung. Zechsteinfluide zeigen keine Abhängigkeit zwischen Ionenverhältnissen, was bedeuten kann, dass es sich hier um Mischungen von mehreren Fluidquellen handelt (Tesmar et al. 2007, Möller et al 2008).

### 2.3.2 Verhältnisse stabiler Isotope

Genauere Informationen über die Herkunft der Formationsfluide sowie die Geneseprozesse, die bei der Reservoirrevolution stattfanden, geben die Verhältnisse einiger natürlicher stabiler und radiogener Isotope.

Zu den grundlegenden Charakterisierungen gehört die Ermittlung von auf einen Standard bezogenen Verschiebungen der Verhältnisse stabiler Isotope des Wassers ( $\delta D$  und  $\delta^{18}O$ ), des Sulfats ( $\delta^{34}S$  und  $\delta^{18}O$ ), Ammoniaks bzw. Ammoniums ( $\delta^{15}N$ ) und des Verhältnisses radiogener 87 - Strontium zum stabilen 86 - Strontiumisotop ( $^{87}Sr/^{86}Sr$ ) (Tab. 2.3 - 1). Die Isotopenverschiebung ( $\delta R$ ) wird aus dem Verhältnis von schwerem ( $R_s$ ) zum leichten ( $R_l$ ) Isotop der Probe in Bezug auf einen Standard (Tab. 2.3 - 1) berechnet und durch folgende Formel wiedergegeben.

$$\delta R [‰] = \left( \frac{\left(\frac{R_s}{R_l}\right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{R_s}{R_l}\right)_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000$$

**Tabelle 2.3 - 1. Internationale Isotopenstandards (Hoefs 2009)**

Standard	Abkürzung	Isotope
Vienna Standard Mean Ocean Water	V-SMOW	D/H
		$^{18}O/^{16}O$
Vienna Belemnite from the Cretaceous Pee Dee formation, South Carolina	V-PDB	$^{13}C/^{12}C$
Air nitrogen	Air	$^{15}N/^{14}N$
Vienna Canyon Diablo Troilite	V-CDT	$^{34}S/^{32}S$

Mit Hilfe dieser Isotope haben Müller et al. (1976) für Nordostdeutschland und das Thüringer Becken ein Variationsprofil in Abhängigkeit vom geologischen Alter und Chemismus des Reservoirs erstellt, nach dem sich immer noch viele Untersuchungen dieser Art richten.

### 2.3.3 Messergebnisse

Die Messergebnisse der isotopenanalytischen Untersuchung des GrSk-Formationswassers aus Tiefenfluidproben (s. Kap. 3.2), Probe aus der übertägigen Anlage und des oberflächennahen Brunnenwassers sind mit den angewandten Messmethoden in Tab. 2.3 - 2 aufgelistet. Die Interpretation der Messdaten erfolgt in den folgenden Unterkapiteln.

**Tabelle 2.3 - 2. Zusammenfassung ermittelter Isotopenverhältnisse der Wasserproben am Standort GrSk: Tiefenfluidproben GrSk 3500 m und GrSk 4120 m - Tiefenfluidprobenahme entlang der Bohrung GrSk 04, Probenahme Überlage von GrSk 04, oberflächennahes Brunnenwasser am Standort GrSk (Süßwasser).**

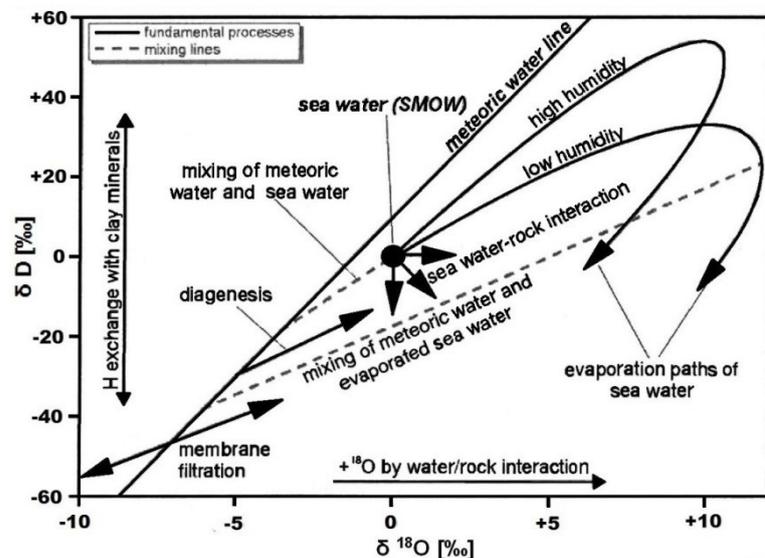
Zeitpunkt der Probenahme			Mai 2013		
Isotope	Einheit ± 1σ	Methode*	Probenbezeichnung / Tiefe		
			GrSk 4120 m	GrSk 3500 m	Brunnenwasser
$\delta^{18}\text{O}$ (H <sub>2</sub> O)	‰ V-SMOW	CRDS	5,59 ± 0,1	5,37 ± 0,1	- 8,98 ± 0,1
$\delta\text{D}$ (H <sub>2</sub> O)	‰ V-SMOW	CRDS	14 ± 1,0	14,7 ± 1,0	- 60,1 ± 1,0
<b>Deuterium-Exzess</b>	‰ V-SMOW	berechnet	- 30,72	- 28,26	11,74
$\delta^{34}\text{S}$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	‰ V-CDT	IRMS	4,6 ± 0,3	3,6 ± 0,3	-
$\delta^{18}\text{O}$ (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	‰ V-SMOW	IRMS	-	14,2 ± 0,6	-
$\delta^{13}\text{C}$ (DIC)	‰ V-PDB	IRMS	- 11,68 ± 0,3	- 12,33 ± 0,3	- 13,76 ± 0,3
<sup>14</sup> C (DIC)	‰-modern	AMS	-	-	66,7 ± 0,5
$\delta^{15}\text{N}$ (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	‰ Air	IRMS	-	-	-
<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	-	TIMS	0,71579 ± 0,00004	0,71585 ± 0,00002	0,71056 ± 0,00002
					11,3 ± 0,3

\* Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS); Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS), gemessen in ‰-modern mit zweifacher Standardabweichung, 100 ‰-modern = 0,226 Bq/g Kohlenstoff; Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS); Cavity-Ringdown Spektrometrie (CRDS); Thermische Ionisationsmassenspektrometrie (TIMS).

### 2.3.3.1 $\delta D$ und $\delta^{18}O$ des Formationswassers als Lösungsmittel

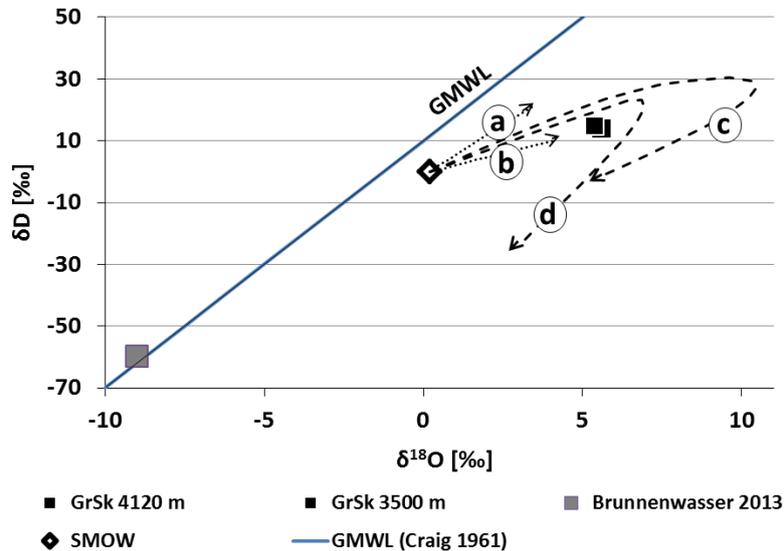
Während der Diagenese des Reservoirs durchläuft das Wasser unterschiedliche physikochemische Vorgänge. Wenn es sich ursprünglich um Meer- oder kontinentale Oberflächenwässer handelt, deren Zufuhr von frischem Wasser unterbrochen wird, dann wird die Isotopenzusammensetzung von  $H_2O$  im Gewässer bei den Verdunstungsvorgängen verändert. Dabei findet die Fraktionierung von Isotopen des Wassers (D und  $^1H$  sowie  $^{18}O$  und  $^{16}O$ ) statt, während die Wassermolekülen mit D und  $^{18}O$  bevorzugt in der Flüssigphase angereichert werden (Pierre 1989, Jouzel 1986). Die resultierenden Isotopenverschiebungen, relativ zu einem Standard (V-SMOW), sind dabei von der Temperatur und Luftfeuchtigkeit der Umgebung abhängig. Beim Erreichen des Sättigungspunktes gelöster Salze, anschließender Ausfällung der Evaporite und später bei Isolierung des Reservoirs, finden die Fluid-Gestein-Wechselwirkungen (WRI) statt, die zur Isotopenfraktionierung zwischen Umgebungsmineralen bzw. deren Komponenten und Wasser führen (Faure 1986, Giggenbach 1992). Membranfiltration an Tonmineralen sowie Mischungs- und Wiederauflösungsprozesse (Laugung) spielen ebenfalls eine große Rolle bei der Genese des Wassers. Von Naumann (2000) wurden diese Prozesse zusammengefasst im Bild 2.3 - 5 dargestellt.

**Bild 2.3 - 5.** Prinzipskizze der möglichen Entwicklungspfade von  $\delta D$  und  $\delta^{18}O$ , die für unterschiedliche Tiefenwässer in Frage kommen von Naumann (2000).



Die Isotopenverschiebung des Formationswassers in GrSk (Tab. 2.3 - 2) wurde zusammen mit den Werten des Brunnenwassers aus dem oberflächennahen 64 m tiefen Süßwasseraquifer vom Standort GrSk im Bild 2.3 - 6 dargestellt. Diese Auftragung enthält auch die GMWL (global meteoric water line nach Craig (1961)), die den globalen meteorischen Kreislauf des Wassers widerspiegelt, sowie vier Fraktionierungspfade des Meerwassers bei unterschiedlichen Evaporationsraten und klimatischen Bedingungen nach Holser (1979) und Knauth & Beeunas (1986). Werte des Brunnenwassers vom Standort

Groß Schönebeck liegen auf der GMWL und zeigen für einen oberflächennahen Aquifer des Landes Brandenburg eine typische Isotopenzusammensetzung (Naumann 2000). Die Brunnenwasser-Vergleichsprobe wurde genommen, um die eventuellen Restkontaminationen des Fluids mit Bohrspülung bzw. Stimulationsfluid, das auf der Basis von Brunnenwasser gemischt wurde, quantitativ berücksichtigen zu können.



**Bild 2.3 - 6.**  $\delta\text{D}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  von Tiefenfluidproben GrSk - 3500 m, GrSk - 4120 m und Brunnenwasser vom Standort GrSk (Tab. 2.3 - 2); Blaue Linie: global meteoric water line (GMWL von Craig 1961); Schwarze gestrichelten Pfeile sind Näherungen für Veränderungen des Meerwassers während der Diagenese: (a) entspricht der Anfangsverdunstung bei humiden und (b) bei ariden Klimabedingungen (Knauth & Beeunas 1986) ausgehend von Standard Mean Ocean Water (V-SMOW - schwarze Raute), Abschätzungen für Porenwässer mariner Evaporite bei unterschiedlichen Verdunstungsraten: (c) von Holser 1979 und (d) von Pierre et al. 1984.

Eine mögliche Kontamination wurde jedoch anhand der Konzentration von konservativen Tracern  $\text{Br}^-$  ausgeschlossen, da der Bromidgehalt in den untersuchten Tiefenfluidproben fast identisch mit der Konzentration des Originalfluids vom Januar 2001 ist (Regensburg et al. 2010). Außerdem wurde im Tiefenfluid kein  $^{14}\text{C}$  in DIC (dissolved inorganic carbon) nachgewiesen (Tab. 2.3 - 2), was ein zusätzlicher Beleg für eine unbeeinflusste Probe ist. Das ca. 260 Ma alte Reservoir kann keinen autochthonen Kohlenstoff  $^{14}\text{C}$  mehr enthalten, da bei der Halbwertszeit von 5730 Jahren die Datierungsgrenze nach der  $^{14}\text{C}$ -Methode maximal 50 000 Jahre erfasst (Clark & Fritz 1997). Das Brunnenwasser hat einen hohen  $^{14}\text{C}$  (DIC) = 66,7 % und lässt sich dadurch als Kontaminante im Formationswasser näherungsweise quantifizieren. Tritium ( $^3\text{H}$  o. T) kann als anthropogener oder kosmogener Tracer für den Nachweis von Brunnenwasser auch nicht genutzt werden, da in lithiumreichen Gesteinen (s. Kap. 2.3.1), beim

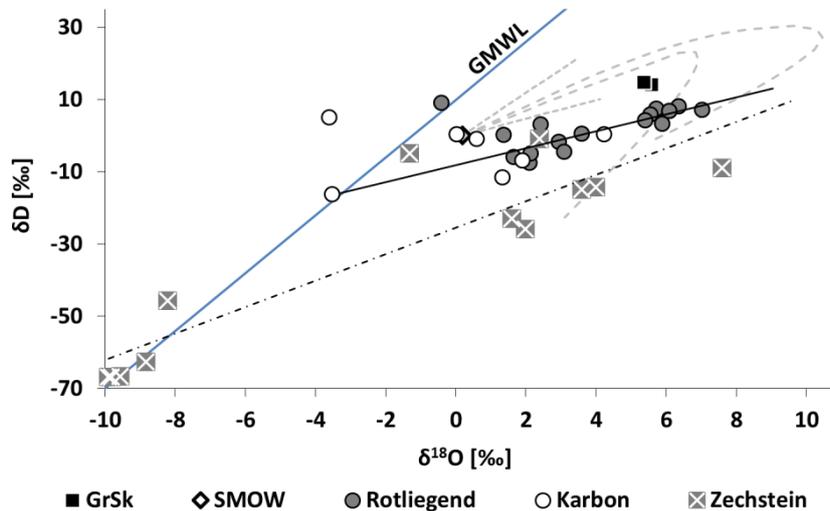
neutroneninduzierten radioaktiven Alpha-Zerfall aus  ${}^6\text{Li}$  geogener T generiert wird [ ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ ] (Clark & Fritz 1997).

Das Formationsfluid von Groß Schönebeck weist Wasser auf, dass mit den beiden schweren Isotopen (D und  ${}^{18}\text{O}$ ) stark angereichert ist. Die Werte fallen in den Bereich der Isotopenverhältnisse, die typisch für Isotopenfraktionierung bei Meerwasserverdunstung sind (Bild 2.3 - 6). Hier beschreiben die Evaporationskurven (a - d) für unterschiedliche klimatische Bedingungen zuerst die Anreicherung des Meerwassers mit schwereren Isotopen, die durch Salzgehalterhöhung begünstigt wird (Bourg 2001). Anschließend, wenn der Sättigungspunkt gelöster Salze (z. B. Karbonate und Sulfat) erreicht ist sowie bei der WRI danach, das D und  ${}^{18}\text{O}$  werden bevorzugt durch leichtere Isotope in der Salzkristallstruktur ausgetauscht bzw. als Kristallwasser eingebaut, wodurch es wieder zur Verarmung des Wassers an schwereren Isotopen kommt (Clayton 1966, Pierre 1989).

Auch andere Reservoirs im Rotliegend des NGB (Müller & Nebel 1976, Lüders et al. 2010) weisen an D und  ${}^{18}\text{O}$  angereichertes Wasser auf, das im gleichen Bereich der Meerwasserverdunstung liegt (Bild 2.3 - 7). Alle diese Wässer zeigen einen gemeinsamen Trend, deren Schnittpunkt mit der GMWL bei rund  $\delta\text{D} = -15\text{‰}$  und  $\delta^{18}\text{O} = -3\text{‰}$  liegt. Wie bereits von Lüders et al. (2010) festgestellt wurde, entspricht dieser Schnittpunktwert den Untersuchungen von Platt (1994), welche das Porenwasser aus dem frühen Rotliegend als meteorisch klassifizieren. Die ermittelten Werte dieser Arbeit liegen bei  $\delta^{18}\text{O} = -5$  bis  $-2\text{‰}$  (Platt 1994). Im gleichen Trend liegt auch das Wasser von GrSk. Die Ausnahme bilden hier nur die Werte der Probe von NE-Mecklenburg Rügen H von Müller & Nebel (1976). Diese Probe ( $\delta^{18}\text{O} = -0,4\text{‰}$  und  $\delta\text{D} = 9\text{‰}$ ) liegt oberhalb der GMWL und weist daraufhin, dass das Wasser durch die Membranfiltration an Tonmineralen fraktioniert wurde (Naumann 2000).

Zum Vergleich wurden auch die Isotopenverschiebungen des Karbons von Müller & Nebel (1976) und Lüders et al. (2010) sowie die Werte des Zechsteins (Oberperm) von Müller & Nebel (1976), Tesmar et al. (2007) und Möller et al. (2008) dargestellt. Im Vergleich zum Karbon, das ähnliche Isotopenverhältnisse wie das Rotliegend in den Fluiden aufweist, zeigen die Zechsteinwässer eine eindeutige Mischungslinie mit meteorischem Wasser, die bereits von Tesmar und Möller nachgewiesen wurde. Außerdem ist die Mischungslinie entlang der  $\delta\text{D}$ -Achse verschoben und verläuft über den Bereich für Porenwässer des Dolomits und Halits (Pierre 1989, Knauth & Beeunas 1986). Auch hier liegen einzelne Werte oberhalb der GMWL, was ähnliche Gründe haben kann wie bei der Probe NE-Mecklenburg Rügen H.

Anhand dieses Vergleichs wird ersichtlich, dass Rotliegend und Zechsteinfluide zwei unterschiedliche Genese- bzw. Mischungspfade mit meteorischen Wässern aufweisen. Viel plausibler scheint beim vorhandenen Datensatz die Mischung der Rotliegend- und Karbonwässer, was auch für die Herkunft der Fluide in GrSk gilt.



**Bild 2.3 - 7.** Vergleich der Isotopenverschiebungen (bezogen auf V-SMOW) des Wassers der Tiefenfluide vom Standort Groß Schönebeck im Vergleich mit Daten von Müller & Nebel 1976, Lüders et al. 2010, Tesmar et al. 2007 und Möller et al. 2008. — Genesepfad des Rotliegend; - - - Mischungspfad von Zechstein.

Auch aus erdgeschichtlichen und stratigraphischen Aspekten kann es sich hier nicht um reliktes Meerwasser handeln (s. Kap. 1.3.1). Einerseits war das Perm-Becken im frühen Perm nach der Absenkung von Seen und Flussläufen gefüllt, die sich unter ariden Bedingungen zu Wüstenseen entwickelten. Das bestätigen auch die Untersuchungen der Beckensedimente von Platt (1994). Andererseits ist der wasserführende Bereich des Unterperms von einer Schicht geringer Permeabilität aus Tonmineralen isoliert (Tesmer et al. 2007). Außerdem konnte das Wasser des Rotliegend, aufgrund starker Anreicherung an schweren Isotopen, nicht den Filtrationsvorgängen durch Tonminerale unterworfen worden sein (Coplen & Hanshaw 1973).

Die Anreicherung der Wässer im Rotliegend mit D und <sup>18</sup>O hat mehrere Gründe. Einer davon ist die Anreicherung der Süßwasserseen mit Wässern aus schweren Isotopen bei geringer Zufuhr von meteorischem Wasser. Dieser Vorgang wird durch klimatische Faktoren wie Luftfeuchte und Temperatur sowie geologische Eigenschaften wie Tiefe, Grundwasserquellen usw. kontrolliert (Gonfiantini 1986). Beispiele dafür sind der Tanganyika- und der Malawisee, deren aktuelle Isotopenverhältnisse rechts oberhalb der V-SMOW liegen (Craig 1975, Gonfiantini 1973). Während der Austrocknung des Sees erfolgt die Aufkonzentrierung gelöster Salze, die eine Anreicherung von schweren Wasserisotopen weiter begünstigt bis zu dem Moment, wenn der Sättigungspunkt gelöster Salze erreicht ist und die Ausfällung beginnt (Clayton 1966, Pierre 1989). Eine zusätzliche Anreicherung mit D und <sup>18</sup>O erfolgt in den Porenwässern des vom Wasser freigelegten Gewässerbodens

(Pierre 1989). In Sedimentablagerungen gespeichertes Wasser wird in einem austrocknenden See eingeschlossen und den WRI unterzogen. Dabei werden die schweren Isotope der Sedimentminerale und Gesteine gegen die leichten des Wassers getauscht (Kharaka & Carothers 1986). Das gilt für die Tonminerale wie Illit, Kaolinit und Chlorit sowie unterschiedliche Feldspäte, die auch in Reservoirsedimenten von GrSk enthalten sind (Holl 2001, Regenspurg et al. 2015 b).

### **2.3.3.2 $\delta^{34}\text{S}$ und $\delta^{18}\text{O}$ des Sulfats, $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$**

Die Isotopenverschiebungen  $\delta^{34}\text{S}$  (bezogen auf V-CDT) im gelösten Sulfat des GrSk-Tiefenfluids, das entlang der Produktionsbohrung beprobt wurde, beträgt 4,6 ‰ in 4120 m Tiefe und 3,6 ‰ in 3500 m (s. Tab. 2.3 - 2). Die geringe Veränderung des Messwerts mit abnehmender Probenahmetiefe kann durch Isotopenfraktionierung während der temperatur- und druckbedingten Ausfällung von Strontiumreichem Baryt ( $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SO}_4$ ) erklärt werden (Pierre 1989, Banks et al. 2014). Mit diesen relativ geringen Werten liegt das Fluid nach Platt (1991) im Bereich der Wässer meteorischen Ursprungs (4 ~ 7 ‰). Reliktes Meerwasser, sowie die dazugehörigen sulfathaltigen Evaporite des oberen Perms weisen dagegen viel höhere  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von 9 - 12 ‰ auf (Nielsen & Ricke 1964, Legler & Schneider 2008). Die Zumischung von Zechsteinwässern oder der Einfluss mariner Ingressionen im mittleren Perm kann beim GrSk-Fluid auch ausgeschlossen oder als sehr gering angesehen werden. Entsprechend dem Modell von Platt (1994) haben die Evaporite bereits bei < 5 % Meerwasser die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte > 6 ‰. Es ist viel wahrscheinlicher, dass  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}} \approx 4,1$  ‰ des Sulfates im GrSk-Fluid stark von der WRI mit Vulkanitgestein geprägt wurde (Lüders et al. 2005). Die Abwesenheit von Sulfiden im Reservoirgestein und Schwefelwasserstoffs in der Gasphase des Fluids sowie die geringen  $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$  des Sulfats weisen darauf hin, dass keine nachweisbare Reduktion der Sulfate durch bakterielle Aktivität stattfand.

Das Isotopenverhältnis  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOV}}$  des Sulfats beträgt 14,2 ‰ in 4120 m Tiefe (s. Tab. 2.3 - 2). Das ist ein relativ hoher Wert und weist auf die Fraktionierung des Isotops während der Verdunstung mit bevorzugter Anreicherung an  $^{18}\text{O}$  in den Sulfatausfällungen hin (Pierre 1989). Beim Vergleich mit Isotopenverschiebungen von Schwefel nach Wolfgramm (2002), fallen die Sulfate im GrSk-Fluid unter die frühdiagenetischen Anhydrite (Mineralbildung bei Temperaturen unter 50 °C) und entsprechend seiner Klassifizierung liegen sie im östlichen Beckenbereich vergesellschaftet mit Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) und Fluorit ( $\text{CaF}_2$ ).

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) bzw. des Karbonats weisen mit - 12,3 ‰ und - 11,7 ‰ V-PDB (s. Tab. 2.3 - 2) eine starke Verarmung an schwererem Isotop auf und stimmen mit den  $\text{CO}_2$ -Isotopenverschiebungen der Gasphase in

Tiefenfluidproben vom März 2013 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -13,1\text{‰}$ ) sehr gut überein (s. Kap. 2.4.2.2). Diese  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind eher untypisch für Sedimente des Rotliegend mit -3 bis -5‰ V-PDB (Platt 1994), die den limnischen Kalken (Binnensee-Ablagerungen) entsprechen (Keith & Weber 1964). Die Werte des Oberperms (Zechstein) sind höher und haben meistens für marine Bikarbonate typische Werte von 7 bis 8‰ (Wolfgramm 2002). Als die wahrscheinlichste Quelle für leichten Kohlenstoff in Karbonaten kann nach Sullivan (1990) und Fischer (2006) im Oberkarbon abgelagerte organische Material sein, die während der thermogenen Reifung decarboxyliert wurde (s. Kap. 2.4.2.2).

Die Isotopenverhältnisse von Strontium  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in den beiden Tiefenfluidproben betragen rund 0,7158 (s. Tab. 2.3 - 2). Wie bereits im Kap. 2.3.1 erwähnt, kann zu der Anreicherung von Sr im Fluid die WRI mit Feldspäten der Vulkanite oder Laugung von Sulfat- oder Kalkablagerungen der Rotliegend-Sabcha führen. Diese Werte stimmen sehr gut mit  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  der Reservoirgesteine in GrSk mit 0,715 bis 0,730 überein (Regenspurg et al. 2015 b). Auch in den Untersuchungen von Platt (1994) die Ablagerungen des Anhydrits und Kalzits weisen vergleichsweise niedrige  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte im Rotliegend mit rund 0,7100 und im Zechstein bei 0,7070 auf. Somit kann der Zechstein als Strontiumquelle eher ausgeschlossen werden. Viel wahrscheinlicher sind hier die Feldspäte bzw. deren Umwandlungsprodukte wie Illit (Zwingmann et al. 1999), die in Abhängigkeit vom  $^{87}\text{Rb}$ -Gehalt wesentlich höhere Werte (mit bis zu  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 12$  (Biotit); Schleicher et al. 1983) erreichen können. Das Oberkarbon mit geringeren Verhältnissen kann als Quelle, wie es von Sullivan (1990) vorgeschlagen wird, ebenfalls ausgeschlossen werden.

### 2.3.3.3 $\delta^{15}\text{N}$ des Ammoniums

Zur Hauptquelle für anorganischen Stickstoff im NGB wird das im Schiefergestein des Karbons abgelagerte organische Material gezählt (s. Kap. 2.4.2.1). Während thermogener Reifung des organischen Materials wird der Stickstoff als Ammonium mit der Migrationsfront des Fluids transportiert und dabei in Schichtsilikaten des Karbons bzw. Rotliegend (Illit, Muskovit, Feldspat usw.) an Stelle von Kalium im Laufe der Diagenese fixiert (Mingram & Bräuer 2001).

Die Isotopenverschiebungen des Stickstoffs (bezogen auf Air; s. Kap. 2.3.2) im fluidgelösten Ammonium wurden nur in einer Fluidprobe bestimmt, die am Bohrlochkopf der Förderbohrung genommen wurde. Die Gesamtkonzentration von  $\text{NH}_4^+$  liegt bei rund  $11\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  mit  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 11,3 \pm 0,3\text{‰}$  (s. Tab. 2.3 - 2). Verglichen mit den Ergebnissen von Lüders et al. (2010), fällt das GrSk-Fluid in den gleichen Konzentrationsbereich, in dem auch die Rotliegendwässer der Altmark mit  $9 - 26\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  liegen. Wässer des Oberkarbons

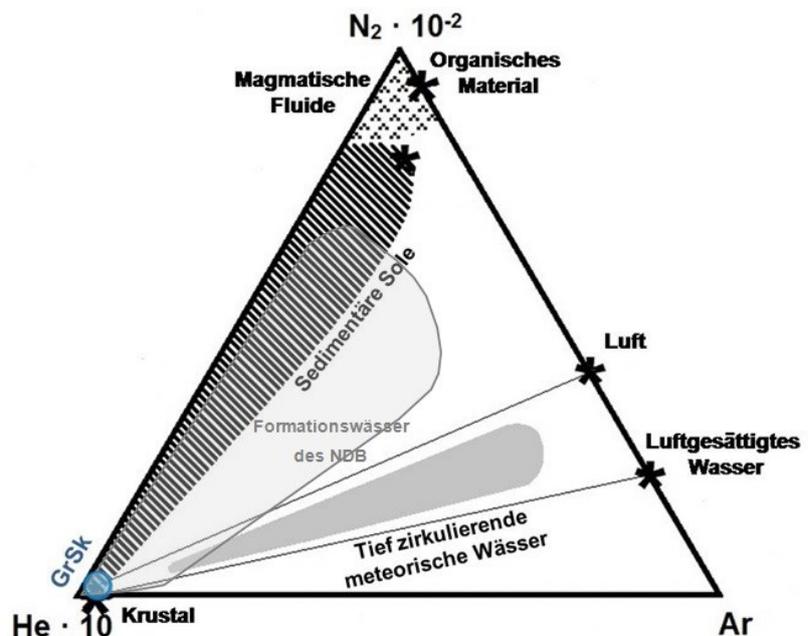
(Husum - Schneeren) weisen dagegen mit  $34 - 128 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  höhere Ammoniumkonzentrationen auf.  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte ergeben dabei aber keine Korrelation mit der dazugehörigen stratigraphischen Abfolge und streuen im Bereich des Permokarbons ziemlich stark zwischen 2 und 15,6 ‰. Der  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Ammoniums in GrSk weist eine Anreicherung mit schwerem Isotop auf, was als Hinweis für eine dauerhafte WRI des Fluids mit ammoniumhaltigen Sandsteinen bedeuten kann (Mingram et al. 2005).

## 2.4 Formationsgas - Ergebnisse und Interpretationen

### 2.4.1 Einleitung

Zahlreiche Untersuchungen im Gasexplorationsgebiet des NGB zeigen, dass die meisten Lagerstätten im Rotliegend sich durch einen hohen Anteil an Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) auszeichnen (Müller et al. 1973, Gerling et al. 1997, Lüders et al. 2005 usw.). Dabei handelt es sich allgemein um Gasgemische organischer Herkunft mit Kohlenwasserstoffen (KW) und Stickstoff als Hauptkomponenten, die vom fossilen organischen Material unterschiedlicher Reife abstammen (Müller 1990, Gerling et al. 1999, Mingram et al. 2005, usw.). Auch das GrSk-Formationsgas enthält rund 87 Vol.-%  $\text{N}_2$  und rund 12 Vol.-%  $\text{CH}_4$  (s. Kap. 3.2.2.2). Im geringeren Anteil vorhandenes He ( $\sim 0,4 \text{ Vol.-%}$ ) und Ar ( $\sim 0,05 \text{ Vol.-%}$ ) belegen im Bild 2.4 - 1 zusammen mit  $\text{N}_2$  die meteorische Herkunft tiefzirkulierender Fluide mit einer ausgeprägten krustalen Signatur (Norman & Musgrave 1994, Naumann 2000).

**Bild 2.4 - 1.**  $\text{N}_2$ -Ar-He-Dreieck nach Norman & Musgrave (1994) zur Klassifizierung sedimentärer Sole. Der hellgraue Bereich entspricht der Verteilung von Formationswässern von Norddeutschland nach Naumann (2000). Mit hellblau ist der Bereich der GrSk-Fluids markiert.



Wie andere Formationswässer des NGB (Naumann 2000), ist auch das GrSk-Fluid durch einen verhältnismäßig hohen Anteil an Helium gekennzeichnet und kann den Gasen krustaler Herkunft zugeordnet werden (Bild 2.4 - 1). Das belegen auch die Untersuchungen

der Edelgase von *Wiersberg et al. (2004)* in GrSk 03. Dabei geht aber die Information über die Herkunft großer Mengen Stickstoff und von Methan verloren.

In den folgenden Kapiteln wird die Zugehörigkeit des Stickstoffs und der Kohlenwasserstoffgase zu Rotliegend-Gasen organischer Herkunft geklärt. Die Auswertung der Isotopenzusammensetzung der restlichen Gaskomponenten soll auch die bereits bestehende Zuordnung von *Wiersberg et al. (2004)* ergänzen. Dabei gewonnene Informationen sollen zur Klärung möglicher Folgen für den geothermischen Kreislauf bei Nutzung des GrSk-Fluids beitragen.

### 2.4.2 Messergebnisse

Für die isopenanalytische Untersuchung von GrSk-Formationsgas wurden Tiefenfluidproben aus dem Reservoirbereich verwendet (s. Kap. 3.2). Die Interpretation der Messdaten erfolgt in den folgenden Unterkapiteln.

**Tabelle 2.4 - 1. Isotopenverhältnisse der Gase im untersuchten Formationsfluid aus Tiefenfluidproben; GrSk 4120 m - Probenahme nach fünfmonatiger Betriebsruhe im Mai 2013, GrSk 4200 m und GrSk 4240 m - Probenahme während des Lifftests im Januar 2014.**

Isotope	Einheit ± 1σ	Methode*	Mai 2013		Januar 2014	
			Probenbezeichnung / Teufe		Probenbezeichnung / Teufe	
			GrSk 4120 m	GrSk 4200 m	GrSk 4200 m	GrSk 4240 m
$\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2)$	‰ Air	IRMS	1,5 ± 0,3	0,3 ± 0,3	0,2 ± 0,3	
$\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$	‰ V-PDB	IRMS	- 13,1 ± 0,3	- 19,5 ± 0,3	- 20,2 ± 0,3	
$\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$	‰ V-PDB	IRMS	- 21,2 ± 1,5	- 16,8 ± 1,5	- 16,5 ± 1,5	
$\delta\text{D}(\text{CH}_4)$	‰ V-SMOW	IRMS	- 204 ± 10	- 154 ± 10	- 156 ± 10	
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_6)$	‰ V-PDB	IRMS	- 26,4 ± 0,5	- 19,1 ± 0,5	- 18 ± 0,5	
$\delta\text{D}(\text{C}_2\text{H}_6)$	‰ V-SMOW	IRMS	- 97 ± 5	-	-	
$\delta^{13}\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$	‰ V-PDB	IRMS	- 24 ± 0,5	- 28,8 ± 0,5	- 30,2 ± 0,5	
$\delta\text{D}(\text{C}_3\text{H}_8)$	‰ V-SMOW	IRMS	- 110 ± 5	-	-	
$\delta^{13}\text{C}(n\text{-C}_4\text{H}_{10})$	‰ V-PDB	IRMS	- 22,5 ± 0,5	- 31,4 ± 0,5	- 28,5 ± 0,5	
$\delta\text{D}(n\text{-C}_4\text{H}_{10})$	‰ V-SMOW	IRMS	- 85 ± 5	-	-	
$\delta^{13}\text{C}(i\text{-C}_4\text{H}_{10})$	‰ V-PDB	IRMS	- 27,5 ± 0,5	- 29,2 ± 0,5	- 27,2 ± 0,5	
$\delta\text{D}(i\text{-C}_4\text{H}_{10})$	‰ V-SMOW	IRMS	- 93 ± 5	-	-	
$\delta\text{D}(\text{H}_2)$	‰ V-SMOW	IRMS	- 277 ± 15	-	-	
$^3\text{He}/^4\text{He}$			$9,0 \cdot 10^{-8} \pm 3,6 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-8} \pm 6 \cdot 10^{-9}$	$2,8 \cdot 10^{-8} \pm 7 \cdot 10^{-9}$	
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$			9,896 ± 0,003	9,67 ± 0,31	9,64 ± 0,24	
$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$			-	0,0512 ± 0,0040	0,0387 ± 0,0021	
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$			322,1 ± 1,56	1970 ± 26	1158 ± 13	
$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$			-	0,1877 ± 0,0036	0,1878 ± 0,0016	

\* Isotopenverhältnis - Massenspektrometrie (IRMS).

### 2.4.2.1 $\delta^{15}\text{N}$ des Stickstoffs

Die Isotopenverschiebung ( $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ ) des im Formationsfluid der Förderbohrung gelösten Stickstoffs beträgt im thermodynamischen Gleichgewicht (in der Produktionspause) 1,5 ‰, in 4120 m Tiefe (Tab 2.4 - 1). Im Fluid, das während der Fluidförderung (Lifttest) oberhalb des oberen Zuflusshorizonts (Produktionsfrack in 4200 m Tiefe) beprobt wurde, beträgt  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 0,3$  ‰ und unterhalb des oberen Fracks (in 4240 m)  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}} = 0,2$  ‰ (Tab. 2.4 - 1). Die Isotopenzusammensetzung von  $\text{N}_2$  aus unterschiedlichen Zuflusshorizonten vom Januar 2014 ist im Rahmen des analytischen Fehlers in beiden Proben gleich.

Beim Vergleich der Werte von drei untersuchten Proben in Abhängigkeit von der Probenahmetiefe, ergibt sich eine geringere Anreicherung des gelösten Stickstoffs mit schwerem Isotop ( $^{15}\text{N}$ ) mit abnehmender Tiefe. Dieser Effekt kann durch kinetisch bedingte Isotopenfraktionierung hervorgerufen sein, die durch Druckverringerng entlang der Bohrung erzeugt wird (Hoefs 2009, White 2014). Ein zusätzlicher Unterschied zwischen den zwei Tiefenfluidprobenahmen ist, dass das Fluid in der Produktionspause im (Mai 2013) sich lange (ca. 5 Monate) im thermodynamischen Gleichgewicht befand, so dass eine neue, von der nachträglichen Entgasung aus dem Reservoir beeinflusste Isotopenverteilung zwischen Gas- und Flüssigphase „stationär“ eingestellt werden konnte. Die Proben vom Januar 2014 enthielten dagegen „frisches“ Fluid aus dem Reservoir.

Mantelentgasung als mögliche Quelle für  $\text{N}_2$  in GrSk kann aufgrund niedriger  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  (- 1 bis - 11 ‰) und geologischer Eigenschaften des Beckens nicht in Frage kommen (Zimmer 1993, Hoefs 2009). Das  $\text{N}_2/\text{Ar}$ -Verhältnis im GrSk-Formationsgas beträgt  $\sim 1740$ . Dieser Wert überschreitet bei weitem das Verhältnis von Luft ( $\sim 80$ ), von luftgesättigtem Meerwasser ( $\sim 38$ ) und von Gasen magmatischer Herkunft ( $\sim 800$ ) (Zimmer 1993, Chandrasekharam & Bundschuh 2002). Somit kann fossile Luft und Mantelentgasung als mögliche Quellen für  $\text{N}_2$  ausgeschlossen werden. Auch die geologischen und erdgeschichtlichen Aspekte sprechen gegen diese Herkunftsmöglichkeiten (s. Kap. 1.3.1). Das  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$  der Luft mit  $\sim 0$  ‰ ist zwar vergleichbar mit GrSk-Werten (Hoefs 2009), jedoch nicht vereinbar mit hohen  $\text{N}_2/\text{Ar} \approx 1740$  in GrSk.

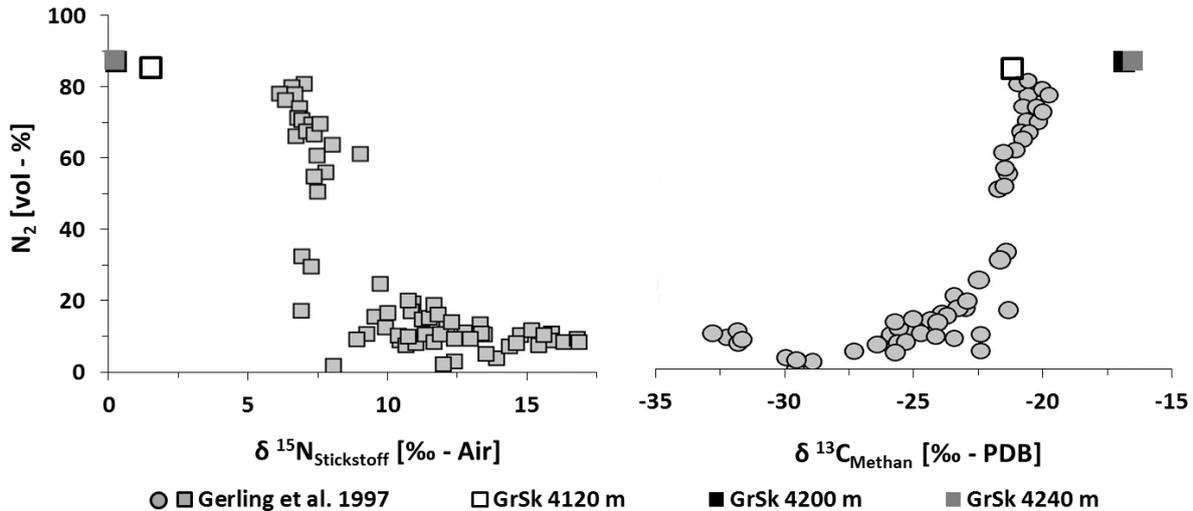
Als Erklärung für die Genese stickstoffreicher Formationsgase des Unteren Perms, das sehr wenig autochthones organisches Material besitzt, wird eine Beziehung zu den tiefversenkten Gebieten im Beckenzentrum mit hochreifen Westfal-Kohlenflözen im Oberkarbon angenommen. Das organische Material dort setzt in der mittleren und späteren Phase der Inkohlung und Nachinkohlung mehr Stickstoff frei als im frühen Stadium (Gerling et al. 1997). Bakteriell und später überwiegend thermisch initiierte Reifungsprozesse führen zur Abspaltung des Stickstoffs als  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  oder als niedermolekulare Amine, deren

Isotopenzusammensetzung an erster Stelle von der Maturität (Reife) und der damit verbundenen  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung im Ausgangsmaterial abhängt (Mingram et al. 2005). Dabei ist die direkte Abspaltung des Stickstoffgases aus den Kohlen unterschiedlicher Reife erst ab  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  und aus den überreifen Schiefen nur ab ca.  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  möglich, wie Pyrolyseexperimente zeigen (Gerling et al. 1997, Krooss et al. 2006, Li et al. 2009).

Der Transfer von Stickstoff in das Rotliegend, der in der Silikatmatrix des Karbons als  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  integriert ist, kann thermogen (ab  $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hervorgerufen werden und durch die WRI mit Formationsfluiden und anschließender Migration entlang der Lineamente und Störungszonen erfolgen (Everlien & Hoffmann 1991, Mingram et al. 2003, 2005). Als Migrationsbarriere zu oberen Schichten dienen die Salzablagerungen geringer Permeabilität in der Staßfurt-Folge (Müller et al. 1973). So wird Ammonium im Rotliegend angereichert, wobei es teilweise durch die WRI in die Silikatmatrix der Umgebungsgesteine (z. B. Tonminerale) erneut eingebaut wird (Mingram et al. 2003, 2005). Ausgelöst durch fortgesetzte diagenetische Umwandlung des Reservoirgesteins, thermalen Einfluss, Geochromatographie bzw. Resorptionsprozesse und Ionenaustausch gegen  $\text{K}^+$  bei WRI erfolgt eine bevorzugte Anreicherung des  $^{15}\text{N}$  im Gestein und des  $^{14}\text{N}$  im Fluid entlang der Migrationsfront des Fluids (Gerling et al. 1997, Mingram et al. 2005).

Für die Umwandlung von  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  in  $\text{N}_2$  gibt es unterschiedliche theoretische Annahmen. Die Oxidation von Ammonium kann in Abhängigkeit von Redoxeigenschaften des Fluids und *p-T*-Bedingungen im Reservoir durch sauerstoff- und schwefelhaltige organische Moleküle (z. B. Carbonsäuren, Sulfonsäuren) oder mit Hämatit im eisenreichen Rotliegend erfolgen (Müller et al. 1973, Getz 1980). Auch homolytische Disproportionierung von Ammoniak zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  kann dafür verantwortlich sein (Gerling et al. 1997, Li et al. 2009). In frühen Stadien der Reservoirstehung konnte die anaerobe nitratabhängige Methanoxidation zu Ammonium- und Stickstoffbildung durch Mikroorganismen beigetragen haben (Norði & Thamdrup 2014).

Andere Untersuchungen der Gase des NDB ergeben für das Rotliegend die  $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von 5 bis 20 ‰ und für das Oberkarbon - 4 bis 15 ‰ (Müller et al. 1973, Gerling et al. 1997 und 1999). Die  $\text{N}_2$ -Isotopenzusammensetzung von GrSk liegt zwischen den beiden Bereichen. Außerdem zeigen die GrSk-Werte einen ähnlichen Trend der Beziehung zwischen  $\text{N}_2$ -Gehalt und Isotopenverschiebungen  $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{13}\text{C}$ , in der von Gerling et al. (1997) aufgestellten Beziehung zwischen gelösten Formationsgasen des Rotliegend (Bild 2.4 - 2).



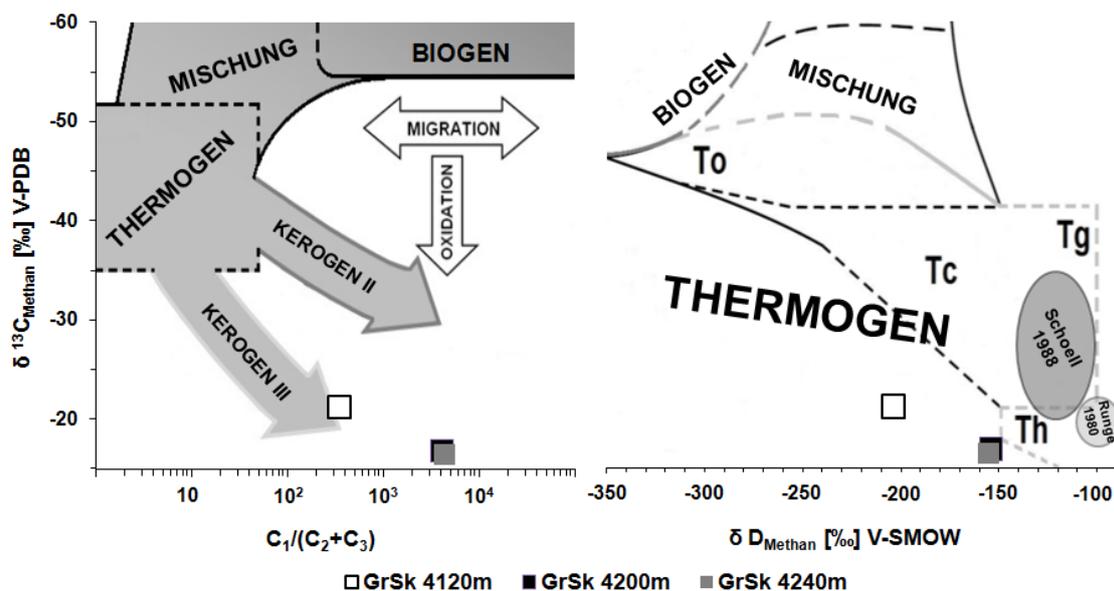
**Bild 2.4 - 2.** Beziehung zwischen dem Stickstoffgehalt in Fluiden des Rotliegend zu  $\delta^{15}\text{N}_{\text{Stickstoff}}$  (links) und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Methan}}$  (rechts) nach Gerling et al. (1997) beim Vergleich mit Ergebnissen von GrSk.

Der hohe N<sub>2</sub>-Gehalt im Rotliegend wird von einer Anreicherung des Stickstoffs mit <sup>14</sup>N und Methan mit <sup>13</sup>C begleitet (Bild 2.4 - 2). Während die Anreicherung mit leichtem Isotop bei steigendem N<sub>2</sub>-Gehalt durch die migrationsbedingte Fraktionierung des NH<sub>4</sub><sup>+</sup> im Umgebungsgestein erklärt werden kann (Mingram et al. 2003, 2005), ist bei Methan ein umgekehrter Effekt zu beobachten. Der Grund dafür kann einerseits, wie Pyrolyseexperimente zeigen, der Inkohlungsgrad organischen Vorläufermaterials sein, dessen Anstieg zur höheren Freisetzung des Stickstoffs führt (Schoell 1984). Andererseits erfolgt eine Fraktionierung bei Lösungsprozessen des Gases im Formationsfluid und kinetisch bedingter Anreicherung von D- und <sup>13</sup>C-haltigen Methanmolekülen in der Flüssigphase (Fuex 1980, Krooss et al. 1991).

#### 2.4.2.2 δD und δ<sup>13</sup>C gasförmiger Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxids

Gasförmige Kohlenwasserstoffe des Rotliegend im NGB haben die gleiche Herkunft wie das Stickstoffgas, d. h. sie stammen überwiegend von den darunter liegenden, organikreichen Ablagerungen des Karbons (s. Kap. 2.4.2.1). Die gasförmigen KW sind Produkte thermischer Umwandlung des organischen Materials und ihre Isotopenzusammensetzung ist vom Reifegrad des Vorläufermaterials abhängig (Schoell 1984). Das bedeutet, dass im Laufe des Reifungsprozesses und der Methanfreisetzung eine thermodynamisch bedingte Anreicherung von <sup>13</sup>C im Vorläufermaterial erfolgt. Dementsprechend werden auch später generierte KW-Gase mit schwereren Isotopen angereichert.

Methanreiche Gasspeicher des Rotliegend im Nordwesten Deutschlands weisen nach Schoell (1988) weniger schwere Gase auf, mit  $\delta^{13}\text{C} = -35$  bis  $-20$  ‰ und  $\delta\text{D} = -145$  bis  $-100$  ‰. Im Nordosten des Landes liegt das Methan im Wertebereich von  $\delta^{13}\text{C} = -22,5$  bis  $-18$  ‰ und  $\delta\text{D} = -111$  bis  $-87$  ‰ (Runge 1980). Diese Daten ergeben einen gemeinsamen Trend (Bild 2.4 - 3 rechts), der durch fraktionierungsbedingte Anreicherung von schweren Isotopen in Formationswässern während der Fluidmigration erklärt werden kann (Fuex 1980, Schoell 1988, Krooss et al. 1991). Im Vergleich dazu zeichnet sich das Methangas aus dem GrSk-Reservoir durch eine Anreicherung mit schwereren Isotopen des Kohlenstoffs ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -21,2$  bis  $-16,5$  ‰) und leichterem Wasserstoff ( $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}} = -204$  bis  $-154$  ‰) aus (Tab. 2.4 - 1). Somit liegt das GrSk-Methan im Diagramm links unterhalb von dem oben beschriebenen Trend und passt nicht in die These der Gasmigration. Stattdessen könnte ein anderes Vorläufermaterial oder ein anderer Genesepfad für untersuchtes GrSk-Methan eine Erklärung sein.



**Bild 2.4 - 3.** Beziehung zwischen  $\delta^{13}\text{C}$  des Methans und KW-Index  $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$  (links) sowie  $\delta\text{D}$  des Methans (rechts) nach Whiticar (1999) und Kotarba & Nagao (2014). Im Vergleich zu GrSk-Methan und Ergebnissen aus Schoell (1988) und Runge (1980). Genesepfade: **To** - thermogen, assoziiert mit Öl; **Tc** - thermogen, assoziiert mit Kondensat; **Tg** - thermogen bei hohen Temperaturen (im Gasfenster); **Th** - thermogen bei hohen Temperaturen im  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ -Gleichgewicht (Welhan 1988).

Entsprechend der Klassifizierung von Erdgasen nach Genesepfad unter Verwendung der Isotopenverhältnisse des Methans nach Whiticar (1999) und Kotarba & Nagao (2014), fällt das GrSk-Methan in die Kategorie thermogen gebildeter Gase (Bild 2.4 - 3, rechts), deren Vorläufer thermisch stark beansprucht wurde (Krooss et al. 1995, Welhan 1988). Obwohl solche Werte für abiogenes Methan des MOR (Mid Ocean Ridge) typisch sind, besteht das

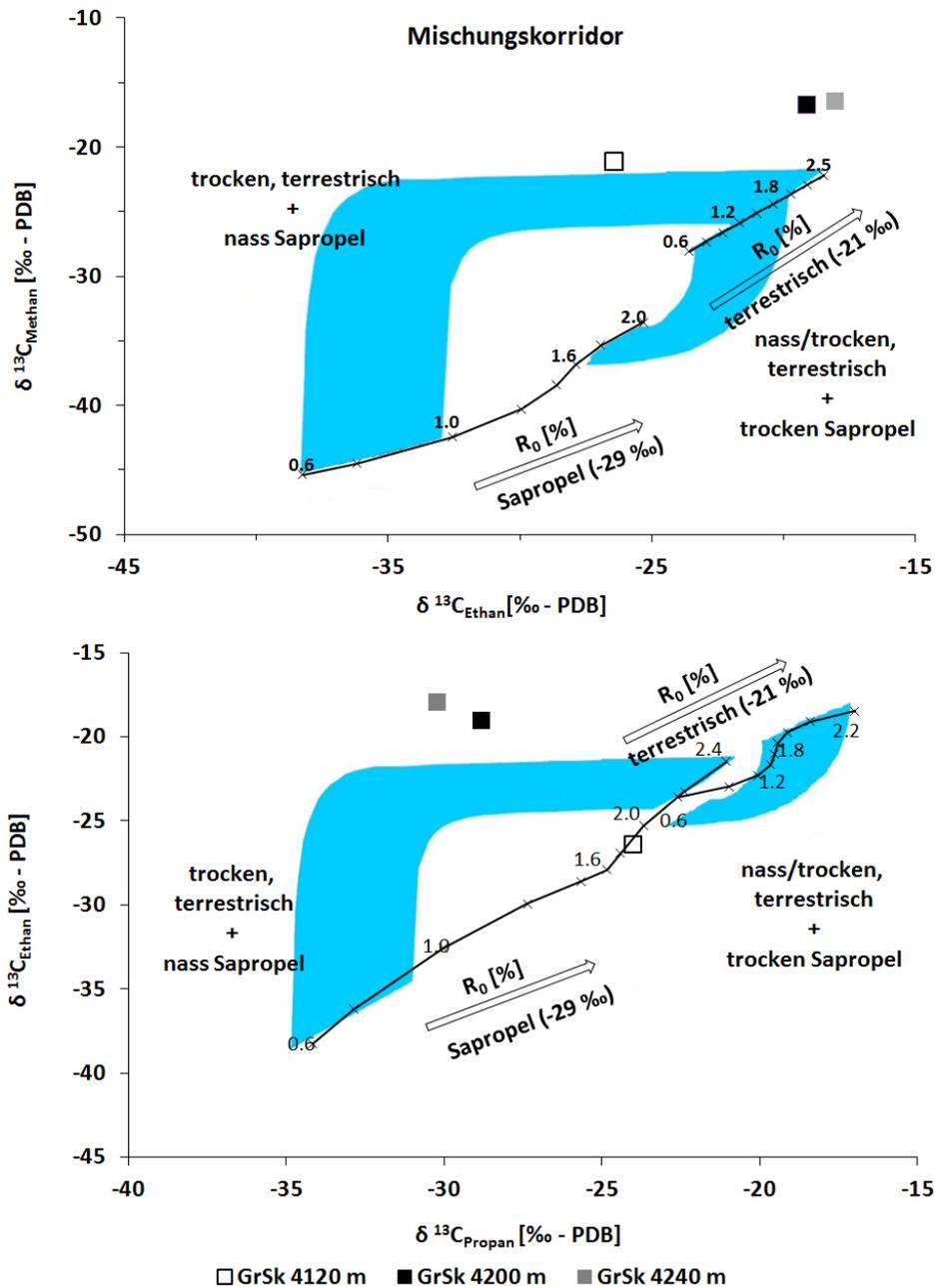
MOR-Methan auch zu einem großen Teil aus Pyrolyseprodukten organischer Ablagerungen im Umgebungsgestein, die die resultierenden Isotopenverhältnisse stark beeinflussen (Welhan 1988). Die erdgeschichtliche und geologische Entwicklung des NGB erlaubt nur die Genese bei thermischer Beanspruchung während der Subsidenz (Beckenabsenkung) und lokal durch Temperatureinfluss während der vulkanischen Aktivität (Kontaktmetamorphose) im Permokarbon (Hoth 1997 a, Wycherley et al. 1999, Lüders et al. 2005). Auch  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im NEGB scheinen einen ähnlichen Genesepfad zu belegen (Runge 1980). Die Methanbildung in NWGB scheint, entsprechend der Auftragung im (Bild 2.4 - 3, rechts), bei geringeren Temperaturen im „Gasfenster“ erfolgt zu sein (Kotarba & Nagao 2014).

Die Isotopenzusammensetzung des Methans der Probe GrSk - 4120 m vom Mai 2013 unterscheidet sich von Ergebnissen der Probenahme im Januar 2014 (Tab 2.4 - 1). Dieser Unterschied wurde wahrscheinlich durch hohe  $\text{H}_2$ -Konzentrationen im Fluid im Mai 2013 hervorgerufen und  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Probe spiegelt nicht die wahren Isotopenverhältnisse wider (s. Kap. 2.4.2.3).

Die Isotopenverhältnisse des Kohlendioxids (Tab 2.4 - 1) vom Januar 2014 sind im Vergleich zu  $\delta^{13}\text{C}$  des Methans nur wenig mit  $^{12}\text{C}$  angereichert ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = -19,5$  bis  $-20,2$  ‰). Dies kann auch als Beleg für die thermogene Entstehung des Methans und Kohlendioxids aus einem gemeinsamen Vorläufermaterial bei hydrothermalen Bedingungen im  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$ -Gleichgewicht betrachtet werden (Th im Bild 2.4 - 3, Wycherley et al. 1999). Fraktionierung und Anreicherung von Kohlendioxid mit  $^{12}\text{C}$  ist möglich in Anwesenheit von Ca, Sr und Mg (Schrug et al. 2013). Dafür spricht auch die Anreicherung des DIC (dissolved inorganic carbon) mit  $\delta^{13}\text{C}$  von  $-12,3$  bis  $-11,7$  ‰ im GrSk-Formationswasser (s. Kap. 2.3.3.2). Anhand der gegebenen Isotopenverhältnisse kann behauptet werden, dass es sich nicht um marine Karbonate oder temperaturbetonte Kontaktmetamorphose derselben ( $\delta^{13}\text{C}$  von  $2$  bis  $-12$  ‰) handelt (Wycherley et al. 1999, Fischer et al. 2006). Auch der Vergleich von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  mit dem  $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ -Konzentrationsverhältnis nach Kotarba & Nagao (2014, Fig. 11 b) weist mit  $10^7$  auf eine thermogene Entstehung des  $\text{CO}_2$  aus einem organischen Vorläufer und eine krustale Herkunft von Helium (s. Kap. 2.4.2.4). Mikrobieller Einfluss und anaerobe Methanoxidation (z. B. durch Eisenoxid vermittelte Sulfatreduktion) zu Beginn der Reservoirentstehung kann hier nicht ausgeschlossen werden (Sivan et al. 2014). Doch es fehlen bei dem GrSk-Reservoir entscheidende Beweise dafür.

Die Beziehung zwischen der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Methan}}$  und dem Kohlenwasserstoffindex ( $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ ) vom GrSk-Gas im Bild 2.4 - 3 (links) ergibt außerdem, dass das Gas weit unter den beiden Bereichen liegt, die einem möglichen Vorläufermaterial für Methan entsprechen. Das wären Kerogen Typ - II (Sapropel bzw. marine Ablagerungen) und/oder Kerogen Typ - III

(terrestrischer bzw. Material höherer Pflanzen), wobei das Kerogen Typ - III ein typischer Vorläufer für Methangas des NGB ist (Whiticar 1990). Eine genauere Klassifizierung des gasgenerierenden Muttergesteins gibt das Modell thermogener Reifung von Berner & Faber (1996) wieder im Bild 2.4 - 4, die die  $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der KW in Abhängigkeit vom Kerogen-Typ und Reifegrad des Vorläufermaterials widerspiegelt.



**Bild 2.4 - 4.** Veränderung von  $\delta^{13}\text{C}$  des Methans und Ethans (oben) sowie des Ethans und Propans (unten) während der thermogenen Reifung ( $R_0$  – Vitrinitreflexion in %); schwarze Kurven: Pyrolyse-Modell von Berner & Faber (1996) für Sapropel (Kerogen Typ - II) und terrestrisches Material (Kerogen Typ - III). In Klammern die  $\delta^{13}\text{C}$ -Ausgangswerte des gasgenerierenden Muttergesteins aus Gerling et al. (1999) für Rotliegend des NGB. Mischungskorridore in Blau.

Natürliche Erdgaslagerstätten sind Speicher, die die migrierenden Gase unterschiedlicher Herkunft akkumulieren. Wenn Gasgemische von reifen terrestrischen und weniger reifen sapropelischen Vorläufern abstammen, dann ordnen sich die Isotopenverhältnisse oben links im Mischungskorridor im Bild 2.4 - 4 ein (Gerling et al. 1999). Beim reifen Sapropel und weniger reifen terrestrischen Muttergestein verteilen sich die Werte unten rechts im Mischungskorridor.

Die Proben GrSk - 4200 m und GrSk - 4240 m (Januar 2014) weisen beim Methan-Ethan-Vergleich (Bild 2.4 - 4, oben) überwiegend auf terrestrische Herkunft mit Abstammung von hochreifen Kohlen mit einer geringen Zumischung der Gase von weniger reifen sapropelischen Ablagerungen hin. Eine ähnliche Zusammensetzung ist in vielen Reservoirs des NGB-Rotliegend zu finden (Gerling et al. 1999). Die Probe GrSk - 4120 m (Mai 2013) scheint durch H<sub>2</sub> beeinflusst zu sein (s. Kap. 2.4.2.3) und zeigt dadurch einen höheren Anteil an sapropelischen Gasen. Der Ethan-Propan-Vergleich weist einen wesentlich höheren Anteil aus dem unreifen Sapropel auf. Die beeinflusste Probe GrSk - 4120 m liegt dabei auf der Genesekurve vom reifen Sapropel und scheint nicht vom terrestrischen Vorläufer beeinflusst zu sein, was für die Rotliegendlagerstätten des NGB unwahrscheinlich ist (Gerling et al. 1999).

Somit kann angenommen werden, dass das Methangas des GrSk-Reservoirs überwiegend von Ablagerungen terrestrischer Herkunft stammt und mit reifen Kohleablagerungen im Oberkarbon des Beckenzentrums in Zusammenhang gebracht werden kann. Die Anreicherung mit schwerem Isotop (<sup>13</sup>C) ist aber nicht nur ein Indikator für die Reife des Vorläufermaterials, der Effekt wird auch durch die Fraktionierung bei Wechselwirkung mit Formationswasser hervorgerufen (Gerling et al. 1997).

Das unreife Sapropel hat in hohem Maß den Anteil restlicher, gasförmiger KW beeinflusst. Die marinen Sedimente des Zechsteins als Quelle für sapropelisches Gas sind unwahrscheinlich, da die Isotopenzusammensetzung von CO<sub>2</sub> keinen Einfluss mariner Karbonate zeigt. Dafür können lakustrine Ablagerungen kontinentaler Seen zu einer Anreicherung organischen Materials in Sedimenten mit bis zu 30 % TOC führen (Parnell 1988, Carasco 1989, Zanol et al. 2012). Zu solchen Ablagerungen könnte auch die Sabcha im Unteren Perm beigetragen haben (Legler et al. 2011). Die Sapropelablagerungen im Namur des mittleren Karbon sind grundsätzlich wesentlich reifer als in den darüber liegenden Kohlenflözen des Westfals und konnten somit nicht als Vorläufer fungiert haben (Hoth 1997 a).

### 2.4.2.3 Einfluss des Korrosionsproduktes H<sub>2</sub> auf die Isotopenverschiebungen der Kohlenwasserstoffe und des Kohlendioxids

In geologischen Fluiden gelöstes Gas enthält oft Wasserstoff in geringen Mengen. Mantelentgasung, Thermolyse von Methan und Ammoniak, Serpentinisierung sowie von radioaktiver Bestrahlung erzeugte homolytische Spaltung führen zu unterschiedlichen Mengen an gelöstem H<sub>2</sub> im Fluid (*Meincke 1967, Zimmer 1993, Gerling et al. 1997*).

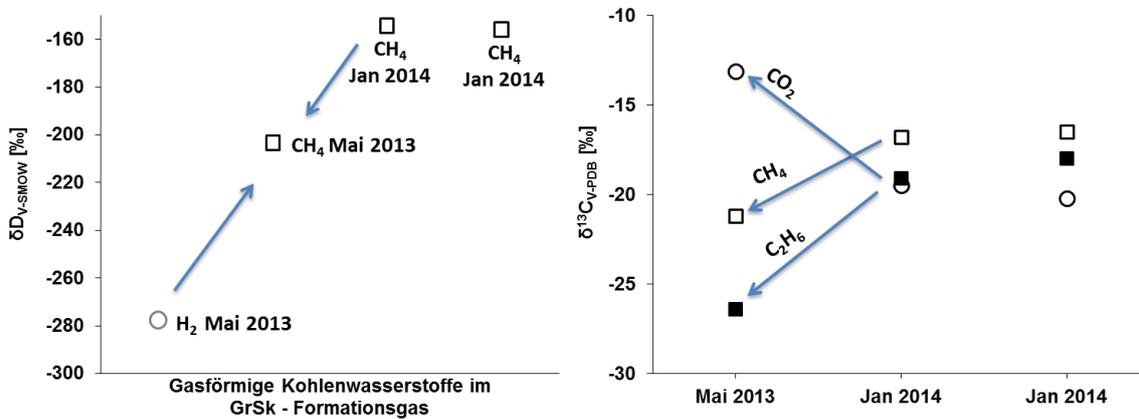
Die Gaszusammensetzung der Tiefenfluidproben vom Mai 2013 zeichnet sich durch untypisch hohe H<sub>2</sub>-Konzentrationen mit bis zu 402 cm<sup>3</sup> · L<sup>-1</sup><sub>Wasser</sub> bei STP aus (s. Kap. 3.2.2). Der Effekt wird öfter bei Erdgas- und Erdölbohrungen beobachtet und ist mit Korrosionsprozessen beim Bohrvorgang und späterer Korrosion der Verrohrung verbunden (*Meincke 1967, Zimmer 1993, Wersin et al. 2008*).

Der Einsatz von angesäuerter Spülung (pH = 2) bei der Bohrlochreinigung im Dezember 2012 und die anschließende fünfmonatige Förderpause vor der Tiefenfluidprobenahme im Mai 2013 lassen darauf schließen (*Regensburg et al. 2015 a, Reinsch et al. 2015 b*), dass es sich bei den großen Mengen an Wasserstoff im GrSk-Fluid um ein Korrosionsprodukt bei Stahlverrohrung handelt (s. auch Kap. 3.2.2.2 und 3.4.2.1). Das  $\delta D_{V-SMOW}$  vom H<sub>2</sub> wurde in der Probe GrSk - 4120 m bestimmt und mit  $\delta D = -277$  ‰ ist das Gas mit dem leichten Isotop <sup>1</sup>H kinetisch bedingt angereichert. Das spricht dafür, dass es sich nur um elektrolytisch gebildeten Wasserstoff handelt.

Die Isotopenverhältnisse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe beider Probenahmeserien unterscheiden sich voneinander und weisen darauf hin, dass die Isotopenzusammensetzung der Probe GrSk - 4120 m vom Mai 2013 (Tab 2.4 - 1) während längerer Verweilzeit in der Bohrung durch Wasserstoff beeinflusst wurde. Die  $\delta D_{V-SMOW}$  des Methans in GrSk - 4120 m zeigt, verglichen mit anderen Proben, eine Anreicherung an leichtem <sup>1</sup>H. Gleichzeitig zeigt die Probe Verringerung der  $\delta^{13}C_{V-PDB}$ -Werte bei Methan und Ethan (Tab 2.4 - 1).

Viele Prozesse können diesen Effekt verursacht haben. Einerseits kann die Isotopenfraktionierung bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> erfolgt sein. Die bereits existierenden, empirischen Modelle für die Isotopenfraktionierung im CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-Gleichgewicht basieren auf einer katalytisch vermittelten Reaktion und ergeben für die Temperatur von rund 150 °C den Fraktionierungsfaktor  $1000\ln(\alpha_{D-H}) \approx 300 - 800$  (*Proskurowski et al. 2006, Horibe et al. 1995*). Wenn berücksichtigt wird, dass das Wasser die Hauptkomponente des GrSk-Fluids ist und die Einstellung des H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>-Gleichgewichts schneller abläuft als bei CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> (*Lecluse & Robert 1994*), kann die Isotopenfraktionierung zwischen CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> als mögliche Ursache für die  $\delta D$ -Veränderung

in der Probe GrSk - 4120 m ausgeschlossen werden. Andererseits könnte die Reduktion von  $\text{CO}_2$  bzw.  $\text{HCO}_3^-$  zu Erhöhung von  $\delta^{13}\text{C}$  bei  $\text{CO}_2$  und Verringerung der Werte von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$ , bezogen auf die Proben vom Januar 2014, geführt haben. Diese Ab- bzw. Anreicherung mit schweren Isotopen lässt sich durch kinetisch bedingte Fraktionierung während der Reduktionsreaktion erklären (Bild 2.4 - 5). Reaktionen dieser Art wurden für geothermale Systeme untersucht und experimentell nachgebildet (McCollom & Seewald 2001, 2007). Eine weitere Möglichkeit für die Methanentstehung ist die Reduktion von Kohlenstoff aus dem Carbonstahl (Messer et al. 2008). Die beiden Reduktionsprozesse sind für Temperaturbereiche  $> 200\text{ }^\circ\text{C}$  und Drucke  $< 10\text{ bar}$  beschrieben. In GrSk hat die Fluidsäule im Reservoirbereich  $150\text{ }^\circ\text{C}$  und  $440\text{ bar}$ , wobei für die Reduktion die nicht ausreichende Temperatur durch wesentlich höheren Druck kompensiert werden konnte.



**Bild 2.4 - 5.** Links:  $\delta D$  von Wasserstoff sowie Methan in der Probe vom Mai 2013 (GrSk - 4120 m) und Proben vom Januar 2014 (GrSk - 4200 m und GrSk - 4240 m). Rechts:  $\delta^{13}\text{C}$  der gasförmiger KW und  $\text{CO}_2$  in Tiefenfluidproben GrSk - 4120 m vom Mai 2013, GrSk - 4200 m und GrSk - 4240 m vom Januar 2014.

#### 2.4.2.4 Edelgase

Die ersten Untersuchungen zur Herkunft der Formationsgase in GrSk mittels Edelgasisotopen wurden von Wiersberg et al. (2004) im Fluid der Injektionsbohrung (GrSk 03) durchgeführt. Diese Untersuchung hat eine krustale Herkunft der Edelgase des GrSk-Reservoirs ergeben. In diesem Unterkapitel werden die aktuellen Ergebnisse der Probenahme aus der Produktionsbohrung (GrSk 04) mit denen der früheren Untersuchung verglichen.

Der Überschuss von  $^4\text{He}$  in der Kruste entsteht radiogen beim Alphazerfall von  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ .  $^3\text{He}$  im GrSk-Fluid stammt vom Neutroneneinfang durch  $^6\text{Li}$  über den darauffolgenden Betazerfall von Tritium [ $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}(\beta^-)^3\text{He}$ ] (Wiersberg et al. 2004). Auch nach der

Probenahmeserie im Januar 2014 (Tab. 2.4 - 1) zeigen die Isotopenverhältnisse eindeutig die krustale Herkunft des Heliums ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) mit rund  $2,8 \cdot 10^{-8}$ , welches gewöhnlich zwischen  $2 \cdot 10^{-8}$  und  $4 \cdot 10^{-8}$  liegt, was eine Mantelquelle für des Helium in GrSk ausschließt (Mamyrin & Tolstikhin 1984, Abb. 2.2 in Wiersberg (2001)).

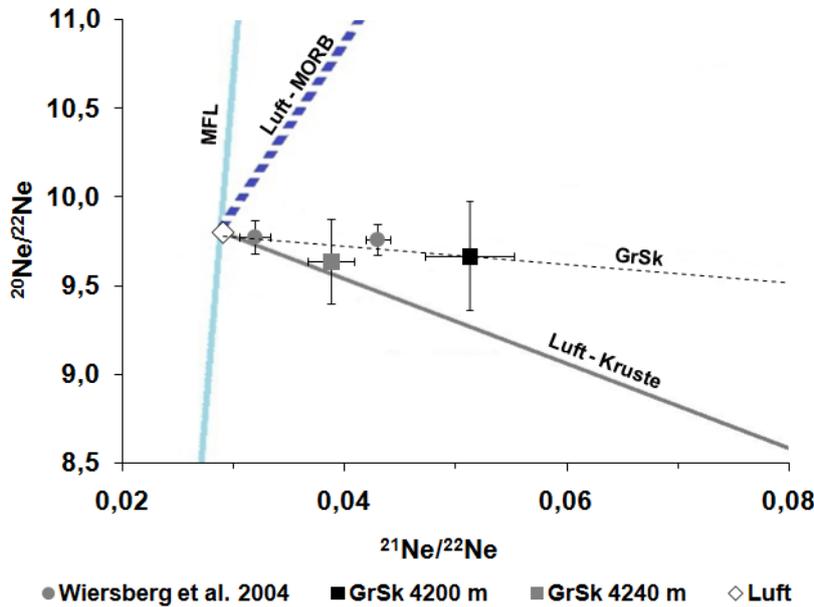
Bei einer Luftkontamination der beiden Gasproben mit  $< 0,02$  Vol.-% bezogen auf die Sauerstoffkonzentration beträgt  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} = 57910$  in GrSk - 4200 m und 36783 in GrSk - 4240 m (Januar 2014). Bei  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} > 10$  ist der Einfluss der Luftkomponente auf das Isotopenverhältnis des He minimal und eine Korrektur nach Craig *et al.* (1978) ist nicht erforderlich. Der durchschnittliche He-Gehalt in der Luft von 5,24 ppmv bei  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1,39 \cdot 10^{-6}$  ist zu gering, um die  $^3\text{He}$ -Konzentration zu beeinflussen.

Anders sieht es bei der Probe GrSk - 4120 m (Mai 2013) mit  $^3\text{He}/^4\text{He} = 9 \cdot 10^{-8}$  aus. Hier scheint die ursprünglich ebenfalls nur geringe auf Luftsauerstoff bezogene Luftkontamination von 0,4 Vol.-% während der Lagerung der Probe vor der isopenanalytischen Untersuchung der Edelgase wesentlich höher geworden zu sein (Tab. 2.4 - 1 und 3.2 - 2). Da keine weiteren Parameter, wie Partialdrücke der einzelnen Nuklide, bei der Messung ermittelt wurden, ist es nicht möglich die Luftkontamination quantitativ zu bestimmen.

Etwas höher ist der Einfluss der Luftkontamination auf Isotopenverhältnisse des Neons  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  und  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ . Bei der sehr geringen Konzentration des Ne ( $< 0,1$  ppmv) im Tiefenfluid trägt die Luft mit 18,2 ppmv besonders stark zu Erhöhung des  $^{20}\text{Ne}$  bei. Die kontinentale Kruste ist im Gegensatz zu Luft mit  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9,8$  und Mantel mit  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \approx 13,8$  nach Ballentine *et al.* (2005) an primordiales (bei der Entstehung der Sonnensystem vorhandenen)  $^{20}\text{Ne}$  verarmt (bzw.  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \rightarrow 0$  nach Ozima & Podosek 2002). Die Nuklide  $^{21}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$  entstehen bei Kernumwandlungsreaktionen von  $^{18}\text{O}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  bzw.  $^{19}\text{F}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  nach dem Alphazerfall von Thorium und Uran (Yatsevich & Honda 1997). In der Mg-verarmten Kruste wie in GrSk mit dem Verhältnis der Elemente F/Mg = 0,1,  $^{19}\text{F}$  und  $^{18}\text{O}$  werden zu Edukten der Neonproduktion (Regenspurg *et al.* 2015 b, Ozima & Podosek 2002).

Das Drei-Isotopen-Diagramm von Neon (Bild 2.4 - 6) zeigt, dass das Neon in GrSk nahe der Mischungslinie der Luft und des krustalen Endglieds liegt (Kennedy *et al.* 1990). Die aktuellen Ergebnisse weisen auch auf einen gemeinsamen Trend mit den Werten von Wiersberg *et al.* (2004) hin. Die GrSk-Proben zeigen im Vergleich zur krustalen Mischungslinie (Kennedy *et al.* 1990) einen geringfügigen Überschuss an  $^{21}\text{Ne}$  auf. Dies kann an einem höheren O/F-Verhältnis, als dem von Kennedy *et al.* (1990) für die Berechnung der Mischungslinie verwendeten Verhältnis liegen, wodurch es in GrSk zu einer höheren Produktionsrate von  $^{21}\text{Ne}$  als von  $^{22}\text{Ne}$  kommt (Wiersberg *et al.* 2001). Zum

Vergleich: der Gehalt von Fluor im Reservoirgestein beträgt  $< 0,5$  ppt (Regenspurg et al. 2015 b), wobei der Sauerstoffanteil der Kruste im NDB 40 % erreichen kann (Wolfgramm et al. 2004).



**Bild 2.4 - 6.** Drei-Isotopen-Diagramm von Neon, gelöst im Formationswasser des Rotliegend-Reservoir in GrSk; MFL-Massenfraktionierungslinie der Luft (Kietäväinen et al. 2014), Luft-MORB (Moreira et al. 1998), Luft-Kruste (Kennedy et al. 1990).

Wie Neon hat auch Argon drei stabile Isotope ( $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$  und  $^{40}\text{Ar}$ ), von denen der Gehalt an  $^{40}\text{Ar}$  in der Luft, im Vergleich zu den übrigen Isotopen des Argons, 99,6 % beträgt. Die Isotopenverhältnisse von Argon der kontinentalen Kruste werden hauptsächlich beim Betazerfall des  $^{40}\text{K}$  verändert, wobei radiogenes  $^{40}\text{Ar}$  gebildet wird (Ozima & Podosek 2002). Bei hohen Chloridkonzentrationen im Reservoir erfolgt die nukleogene Bildung von  $^{38}\text{Ar}$  bzw. von  $^{36}\text{Ar}$  beim Neutroneneinfang (Renne et al. 2008, Pinti et al. 2011). Die Argonnuklide liefern dabei keine herkunftsbezogene Systematik des Gases.

Die  $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse im GrSk-Gas (s. Tab. 2.4 - 1) sind im Rahmen des Messfehlers gleich (0,1878), unterscheiden sich aber geringfügig von den Isotopenverhältnissen der Luft (0,1885) (Ozima & Podosek 2002). Da die Halbwertszeit des Mutternuklids  $^{36}\text{Cl}$  nur 0,3 Ma beträgt und das Isotop ursprünglich in Spuren vorlag, ist es unwahrscheinlich, dass  $^{36}\text{Ar}$  im Überschuss zu  $^{38}\text{Ar}$  vorliegt. Somit scheinen diese Isotopenverhältnisse überwiegend durch Massenfraktionierung beeinflusst zu sein (Aeschbach - Hertig 1994, Pinti et al. 2011). Die  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse in GrSk weisen mit 1970 und 1158 eine Anreicherung mit  $^{40}\text{Ar}$  im Vergleich zu Luft ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 298,56$ ) auf.

Der Vergleich von  $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  ( $0,5 \cdot 10^{-3}$  bis  $0,8 \cdot 10^{-3}$ ) in GrSk-Fluid mit dem Konzentrationsverhältnis  $\text{N}_2/^{40}\text{Ar}$  ( $1648 \pm 480$  bei STP) ergibt, dass das Gas krustaler Herkunft und praktisch ohne den Einfluss der Luftkomponente ist (Fig. 12 in Kotarba et al. 2014).

Der Vergleich der Konzentration von  $[^4\text{He}] = 1,44$  mbar mit den Gehalten der Mutternuklide im Reservoirgestein und daraus berechnete Verweilzeit des Edelgases  $\tau (^4\text{He})$  mit 275 bis 317 Ma nach *Kietäväinen et al. (2014)* hat ergeben, dass die Konzentrationen von Uran ( $0,91 \pm 0,42$  ppm) und Thorium ( $1,28 \pm 0,72$  ppm) zu gering sind (*Trautwein 2002, Regensburg et al. 2014, Bohrrakte GrSk 03*), um entsprechende Mengen des  $^4\text{He}$  zu produzieren. Es spricht dafür, dass das Helium aus älteren Gesteinshorizonten migriert bzw. diffundiert sein muss (*Castro et al. 1998 a, b*). Die Kohleablagerungen des NGB im Oberkarbon zeichnen sich zum Beispiel durch Anreicherung an  $\text{U}^{4+}$  und  $\text{Th}^{4+}$  (*Breger 1974, Reichel & Schauer 2006*). Das kann bedeuten, dass He,  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2$  von demselben Muttergestein generiert wurden (*Zimmer 1993*).

### **2.5 Zusammenfassung und Bedeutung gewonnener Erkenntnisse**

Das Formationswasser in GrSk zeigt trotz hoher Salinitäten eine von Zechsteinwässern verschiedene Ionenzusammensetzung. Die Ionenverhältnisse der Tracer sowie der Hauptkomponente weisen eine für Wässer des Rotliegend spezifische Zusammensetzung auf, die sich von Fluiden des Zechsteins und Karbons unterscheidet und durch WRI mit Vulkaniten und Sandsteinen zu erklären ist. Das erklärt die Anreicherung des Fluids mit Schwermetallen und Sulfaten des Strontiums und Bariums, welche massive Ausfällungen in der Anlage verursachen (*Regensburg et al. 2015 a, b*).

Die Isotopenverhältnisse geben mehr Hinweise dafür, dass es sich beim GrSk-Formationswasser um diagenetisch verändertes, meteorisches Wasser handelt ohne den Einfluss von Wässern aus Zechsteinevaporiten, wodurch die Annahme von *Lüders et al. (2010)* bezüglich meteorischer Herkunft der Rotliegend-Wässer unterstützt wird. Die  $\delta\text{D}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  von GrSk bilden mit Wässern des Rotliegend anderer Lagerstätten einen gemeinsamen Diagenesepfad, der sich von dem Mischungspfad der Zechsteinwässer unterscheidet (s. Bild 2.3 - 7). Dafür ergibt sich eine Analogie zu Wässern des Oberkarbons.

Auch die im GrSk-Fluid gelösten Sulfate und Karbonate können nach *Platt (1994)* nicht marinen Ursprungs sein. Die Isotopenverhältnisse gelöster Bikarbonate ergeben dabei, dass es sich nicht um die Laugungsprodukte mariner Karbonatablagerungen des Zechsteins handeln kann, sondern hauptsächlich um das Abbauprodukt organischen Materials. Das Gleiche gilt auch für gelöstes Ammonium im Fluid.

Stickstoff und Methan, die Hauptkomponenten des Formationsgases in GrSk, sowie Kohlendioxid sind Produkte thermogen umgewandelten organischen Materials der Westfal-Ablagerungen im Karbon neben einem geringen Beitrag aus weniger reifen

lakustrinen Ablagerungen (Sapropel) der Perm-Sabcha. Die Daten der Isotopenmessung weisen keinen Einfluss der Zechsteingase auf das GrSk-Reservoir auf.

Die Edelgasisotopenmessung vom Januar 2014 reproduziert die Ergebnisse von *Wiersberg et al. (2004)* und belegt eine krustale Herkunft der Edelgase. Die Berechnung der Verweilzeit von Helium mit  $\tau(^4\text{He})$  nach *Kietäväinen et al. (2014)* ergibt 275 bis 317 Ma. Dabei ergeben sich Hinweise auf Migration von Edelgasen aus älteren Ablagerungsschichten und auf begleitende Fraktionierungsvorgänge.

Die gewonnenen Erkenntnisse der chemischen und isotopenanalytischen Untersuchung ergeben somit, dass der Einfluss der Zechsteinfluide oder mariner Ingression auf die Zusammensetzung des GrSk-Formationsfluids für unwahrscheinlich erklärt werden kann. Die hohen Salzgehalte des Fluids sind durch Restwässer eines Sabchas und durch WIR zu erklären. Die Untersuchung ergibt auch Hinweise auf Gemeinsamkeiten im Genesepfad von Rotliegend- und Karbon-Wässern. Das kann eine Veränderung im Fluidchemismus beim Dauerbetrieb der Anlage zur Folge haben.

### 3 Betriebsbegleitendes Fluidmonitoring

#### 3.1 Einleitung

Das Formationswasser ist ein komplexes Gemisch unterschiedlicher Substanzklassen, das im geothermischen Kreislauf der GrSk-Anlage den temperatur- und druckbedingten Veränderungen des physikochemischen Gleichgewichts unterworfen ist. Die dabei stattfindenden Vorgänge sind noch nicht vollständig verstanden, weil die analytischen Untersuchungen des Formationswassers durch Sauerstoffempfindlichkeit der Fluidzusammensetzung erschwert sind. Außerdem gehen die Informationen über die wahren Fluideigenschaften im geothermischen Kreislauf bei Umgebungsbedingungen verloren.

Eine am GFZ speziell entwickelte Apparatur, die im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen wurde, ermöglicht die Probenahme sowie die Online-Überwachung der Fluideigenschaften in Echtzeit an der übertägigen Anlage bei In-situ-Bedingungen.

Der Anteil und die Zusammensetzung der im Fluid gelösten Gase haben einen sehr großen Einfluss auf den Betrieb einer Geothermieanlage. Hohe Gasgehalte können, je nach Zusammensetzung, dazu führen, dass eine Gasentlösung bereits im Reservoir stattfindet. Die freigesetzte Gasphase im Reservoirgestein führt zu einer Verringerung der Permeabilität des Gesteins und wirkt sich negativ auf die Fluidförderung aus (*Kummerow 2014*). Besonders schwerlösliche Gase wie Stickstoff und Helium tragen dazu bei. Außerdem wird dieser Effekt durch hohe Fluidsalinität und hohe Temperaturen begünstigt (*Seibt et al. 1999, 2000 b*). Ein hoher Anteil der Gasphase im Fluid wirkt sich auch negativ auf den Betrieb der Produktionspumpe und Wärmeextraktion im Wärmetauscher aus (*Francke 2014, Thorade 2014*).

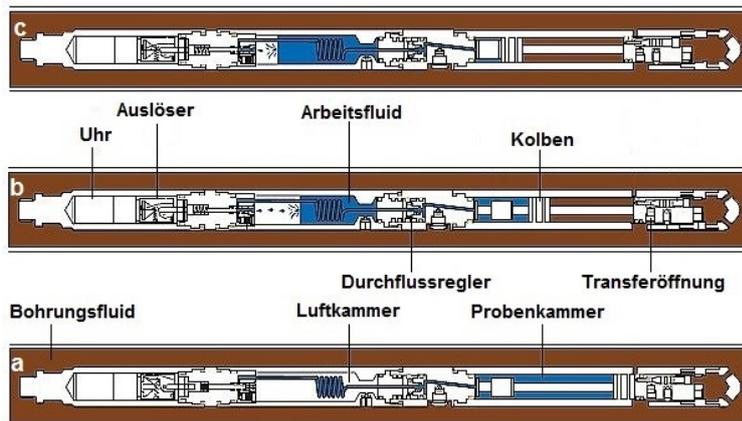
Auch die Zusammensetzung der Gase beeinflusst den Betrieb und die Nachhaltigkeit der Anlage. Formationsfluide können toxische Gase wie  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{CO}$  enthalten. Gelöster  $\text{O}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{S}$  sind korrosionsfördernd.  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2$  sind explosionsgefährdend (*Regenspurg et al. 2010 b*).

Die in weiteren Kapiteln diskutierten Ergebnisse des Fluidmonitorings sollen mehr Erkenntnisse über das Verhalten der Fluidzusammensetzung im geothermischen Kreislauf sowie daraus resultierenden Folgen für den Dauerbetrieb liefern.

### 3.2 Tiefenfluidprobenahme entlang der Produktionsbohrung

#### 3.2.1 Methodik

Drei Tiefenfluidprobenahmeserien wurden zwischen 2012 und 2014 in der Produktionsbohrung GrSk 04 mittels PDS-System (positive displacement sampler; *Wolff - Boenisch & Evans 2014*) durchgeführt (Bild 3.2 - 1). In einem geschlossenen System wurde die Probe anschließend übertägig in einen Transferbehälter überführt.



**Bild 3.2 - 1.** Schematische Darstellung des PDS - System (positive displacement samplers) aus *leutert.com*. a - vorbereitet für die Probenahme; b - ausgelöste Probenahme; c - gefüllte und geschlossene Probenkammer.

Zur Phasenseparation und Ermittlung der Gas-Wasser-Verhältnisse wurden die Proben im Labor in eine speziell entwickelte Entgasungsapparatur (s. Anhang A - 1, *Wiersberg et al. 2004*) einzeln überführt (*Regensburg et al. 2010*). Das ermittelte Gasvolumen wurde danach auf STP-Bedingungen umgerechnet. Das Wasservolumen wurde durch Wägung und Dichtemessung bei 20 °C bestimmt. Die Gasphase wurde mit Gassammelrohren (Gasmäusen) für analytische und isopenanalytische Untersuchungen beprobt und das entgaste Formationswasser bei der Probenvorbereitung und Vor-Ort-Analytik unter Stickstoffatmosphäre gesetzt.

Die Ermittlung der Gaszusammensetzung erfolgte mittels Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer Vacuum Omnistar, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He und Ar) mit einer Nachweisgrenze von 1 ppmv für H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar, He und 10 ppmv für O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> (*Wiersberg et al. 2011*). Die relativen Volumenanteile der Kohlenwasserstoffe (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, und *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) wurden zusätzlich mittels Gaschromatographen SRI - 8610 mit Flammenionisationsdetektor mit einer Nachweisgrenze von 10 ppmv gemessen (*Erzinger et al. 2006*). Für die Kalibrierung beider Geräte wurde ein Standardgasgemisch mit N<sub>2</sub> = 64,3 %, CH<sub>4</sub> = 30,3 %, CO<sub>2</sub> = 5,12 %, Ar = 500 ppmv, He = 500 ppmv, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 2000 ppmv, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 500 ppmv, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 100 ppmv, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 100 ppmv verwendet. Die Konzentration von O<sub>2</sub> wurde nach der Kalibrierung mit der Umgebungsluft abgeglichen. Für H<sub>2</sub> wurde ein weiteres Gasgemisch zur Kalibrierung verwendet. Die Zusammensetzung des Formationsgases in

Tiefenfluidproben wurde in Zusammenarbeit mit Sek. 4.2 und ICDP des GFZ ermittelt. Die ermittelten Gaskonzentrationen des Tiefenfluids sind in Tab. 3.2 - 2 zusammengefasst. Für die Auswertung der Messergebnisse wurde eine Korrektur der Luftkontamination, bezogen auf den Sauerstoffgehalt der Luft, durchgeführt (Kietäväinen et al. 2014). Es wird angenommen, dass  $\text{Fe}^{2+}$ -haltige Formationswässer keinen gelösten Sauerstoff enthalten (Zimmer 1993, Naumann 2000).

Nach der Tiefenfluidprobenahme im Mai 2013 wurden zusätzlich die verbliebenen Gas-Wasser-Verhältnisse im Formationsfluid im überörtigen Anlagebereich in einem vereinfachten Gasseparationsversuch an dem überörtigen Teil des Produktionsstrangs bei  $\sim 10$  bar bestimmt (Zimmer 1993). Dabei wurde das Fluid abgezweigt und mittels Volumenbestimmung des Wassers (Auslitern) und einer Gasuhr (Ritter) die Volumina einzelner Phasen bei Umgebungsdruck und Temperatur (ca.  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in unterschiedlichen Zeitabständen ermittelt. Diese Ergebnisse wurden für STP-Bedingungen beim Gas und für  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  beim Wasser korrigiert. Parallel dazu wurde die Zusammensetzung des separierten Gases mittels Quadrupol-Massenspektrometer ermittelt. Der Versuch dauerte 10 Tage mit je 2 - 3 h Fluidförderungszeit pro Tag.

### **3.2.1.1 Vor-Ort-Analytik**

Die quantitative Untersuchung der Zusammensetzung sowie Vor-Ort-Analytik des Formationswassers wurde im Rahmen dieser Arbeit nur von der Tiefenfluidprobenahme im Mai 2013 ausgewertet. Für die Ermittlung der Fluidparameter vor Ort wurden verwendet: ein ORP-Sensor (oxidation reduction potential, Pt-Elektrode mit Teflondiaphragma im 3 M KCl Ag/AgCl-Doppelgelreferenz, Messwertauflösung beträgt 1 mV), ein pH-Sensor (Gel-Kompaktglaselektrode im 3 M KCl mit Teflondiaphragma und Ag/AgCl-Doppelgelreferenz mit 6 bar Überdruck, Messwertauflösung:  $\text{pH} = 0,01$  und  $T = 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und ein Sensor für die Bestimmung elektrolytischer Leitfähigkeit mit einer 4-Elektrodenmesszelle und integriertem Temperaturfühler (Messwertauflösung:  $\sigma = 1\text{ }\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  und  $T = 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Das von der ORP-Elektrode gemessene Potential wird vom Messumformer in den Eh-Wert, ORP bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode, überführt. Die Kalibrierung der verwendeten Elektroden wurde mittels kommerzieller Standardpufferlösungen durchgeführt. Die elektrodenbezogene Temperaturkorrektur des pH-Messwertes erfolgt vom Messumformer.

Die Erhöhung der Protonenaktivität in hochsalinaren Lösungen führt zur Veränderung des wahren  $\text{pH} = -\log(c(\text{H}^+))$  und wird als „Salzeffekt“ bezeichnet. Aufgrund dessen wurde zusätzlich zur Standardkalibrierung die pH-Verschiebung ( $A$ ) der Elektrode mit synthetischen Fluiden der Ionenstärke  $I = 3,6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und bekannter  $c(\text{H}^+)$  im pH-Bereich von 2 bis 11

durchgeführt (Altmaier et al. 2003). Der potentiometrisch ermittelte pH-Wert ( $pH_{exp}$ ) einer Elektrolytlösung ergibt sich dabei aus:

$$pH_{exp} = -\log c(H^+) - A$$

Die Dichtemessung wurde mittels eines digitalen Messgeräts nach der Biegeschwinger-Methode durchgeführt. Die Kalibrierung des Dichtemessgerätes erfolgte bei 20 °C mit Millipore-Wasser. Das TDS (total dissolved solids) wurde mittels Trocknen von einem 5 mL Aliquot bei 130 °C und Wägung bestimmt. Der  $KS_{4,3}$ -Wert wurde sofort nach der Phasentrennung titrimetrisch mit 0,1 M HCl bei Anwendung von Methylorange bestimmt (Hall & Niessner 2010).

Proben wurden vor der Analytik über einen 0,24 µm-Membranfilter filtriert, um mögliche Verunreinigungen abzutrennen. Für die quantitative Analytik der Kationen wurde das Formationswasser mit 20 µL 65 %-iger  $HNO_3$  versetzt (s. auch Kap. 2.2). Die Proben für die Bestimmung des Anionengehalts wurden unter Stickstoffatmosphäre in die Septumflaschen abgefüllt. Die quantitative Zusammensetzung im Fluid gelöster Elemente und Verbindungen wurde durch externe Auftragnehmer bestimmt. Die Zusammensetzung der Kationen im Formationswasser sowie der TOC wurde als Auftragsanalytik von VKTA Rossendorf e.V. und die Konzentration der Anionen von Sek. 4.3 am GFZ ermittelt (s. auch Kap. 2.2 und 4.3.1.1). Die dabei angewandten instrumentell-analytischen Methoden sowie die dazugehörigen Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten sind in Tabelle 3.2 - 1 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2 - 1.** Zu bestimmende Elemente und Verbindungen, verwendeten analytischen Methoden, dazugehörige Nachweisgrenzen und Messfehler in %.

Parameter	*Methode	Nachweisgrenze	Messfehler (%)	Parameter	*Methode	Nachweisgrenze	Messfehler (%)
Ammonium	UV/VIS	0,01 mg · L <sup>-1</sup>	10	Zink	ICP-MS	40 µg · L <sup>-1</sup>	10
Natrium	ICP-MS	100 mg · L <sup>-1</sup>	10	Arsen		0,5 µg · L <sup>-1</sup>	10
Kalium		6 mg · L <sup>-1</sup>	10	Strontium		1 mg · L <sup>-1</sup>	8
Kalzium		20 mg · L <sup>-1</sup>	10	Cadmium		0,03 µg · L <sup>-1</sup>	10
Magnesium		0,07 mg · L <sup>-1</sup>	10	Barium		150 µg · L <sup>-1</sup>	10
Eisen		0,02 mg · L <sup>-1</sup>	10	Quecksilber		0,2 µg · L <sup>-1</sup>	10
Mangan		0,05 mg · L <sup>-1</sup>	8	Blei		100 µg · L <sup>-1</sup>	10
Aluminium		0,001 mg · L <sup>-1</sup>	12	Chlorid	IC	2500 mg · L <sup>-1</sup>	5
Lithium		40 µg · L <sup>-1</sup>	8	Sulfat		10 mg · L <sup>-1</sup>	5
Bor		350 µg · L <sup>-1</sup>	10	Formiat		< 1 mg · L <sup>-1</sup>	5
Silizium		0,5 mg · L <sup>-1</sup>	10	Acetat		< 1 mg · L <sup>-1</sup>	5
Chrom		0,4 µg · L <sup>-1</sup>	10	Fluorid		< 1 mg · L <sup>-1</sup>	5
Nickel		0,9 µg · L <sup>-1</sup>	10	Bromid		< 1 mg · L <sup>-1</sup>	5
Kupfer		0,8 µg · L <sup>-1</sup>	10	TOC		**LiquiTOC	0,2 mg · L <sup>-1</sup>

\* Verwendete Geräte: UV/VIS (Specord 200), ICP-MS (Thermo Scientific™ ELEMENT 2™), IC (882 COMPACT IC PLUS-Anionen-MCS, Metrohm), TOC (LiquiTOC)

\*\* nur für Kap. 3.3.2.3.

### 3.2.2 Messergebnisse und Diskussion

Die in den folgenden Kapiteln diskutierten Ergebnisse der Tiefenfluidprobenahme bzw. die Zusammensetzung der Gasphase im Tiefenfluid sind in der Tabelle 3.2 - 2 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2 - 2.** Übersicht entnommener Tiefenfluidproben und ermittelter Gasparameter: Gas-Wasser-Verhältnisse der Tiefenfluidproben, relative (Vol.-%) und absolute ( $\text{cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$  Formationswasser) Gaskonzentrationen bei STP nach Korrektur der Luftkontamination.

Probenahme	Mrz 2012	Mrz 2012	Mai 2013	Mai 2013	Mai 2013	Mai 2013	Jan 2014	Jan 2014	Einheit	relativer Fehler
Teufe [m]	1700	4100	2313	2900	3500	4120	4200	4240		
$\frac{\text{Gas}}{\text{Wasser}}$	0,31	1,06	0,67	0,36	1,25	1,49	1,90	1,98	cm <sup>3</sup>	± 5,3 %**
Gas	170	603	327	193	721	690	1075	1122		± 4 %**
Wasser	550,0	570,0	487,4	542,0	575,4	464,4	566,9	566,7		± 0,01 %**
N <sub>2</sub>	88,2	73,7	70,5	59,6	43,1	78,5	84,4	87,4	Vol.-%	± 0,2 %**
CH <sub>4</sub>	9,6	23,4	13,2	21,7	23,5	13,5	11,4	12		± 1,7 %
CO <sub>2</sub>	0,57	0,13	0,15	0,13	0,14	0,09	0,11	0,42		± 3,6 %
H <sub>2</sub>	0,77	2,53	15,7	18,1	32	9,2	0,22	0,39		± 1,3 %
He	0,10	0,11	0,06	0,043	0,054	0,057	0,56	0,51		± 2,0 %
Ar	0,093	0,060	0,081	0,13	0,056	0,048	0,08	0,05		± 1,9 %
O <sub>2</sub>	0,57	0,09	0,09	0,00	0,027	0,075	0,029	0,005		± 20 %
CH <sub>4</sub>	-	30,5	-	-	29,2	14,0	11,7	11,1		± 4,5 %
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	0,002	-	-	-	-	0,0002	0,0003		± 5,3 %
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	0,672	-	-	0,750	0,112	0,015	0,014		± 4,5 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	0,167	-	-	0,171	0,032	0,0004	0,0004		± 5,3 %
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0,055	-	-	0,046	0,012	0,0001	0,0003		± 5,3 %
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0,037	-	-	0,031	0,009	0,0002	0,0003		± 5,3 %
N <sub>2</sub>	274	772	474	213	540	1148	1653	1717		*cm <sup>3</sup> · L <sup>-1</sup>
CH <sub>4</sub>	31	246	89	77	295	198	224	236	± 27,4 ppm**	
CO <sub>2</sub>	1,81	1,31	1,02	0,48	1,71	1,37	2,16	8,25	± 0,07 %**	
H <sub>2</sub>	2,4	26,6	106,0	64,6	402,0	135,0	4,2	7,7	± 0,9 %**	
He	0,32	1,16	0,41	0,15	0,67	0,83	10,98	10,02	± 0,5 %**	
Ar	0,22	0,59	0,52	0,46	0,68	0,66	1,45	1,04	± 0,3 %**	
CH <sub>4</sub>	-	323	-	-	365	207	222	220	± 42 %**	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	7,11	-	-	9,40	1,66	0,28	0,27	± 679 %**	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	1,77	-	-	2,15	0,47	0,01	0,01	± 16,2 %**	
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0,58	-	-	0,57	0,18	0,002	0,01	± 1661 %**	
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0,39	-	-	0,39	0,13	0,004	0,01	± 1108 %**	

\* Luftkorrigierte Absolutkonzentrationen nach Kietäväinen et al. (2014).

\*\* berechnete Fehlerfortpflanzung (s. Anhang A - 1).



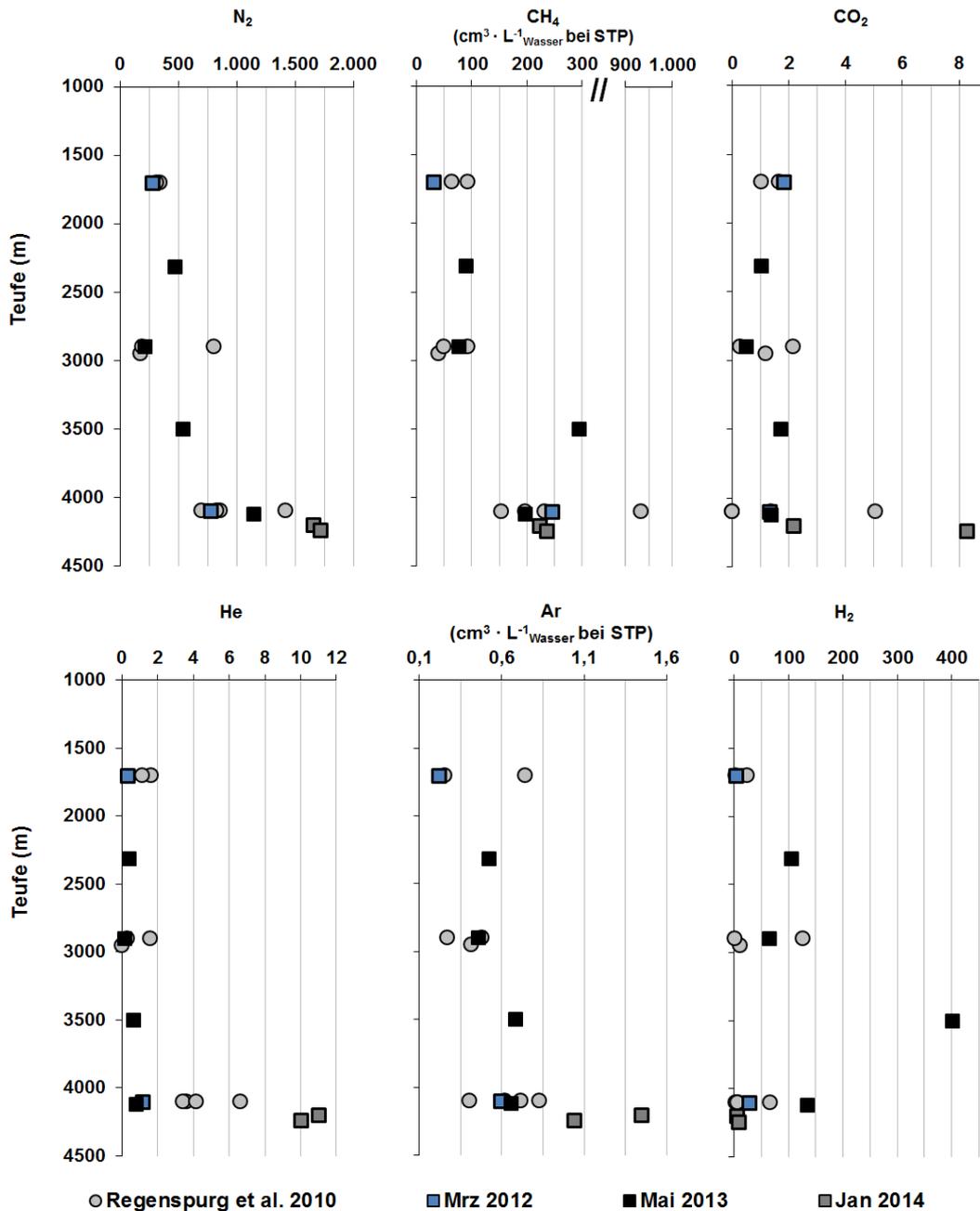
die Veränderung der Strömungszustände (laminar, turbulent) und die daraus resultierende unregelmäßige Verteilung des relativen Gasgehalts im Zweiphasensystem (Langemann et al. 1969, Kölbl et al. 1972). Zur Entstehung ungesättigter Fluidbereiche entlang der Bohrung kann nach Abbruch der Fluidförderung auch eine nachträgliche Entgasung beitragen, die in den tieferen Bohrungs- bzw. Reservoirbereichen erfolgt und, wie es in GrSk beobachtet wurde, mehrere Tage andauern kann. Dabei steigen die neu gebildeten Gasblasen entlang der stationären Fluidsäule auf und tragen so zu einem nachträglichen Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen entsprechend den gegebenen  $p$ - $T$ -Bedingungen bei. Jedoch ist die Stoffübergangsrate vom der Gas- in die Flüssigphase im Vergleich zu umgekehrter Richtung verzögert (Kölbl et al. 1996). Auch zusätzliche Verzögerung des Stofftransports in großen Gasblasen, die durch Koaleszenz kleinerer entstanden sind (Millies & Mewes 1996), trägt zur Verarmung der Flüssigphase an gelöstem Gas bei. Der Effekt wird auch als Stripping-Effekt bezeichnet (Zimmer 1993).

Das Bild 3.2 - 2 zeigt außerdem, dass die Wasserstoffmengen (s. Kap. 2.4.2.3 und 3.2.2.2) in den Proben GrSk 3500 m und GrSk 4100 m stärker die Gas-Wasser-Verhältnisse erhöhen als in anderen Probenahmebereichen. Das liegt einerseits daran, dass das Verhältnis des Fluidvolumens zur Mantelfläche (Korrosionsfläche) der Verrohrung im unteren Bereich halb so groß ist wie oben. Dadurch sind die Korrosionsprodukte oben weniger konzentriert. Andererseits finden auch an der stationären Fluidsäule Entgasungsvorgänge statt, die lokal die Konzentration gelöster Gase beeinflussen können. Besonders stark sind die schwerlöslichen Gase ( $N_2$ , He und  $H_2$ ) davon betroffen.

Die Gas-Wasser-Verhältnisse in der übertägigen Anlage bei rund 10 bar Betriebsdruck während der Produktion variieren unabhängig von der Fluidtemperatur zwischen  $1,4 \cdot 10^{-5}$  und  $1,8 \cdot 10^{-3}$  bei einem Mittelwert von  $4 \cdot 10^{-4}$ , umgerechnet auf STP-Bedingungen (s. Kap. 3.2.1). Diese Schwankung zu Beginn der Fluidförderung hängt davon ab, aus welchem Bereich der Bohrung (bezogen auf die Einbautiefe der Förderpumpe von 1220 m), und in welchem Verhältnis das Fluid aus den beiden Bereichen gefördert wird. Das Fluid im Ringraum (oberhalb 1220 m) ist weniger gasgesättigt als das Fluid unter der Pumpe. Zu Beginn der Förderung wird das Fluid fast vollständig aus dem Ringraum gefördert (Reinsch et al. 2015 a). Dieser Anteil wird im Laufe der Produktion immer kleiner und je nach Produktionsbedingungen (Förderrate, Zuflussrate aus dem Reservoir usw.) kann die Umstellung auf die Förderung aus dem Reservoir einige Stunden in Anspruch nehmen (Reinsch et al. 2015 a).

### 3.2.2.2 Zusammensetzung des Formationsgases

Die teufenabhängige Konzentration gelöster Gase im Fluid der GrSk 04 ist im Bild 3.2 - 3 einzeln dargestellt (Tab. 3.2 - 2). Die Hauptkomponenten Stickstoff und Methan zeigen einen exponentiellen Anstieg der Konzentration mit steigender Teufe. Mit Ausnahme des Reservoirbereichs bleibt die Konzentration von CO<sub>2</sub> (~ 1,5 cm<sup>3</sup> · L<sup>-1</sup>), He (~ 1 cm<sup>3</sup> · L<sup>-1</sup>) und Ar (~ 0,5 cm<sup>3</sup> · L<sup>-1</sup>) im Teufenprofil relativ konstant.



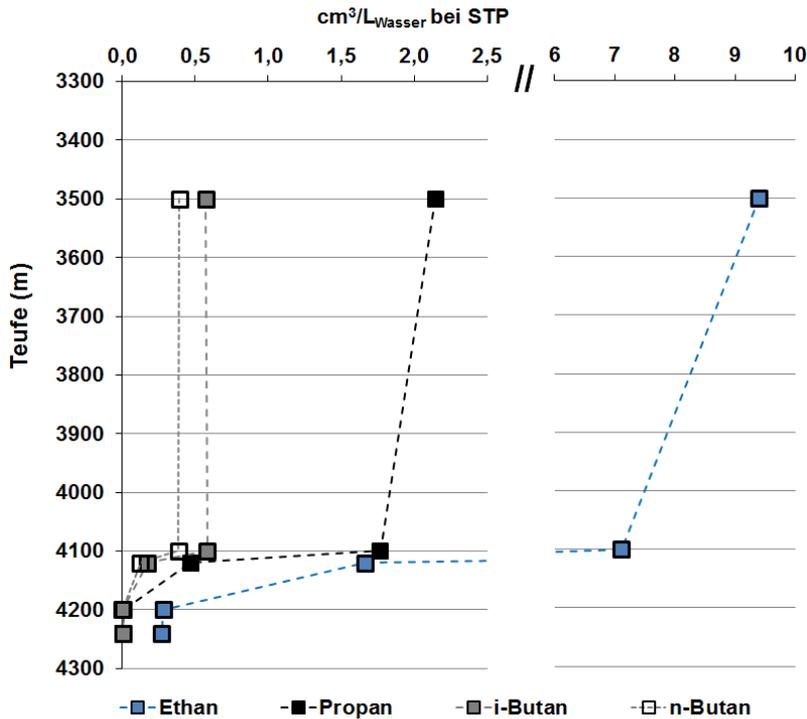
**Bild 3.2 - 3.** Teufenabhängiges Konzentrationsprofil gelöster Gase bezogen auf STP im Tiefenfluid der Produktionsbohrung GrSk 04. Stickstoff, Methan, Kohlendioxid (oben) und Helium, Argon, Wasserstoff (unten). Vergleich mit Daten aus Regensburg et al. (2010).

Die Konzentration gelösten Wasserstoffs variiert entlang der Bohrung teufenunabhängig zwischen  $2$  und  $402 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$  und wird durch Korrosionsvorgänge entlang der Verrohrung beeinflusst (s. Kap. 2.4.2.3 und 3.2.2.1). Die Probe von Mai 2013 aus  $3500 \text{ m}$  weist nicht nur die maximale  $\text{H}_2$ -Konzentration auf, sondern zeigt in Bezug auf andere Proben eine Erhöhung des Methangehalts, was für die These der wasserstoffinduzierten Reduktionsprozesse spricht (s. Kap. 2.4.2.3).

Die Untersättigungsanomalie (s. Kap. 3.2.2.1) bei  $2900 \text{ m}$  ist nur bei Stickstoff als Hauptkomponente eindeutig zu erkennen. Starke Konzentrationsschwankungen im Reservoirbereich zeigen dagegen alle Gase. Besonders hoch ist die Konzentration im Reservoirbereich bei  $\text{N}_2$ , He und Ar in den Proben vom Januar 2014, die während der Fluidförderung genommen wurden. Das weist auf eine verzögerte Freisetzung der Gase aus dem Fluid während der Produktion hin.

Der relativ stabile Gehalt an  $\text{CO}_2$ , einer sehr gut löslichen Komponente, im aufgeführten Bereich der Bohrung bedeutet, dass das Gas teufenunabhängig komplett gelöst bleibt. Zwei Proben, deren Konzentration an  $\text{CO}_2$  bei  $> 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{L}^{-1}$  liegt, können Produkte der Karbonatauflösung aus dem Reservoirgestein nach Stimulations- und Reinigungseinsätzen der Bohrung enthalten. Dabei werden dem Spülungsfluid starke Säuren zugesetzt, um Ausfällungen von Eisenoxiden im Reservoir zu vermeiden (*Reinsch et al. 2015 b*). Auch die Konzentration gelöster Edelgase bleibt entlang der Bohrung näherungsweise konstant, mit Ausnahme der Proben aus dem Reservoirbereich, wo der Gehalt der Gase zum Teil doppelt so hoch ist.

Weitere organische Gase (Ethan, Propan, *n*- und *i*-Butan) zeigen ein umgekehrtes Konzentrationsverhalten (Bild 3.2 - 4). Das könnte bedeuten, dass der obere Zuflusshorizont bei rund  $4100 \text{ m}$  (gel-proppant frac) mehr langkettiger Kohlenwasserstoffe produziert als die beiden unteren: bei rund  $4210 \text{ m}$  (gel-proppant frac) und oberhalb von  $4350 \text{ m}$  (water frac). Zusätzlich können Wiederauflösungsvorgänge in der Fluidsäule beim Entgasen eine Rolle gespielt haben (*Langemann et al. 1969, Kölbel et al. 1972*).



**Bild 3.2 - 4.** Teufenabhängiges Konzentrationsprofil gelöster organischer Gase (Ethan, Propan und Butan) bei STP im Tiefenfluid der Produktionsbohrung GrSk 04. Probenahme: März 2012, Mai 2013 und Januar 2014.

Der Gehalt an gelöstem Restgas im übermäßigen Anlagebereich während des Betriebs, der bei der Gasmessung am Förderstrang ermittelt wurde (s. Kap. 3.2.1 und 3.2.2.1), enthält zu Beginn der Fluidförderung durchschnittlich 65 Vol.-% N<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CH<sub>4</sub>, 0,2 Vol.-% Ar und 0,2 Vol.-% He. Besonders stark veränderte sich im Laufe der Versuchsreihe die relative Konzentration von Wasserstoff und Kohlendioxid. In den ersten Versuchstagen nach der Tiefenfluidprobenahme im Mai 2013 wurden teilweise H<sub>2</sub>-Konzentrationen von 10 Vol.-% und CO<sub>2</sub> von bis zu 3 Vol.-% gemessen. Ab dem fünften Fluidförderungsversuch stabilisiert sich der Gehalt von H<sub>2</sub> auf 0,2 - 0,4 Vol.-%. Das CO<sub>2</sub> zeigte bei jedem Versuch zuerst eine Konzentrationszunahme von rund 0,25 bis auf 2 Vol.-% und eine anschließende Konzentrationsabnahme mit sinkendem Fluidanteil aus dem Ringraum.

### 3.2.3 Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik des Tiefenfluids

Tabelle 3.2 - 3. Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik der Tiefenfluidprobenahme vom Mai 2013 bei Umgebungsbedingungen. Angabe der Fluidparameter mit Messtemperatur. Quantitative Zusammensetzung des Formationswassers ist zusätzlich umgerechnet in die Stoffmengenkonzentration.

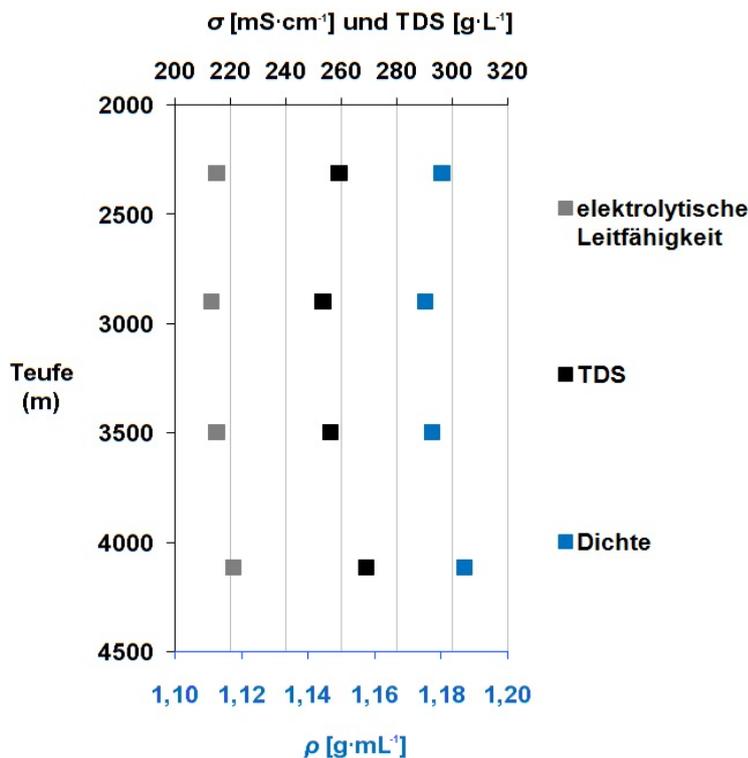
Parameter	Wert		Wert		Wert		Wert	
Teufe [m]	4120		3500		2900		2313	
T* [°C]	144,83		131,25		121,76		106,5	
p* [bar]	434,09		368,6		303,02		238,2	
<b>Vor-Ort-Analytik</b>								
pH**	7,73	20,7 °C	7,6	20,9 °C	7,58	20,9 °C	7,41	18,4 °C
Eh [mV]	-152	20,7 °C	-165	21,5 °C	-137	20,7 °C	-264	19,2 °C
$\sigma$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	221	20 °C	215	20,29 °C	213	20,2 °C	215	18,2 °C
$\rho$ [g·mL <sup>-1</sup> ]	1,187	19,8 °C	1,1773	21,6 °C	1,1751	21,4 °C	1,1801	19,6 °C
TDS [g·L <sup>-1</sup> ]	268,9	-	256,1	-	253,3	-	259,1	-
KS <sub>4,3</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]	6	-	4,4	-	4	-	3	-
<b>Quantitative Analytik</b>								
Element / Verbindung	mg·L <sup>-1</sup>	mmol·L <sup>-1</sup>						
Natrium	39200	1705,1	39600	1722,5	38000	1652,9	37700	1639,9
Kalium	2740	70,1	3120	79,8	2620	67,0	3600	92,1
Kalzium	54000	1347,3	53800	1342,3	52900	1319,9	54800	1367,3
Magnesium	397	16,3	382	15,7	344	14,2	395	16,3
Eisen	47,8	0,9	63,5	1,1	95,3	1,7	174	3,1
Mangan	201	3,7	148	2,7	167	3,0	215	3,9
Aluminium	0,086	0,00319	0,02	0,0007	0,025	0,0009	0,014	0,0005
Ammonium	10,2	0,6	11	0,6	13	0,7	11,4	0,6
Lithium	212	30,5	215	31,0	203	29,2	219	31,6
Bor	142	13,1	132	12,2	130	12,0	131	12,1
Silizium	3,02	0,1	2,89	0,1	3,41	0,1	4,59	0,2
Titan	0,007	0,00014	0,006	0,0001	0,005	0,0001	0,005	0,0001
Chrom	0,063	0,00120	0,043	0,0008	0,084	0,0016	0,048	0,0009
Cobalt	0,003	0,00004	0,001	0,00001	0,001	0,00002	0,001	0,00001
Nickel	0,042	0,00071	0,040	0,0007	0,362	0,0062	0,033	0,0006
Kupfer	0,41	0,00647	0,11	0,0017	0,25	0,0040	0,05	0,0008
Zink	91,5	1,4	102	1,6	87,6	1,3	105	1,6
Germanium	0,0023	0,00003	0,0024	0,00003	0,0022	0,00003	0,0022	0,00003
Arsen	0,198	0,00264	0,024	0,0003	0,050	0,0007	0,010	0,0001
Strontium	1650	18,8	1570	17,9	1520	17,3	1540	17,6
Silber	0,0062	0,00006	0,0057	0,0001	0,0055	0,0001	0,0055	0,0001
Cadmium	1,1	0,00996	0,8	0,0075	0,8	0,0067	1,2	0,0105
Barium	48,5	0,4	47	0,3	44,7	0,3	58,8	0,4
Wolfram	0,029	0,00016	0,015	0,0001	0,012	0,0001	0,016	0,0001
Quecksilber	0,027	0,00013	0,014	0,0001	0,008	0,00004	0,003	0,00002
Blei	4,8	0,023	1,4	0,007	2,5	0,012	2,3	0,011
Fluorid	6,3	0,3	4,8	0,3	5,3	0,3	6,8	0,4
Acetat	3,3	0,1	24,8	0,4	37,1	0,6	26,1	0,4
Formiat	2,1	0,0	7,8	0,2	6,9	0,2	11,4	0,3
Chlorid	160437	4525,4	141903	4002,6	143553	4049,1	155796	4394,5
Bromid	297,1	3,7	287,5	3,6	279,5	3,5	220,5	2,8
Sulfat	190,8	2,0	144,0	1,5	175,9	1,8	100,0	1,0

\*In-situ-Bedingungen der Probenahme

\*\*Werte enthalten die pH-Wertverschiebung (A) bei 25 °C (s. Kap. 3.2.1.1)

### 3.2.3.1 Teufenabhängige Fluideigenschaften

Die Parameter wie Dichte  $\rho$ , TDS (total dissolved solid) sowie elektrolytische Leitfähigkeit  $\sigma$  des Formationswassers in Tiefenfluidproben vom Mai 2013 zeigen eine nichtlineare Zunahme der Werte mit abnehmender Teufe entlang der Bohrung und haben ein Minimum im Bereich von 2900 m (Bild 3.2 - 5). Dabei entspricht die elektrolytische Leitfähigkeit indirekt dem Gehalt dissoziierter Salze und das TDS ergibt die Gesamtkonzentration gelöster Stoffe, einschließlich nicht geladener Moleküle. Diese Parameter zeigen keine Korrelation mit der In-situ-Temperatur oder dem -Druck entlang der Bohrung. Alle drei Größen haben den gleichen Verlauf und spiegeln die Konzentration gelöster Salze wider (Tab. 3.2 - 3).

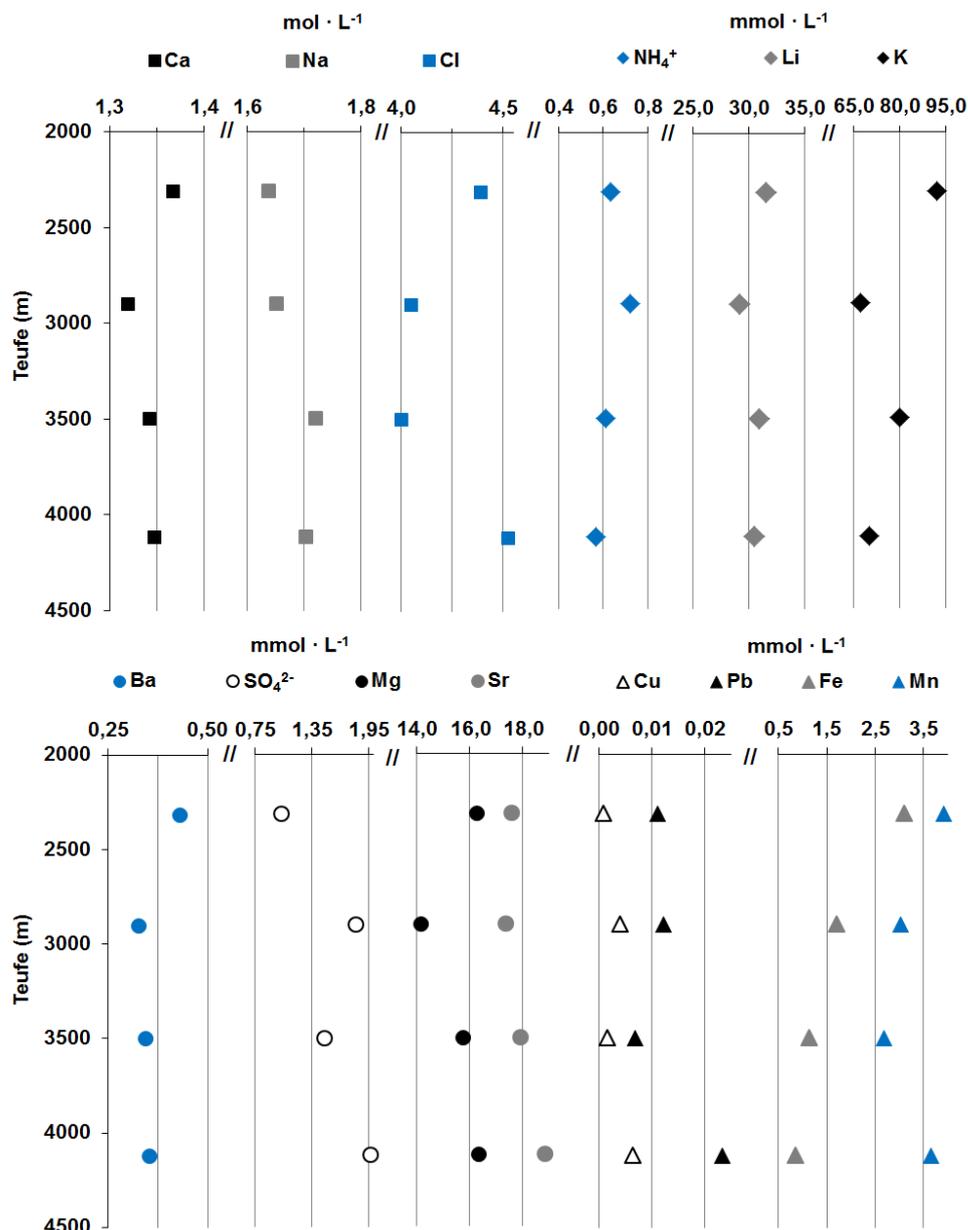


**Bild 3.2 - 5.** Dichte ( $\rho$ ), TDS (total dissolved solid) sowie elektrolytische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) des Formationswassers in Tiefenfluidproben (Mai 2013) im Teufenprofil. Parameter wurden bei  $\sim 20$  °C und Umgebungsdruck ermittelt.

Die Veränderung der Gesamtkonzentration gelöster Stoffe wird nur vom Chloridgehalt näherungsweise wiedergegeben (Bild 3.2 - 6, oben). Die Konzentrationen der restlichen Hauptkomponenten des Fluids ( $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$ ) schwanken im Messfehlerbereich teufenunabhängig (Bild 3.2 - 6, oben; Tab. 3.2 - 3). Die Konzentrationen der Alkalimetalle ( $\text{K}^+$  und  $\text{Li}^+$ ) sowie des Ammoniums zeigen eine geringfügige Zunahme mit abnehmender Teufe bzw. Temperatur. Die Konzentrationszunahme in 2313 m bei Kalzium, Alkalimetallen und Chlorid könnte bedeuten, dass es zu Wiederauflösung im oberen Teil der Bohrung kommt. Hohe Fluidtemperaturen im Betrieb führen im oberen Teil der Bohrung zu starker Dampfbildung (Francke 2014), wobei der Sättigungspunkt der Salze überschritten werden kann.

### Tiefenfluidprobenahme entlang der Produktionsbohrung

Die Konzentrationen der Erdalkalimetalle ( $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) korrelieren mit dem Gehalt von Sulfat (Bild 3.2 - 6, unten) und belegen die Ausfällung schwerlöslicher, mit  $Pb^{2+}$  und  $Sr^{2+}$  angereicherter Bariumsulfate beim Überschreiten des Sättigungspunkts (Banks 2013, Regenspurg et al. 2015 a).



**Bild 3.2 - 6.** Konzentration der im Formationswasser gelösten Elemente der Tiefenfluidproben (Mai 2013) im Teufenprofil. Oben: Kalzium (Ca), Natrium (Na), Chlorid (Cl), Ammonium ( $NH_4^+$ ), Lithium (Li), Kalium (K). Unten: Barium (Ba), Sulfat ( $SO_4^{2-}$ ), Magnesium (Mg), Strontium (Sr), Kupfer (Cu), Blei (Pb), Eisen (Fe), Mangan (Mn).

Außerdem könnte das Aussalzen von weniger löslichen Komponenten bei Abkühlung des Fluids im Ringraum zu Ausfällungsprozessen beigetragen haben (*Mersmann et al. 2005*). Das Aussalzen oder Fällung mit Neutralsalzen bedeutet den Entzug der Wassermoleküle aus der Hydrathülle schwerlöslicher Salze bei der Zugabe der leichtlöslichen Neutralsalze. Dieser Effekt basiert auf der Differenz der Solvatationsenergie unterschiedlicher Salze (*Ackermann 2013*). Bei hohen Konzentrationen von Alkalimetallchloriden könnte dieser Effekt auch im GrSk-Fluid wirksam werden.

Sulfate von Strontium und Barium sowie Kupfer (als  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{CuO}$ ) und Blei (als  $\text{PbOHCl}$  - Laurionit) sind außerdem die Hauptbestandteile massiver Ausfällungen in der Produktionsbohrung (*Regensburg et al. 2015 a*).

In hochsalinaren Formationswässern liegen gelösten Kupfer und Blei bei neutralen pH-Bedingungen hauptsächlich als zweiwertige Chloridkomplexe in der Oxidationsstufe II vor (*Hanor 1994, Sigg & Stumm 1996*). Die Konzentration beider Elemente ist im Reservoirbereich am höchsten mit  $\text{Cu} = 6,5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $\text{Pb} = 23 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und verringert sich bis auf die Hälfte in höheren Bereichen der Bohrung (Bild 3.2 - 6, unten). Hervorgerufen wird dieser Konzentrationsabfall durch die elektrochemische Reduktion von Kupfer zu  $\text{Cu}^0$  an der Stahlverrohrung unter Freisetzung von  $\text{Fe}^{2+}$  (*Regensburg et al. 2015 a*). Die Bildung von  $\text{PbOHCl}$  im pH-Bereich 7 bis 8 wird mit abnehmender Temperatur begünstigt und aufgrund sehr geringer Löslichkeit der Verbindung wird das Blei aus dem Fluid ausgefällt (*Zorn 2013*). Ähnliches Konzentrationsverhalten zeigen auch Quecksilber und Cobalt. Andere Schwermetalle wie Cadmium, Nickel, Chrom und Zink variieren teufenunabhängig (Tab. 3.2 - 3).

Auch schwerlösliche Eisen- und Manganoxide sind Komponenten der Ausfällungen in der Produktionsbohrung sowie im übertägigen Anlagebereich. In sauerstofffreien Formationswässern bei pH-Werten zwischen 5 und 8 liegen die beiden Elemente überwiegend gelöst als  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  vor (*Christensen et al. 2000*). Die grafische Auftragung im Teufenprofil zeigt eine Konzentrationszunahme beider Elemente mit abnehmender Teufe. Dabei zeigt die Eisenkonzentration eine lineare Korrelation mit der Mantelfläche der Stahlverrohrung. Beide Elemente sind nicht nur die Bestandteile des Originalfluids, sondern auch Komponenten des Carbonstahls (*Wiener et al. 2009*), die bei Korrosionsvorgängen freigesetzt werden. Zur Korrosion der Stahlverrohrung trägt einerseits die kathodische Reduktion von Kupfer bei, andererseits erfolgt die Eisenoxidation unter anoxischen Bedingungen mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung (*Reardon 1996, Regensburg et al. 2015 a*).



Das Redoxpotential (Eh) des Fluids zeigt keine Korrelation mit dem Eisengehalt, dafür aber eine positive lineare Korrelation mit dem pH-Wert (Bild 3.2 - 7, links). Das könnte bedeuten, dass die Redoxbedingungen in der Bohrung teilweise vom pH kontrolliert werden.

### **3.2.4 Bewertung verwendeter Methoden**

Die Fluidprobenahme mittels PDS-System ist eine für den Einsatz in den Bohrungen speziell entwickelte Methode (*Wolff - Boenisch & Evans 2014*). Diese Methode hat in GrSk die Ermittlung der Gas-Wasser-Verhältnisse sowie die Zusammensetzung der gelösten Gase in unterschiedlichen Tiefen der Produktionsbohrung ermöglicht. Trotz der Abkühlung der Probe während des Transports wurden bei der Entgasung keine Anzeichen für die temperaturbedingten Ausfällungen im PDS-Sampler beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass die chemische Zusammensetzung des Formationswassers bei dem Transfer und Transport der Probe unverändert bleibt.

Die Anwendung der Geräte zur Phasenseparation und Bestimmung der Gas-Wasser-Verhältnisse in der Tiefenfluidprobe nach *Wiersberg et al. (2004)* gehört noch nicht zu einer standardisierten Methode (Bild A - 1 im Anhang). Der Anhang A - 1 beschreibt die Fehlerfortpflanzung verwendeter Instrumente. Die Methode ergibt einen Messfehler von rund 5 %, das durch die Anwendung eines empfindlicheren Vakuum-Messgeräts verbessert werden kann.

### 3.3 Fluidmonitoring im Anlagenbetrieb

#### 3.3.1 Methodik

##### 3.3.1.1 In-situ Fluid-Geochemisches Monitoringsystem (FluMo)

Das mobile Fluid-Monitoringsystem (FluMo) stellt eine computerisierte Anlage dar (Bild 3.3 - 1), die vom GFZ speziell für Anwendungen am Standort Groß Schönebeck entwickelt wurde und als Bypass an unterschiedlichen Stellen der Funktionshalle angeschlossen werden kann. FluMo ermöglicht eine Echtzeiterfassung physikochemischer Fluidparameter bei In-situ-Bedingungen. Eine detaillierte technische Beschreibung des FluMo ist in *Milsch et al. (2013)* zu finden.

**Bild 3.3 - 1.** Fluid-Geochemisches Monitoringssystem (FluMo), installiert am Standort Groß Schönebeck.



Die Fluidzirkulation im FluMo wird von einer systemeigenen Pumpe realisiert. Zusätzlich enthält das System einen Wärmetauscher, um die Fluidtemperatur je nach Bedarf manuell kontrollieren zu können. So können die temperaturbedingten Veränderungen der Fluideigenschaften in der Geothermianlage simuliert werden. Die Dichtemessung erfolgt nach der Biegeschwinger-Methode und wird im FluMo-System als erster Parameter erfasst. Der Druck wird als nächster Parameter im Systemkreislauf bestimmt.

Die Fluidparameter wie pH und Eh sowie O<sub>2</sub>-Konzentration und Temperatur werden im Sekundentakt von zwei Elektrodengruppen erfasst. Die erste Gruppe der Elektroden mit einer ZrO<sub>2</sub>-Elektrode für pH-Messungen, einer Pt-Elektrode zur Bestimmung des Redoxpotentials und dazugehöriger Ag/AgCl-Referenzelektrode ist für hohe Temperaturen (ab 110 °C) ausgelegt. Die zweite Elektrodengruppe ist im FluMo-Kreislauf nach dem

Wärmetauscher angeschlossen und besteht aus einem pH-Sensor (Gel-Kompaktglaselektrode im 3 M KCl mit 6 bar Überdruck, Teflondiaphragma und Ag/AgCl-Doppelgelreferenz), einem Eh-Sensor (Pt-Elektrode mit Teflondiaphragma im 3 M KCl Ag/AgCl-Doppelgelreferenz) und einem O<sub>2</sub>-Sensor (amperometrisches Messprinzip mit Silberanode).

Bei einem siebentägigen, kontinuierlichen Fluidförderungsversuch im April 2012 wurde, das FluMo zum ersten Mal nach einer Optimierungsphase in Betrieb genommen (*Feldbusch et al. 2013*). Der Fluidzufluss zum FluMo erfolgte aus dem Anschluss im Rohrleitungssegment der Funktionshalle nach der Feinfiltergruppe. Zurückgeführt wurde das vermessene Fluid kurz vor der Injektionspumpe (s. Bild 1.1 - 3). Die Durchflussrate von rund 1,7 L · min<sup>-1</sup> im FluMo wurde so eingestellt, dass der Druck von 4 - 5,5 bar im System erreicht werden konnte (*Milsch et al. 2013, Feldbusch et al. 2013*).

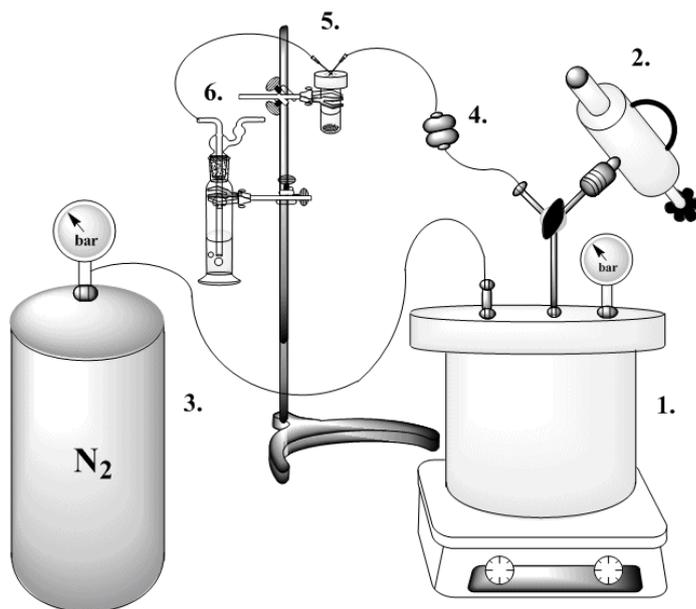
Zur Erfassung von Fluidparametern in diesem Experiment wurde nur die zweite Elektrodengruppe genutzt (s. Kap. 3.3.2.1 und 3.3.2.2), ohne den Einsatz des Wärmetauschers. Die Kalibrierung der verwendeten Elektroden wurde außerhalb der FluMo-Anlage mittels Standardpufferlösungen durchgeführt. Die beim Fluidmonitoring verwendete pH-Elektrode ergab die Verschiebung von  $A = 1,1$  bei 25 °C (s. Kap. 3.2.1.1). Da es sich um eine temperaturabhängige Größe handelt, wurde der  $A$ -Wert zusätzlich bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 10 und 80 °C mit einem Standard bei pH = 7 bestimmt. Die pH-Verschiebung ( $A$ ) zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit und ergibt bei grafischer Auswertung folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pH}_{\text{exp}} + A(T) \\ &= \text{pH}_{\text{exp}} + \frac{\Delta A}{\Delta T} \cdot T + A_{T=0} \\ &= \text{pH}_{\text{exp}} + 7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot T + 1,05 \end{aligned}$$

Graphisch durchgeführte Extrapolation der Messreihe ergibt  $A_{T=0} = 1,05$  bei 0 °C. Der ermittelte Faktor (Anstieg) beträgt  $7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  und erzeugt die Erhöhung des resultierenden pH-Werts, im Temperaturbereich der Fluidförderung (60 °C - 150 °C) um  $\Delta\text{pH} = 0,63$  (*Feldbusch et al. 2013*). Mit Hilfe dieser Gleichung wurde der experimentell ermittelte in-situ pH-Wert ( $\text{pH}_{\text{exp}}$ ) anschließend korrigiert (s. Kap. 3.3.2.1 und 3.3.2.2).

### 3.3.1.2 Vor-Ort-Analytik

Das In-situ-Monitoring mittels FluMo wurde von den Probenahmen am Bohrkopf der Produktionsbohrung begleitet. Die Proben wurden unter Sauerstoffausschluss bei Produktionsbedingungen (In-situ-Druck und Temperatur) mittels einer speziell dafür modifizierten Apparatur mit einem 50 mL Sampler entnommen und in ein Autoklav-System unter Stickstoffatmosphäre überführt (*Banks 2013*). Anschließend wurde die Probe auf die  $p$ - $T$ -Bedingungen der Probenahme gebracht und filtriert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Autoklav mit einem zusätzlichen Leitungssystem modifiziert, um das Formationswasser unter sauerstofffreien Bedingungen filtrieren und abfüllen zu können (Bild 3.3 - 2). Dieser Vorgang verhindert die Ausfällung schwerlöslicher Eisen- und Manganoxide und die Veränderung der Zusammensetzung. Die auf diese Art abgefüllten Proben wurden zur Bestimmung der Anionenkonzentration und TOC verwendet.



**Bild 3.3 -2.** Geräte für die Überführung der Tiefenfluidproben: 1. Wärmeisolierter Hochdruck-Autoklav mit einer Rühr-Heizplatte, 2. Stickstoffgefüllter Inline-Sampler für sauerstofffreie Probenahme, 3. Stickstoffvorratsflasche (200 bar), 4. Filtrationseinheit mit 0,24 µm Membranfilter, 5. Septumflasche für die Probe, 6. Blasenzähler mit Silikonöl. (*Banks 2013, Feldbusch et al. 2013*).

Das filtrierte Formationswasser wurde, entsprechend der Beschreibung im Kap. 3.2.1.1, sofort für die Bestimmung der Dichte, pH, Eh, TDS, Säurekapazität ( $KS_{4,3}$ ) sowie für die Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung verwendet.

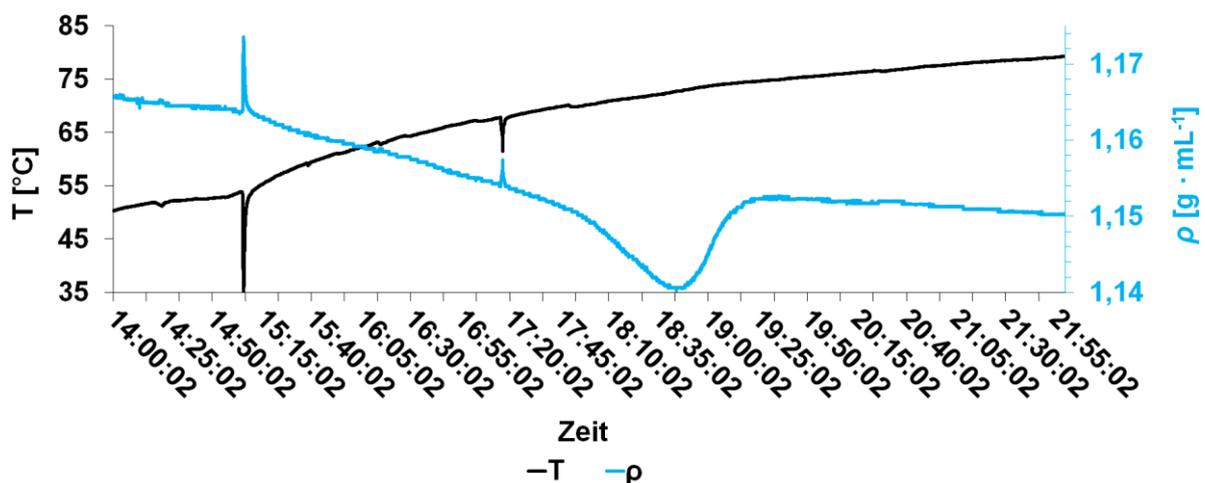
### 3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.3.2.1 Startphase der Fluidförderung

Entsprechend dem  $p$ - $T$ -Gradient der Produktionsbohrung in der Betriebsruhephase der Anlage (Fig. 8 in Francke (2014)), stellt sich ein teufenabhängiges thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Fluidkomponenten entlang der Bohrung ein. Der siebentägige, kontinuierliche Fluidförderungsversuch im April 2012 wurde zu Beginn der Fluidförderung von verhältnismäßig hohen Förderraten der Förderpumpe mit bis zu  $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  begleitet. In der ersten halben Stunde fiel die Produktion auf rund  $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , in den nächsten 36 h auf rund  $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Bei diesen Förderraten wurde der Anlagenbetrieb fortgeführt. Der überwiegende Anteil des Fluids wird zu Beginn des Versuches aus dem Ringraum (oberhalb der Förderpumpe) gefördert (Reinsch et al. 2015 a). Das gesamte aus dem Ringraum geförderte Fluidvolumen betrug rund  $60 \text{ m}^3$  und 75 % davon wurden in den ersten sechs Produktionsstunden gefördert.

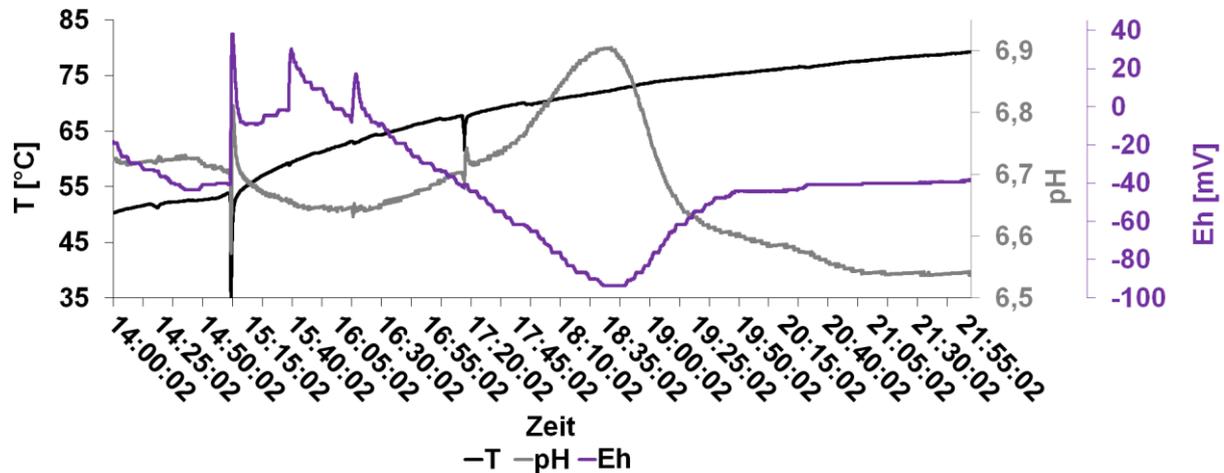
Ein anderer Teil des Fluids, das beim Start der Anlage in die Fluidzirkulation einbezogen wird befindet sich im Gasabscheider ( $\sim 2 \text{ m}^3$  Fassungsvermögen) und Pufferspeicher ( $\sim 4 \text{ m}^3$  Fassungsvermögen) der Funktionshalle (s. Bild 1.1 - 3). Vor dem Start der Anlage ist das Fluid bei maximal 10 bar übertage auf  $4 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und unterscheidet sich dadurch in den physikochemischen Eigenschaften von dem Fluid in der Produktionsbohrung.

Starke Schwankungen physikochemischer Parameter zu Beginn der Fluidförderung spiegeln die Mischungsprozesse des Fluids aus unterschiedlichen Teilen des geothermischen Kreislaufs wider (Bild 3.3 - 3 und 3.3 - 4).



**Bild 3.3 - 3.** Dichte ( $\rho$ ) und Fluidtemperatur ( $T$ ) bei In-situ-Bedingungen der übertägigen Anlage. Datenaufnahme im Sekundentakt mittels FluMo am 17. April 2012 (Feldbusch et al. 2013).

Die Dichte des Fluids bei In-situ-Bedingungen der übertägigen Anlage beträgt zu Beginn der Förderung  $1,1657 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  und nimmt im Laufe der Produktion linear (mit  $\Delta\rho/\Delta T \approx -0,5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ab. Eine grafische Extrapolation der Messwerte auf  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  ergibt  $\sim 1,919 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  bei dem In-situ-Druck (4 - 5,5 bar).



**Bild 3.3 - 4.** Redoxpotential (Eh), pH-Wert (korrigiert entsprechend der pH-Verschiebung (A) und deren Temperaturabhängigkeit) und Fluidtemperatur (T) bei In-situ-Bedingungen der übertägigen Anlage. Datenaufnahme im Sekundentakt mittels FluMo am 17. April 2012 (Feldbusch et al. 2013).

Eine Ausnahme mit einer starken Dichteverringerung von  $1,153$  auf  $1,141 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  wurde am ersten Produktionstag zwischen 17:30 und 19:30 beobachtet (Bild 3.3 - 3). Im gleichen Zeitraum stieg der pH-Wert von 6,65 auf 6,91 und der Eh-Wert sank auf einen minimalen Wert von  $-94 \text{ mV}$  (Bild 3.3 - 4). Diese Anomalie fiel zeitlich mit der Fluidförderung aus den oberen Schichten der Fluidsäule im Ringraum (s. Bild. 3.4 - 1) zusammen. Die geringe Dichte des Formationswassers im oberen Teil der Fluidsäule kann durch Verdünnungsprozesse während des Anlagenbetriebs erklärt werden. Der mit dem Formationsgas aufsteigender Wasserdampf, der sich in der Betriebsphase im Ringraum ( $V_{\text{Ringraum}} \approx 93 \text{ m}^3$ ) oberhalb der Fluidsäule sammelt, kühlt in oberen Bereichen der Bohrung wieder ab und kondensiert anschließend. Die nachträgliche Durchmischung von verdünnten Fluidschichten mit dem Originalfluid unter der Produktionspumpe wird durch den Dichteunterschied verhindert. Der Anstieg des pH-Werts und die Abnahme des Eh-Werts wird dabei durch die Verringerung der Ionenstärke des Formationswassers und daraus resultierender Veränderung der pH-Verschiebung (A) der Elektrode hervorgerufen (s. pH-Wert-Verschiebung im Kap. 3.2.1.1).

Der pH- und Eh-Wert zeigt im Graphen keine erkennbare Temperaturabhängigkeit, tendenziell jedoch sinkt der pH-Wert mit steigender Temperatur von 6,73 bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  auf 6,54

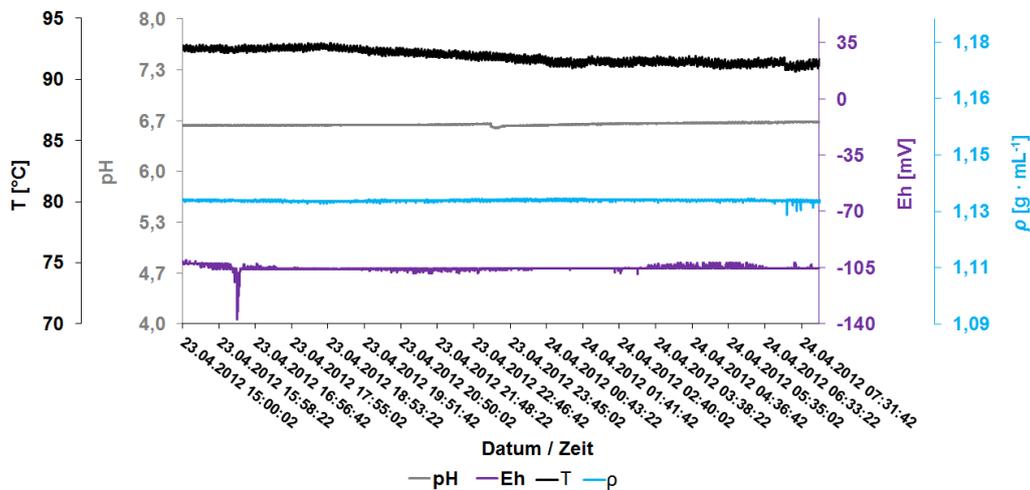
bei 79 °C. Das Redoxpotential ist die Größe mit der geringsten Stabilität und variiert zu Beginn der Fluidförderung zwischen - 90 und 40 mV.

Der kurzfristige Temperaturabfall um 15:06 und 17:16, der als schmaler Peak im Bild 3.3 - 3 und 3.3 - 4 zu erkennen ist und von anderen Parametern widergespiegelt wird, wird durch den temporären Ausfall der FluMo-Zirkulationspumpe verursacht.

### 3.3.2.2 Fluidförderung bei stabilen Temperaturbedingungen

Bei konstanten Produktionsbedingungen und stabilen Fluidtemperaturen von rund 100 °C in der übertägigen Anlage, stabilisierten sich auch die physikochemischen Parameter des Fluids (Bild 3.3 - 5). Der Pegel der Fluidsäule in der Bohrung war während der gesamten Phase unverändert auf dem Minimum. Das bedeutet, dass das geförderte Fluid vollständig aus dem Reservoir stammt.

Bei Temperaturen zwischen 92 und 94 °C im FluMo-Kreislauf beträgt die Dichte  $1,1325 \pm 0,0002 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , der Eh-Wert  $-105,5 \pm 1,3 \text{ mV}$  und der pH-Wert  $6,61 \pm 0,002$ . Der O<sub>2</sub>-Gehalt im Fluid liegt zwischen 0 und 1 mg · L<sup>-1</sup>.

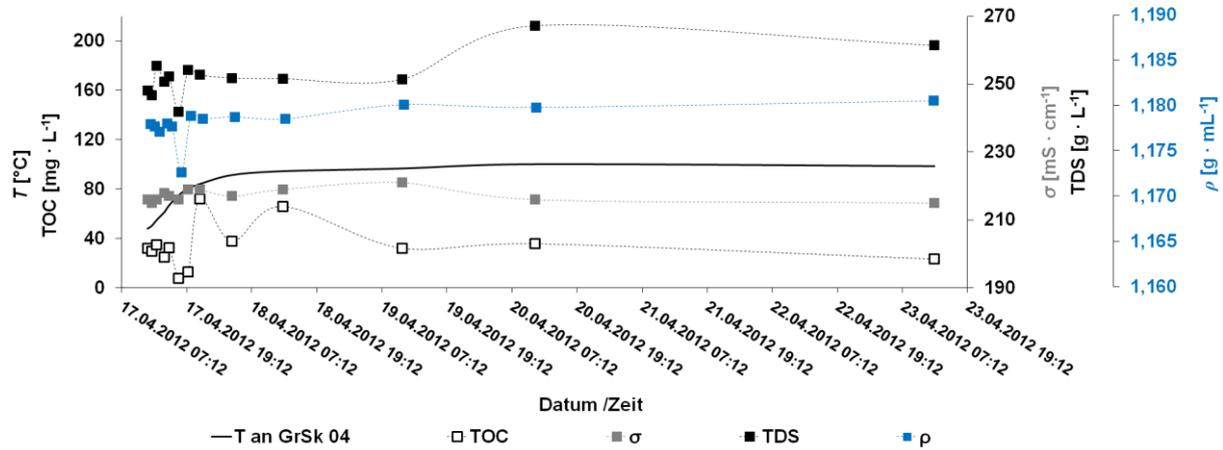


**Bild 3.3 - 5.** Redoxpotential (Eh), pH-Wert (korrigiert entsprechend der pH-Verschiebung (A) und deren Temperaturabhängigkeit) und Fluidtemperatur (T) bei In-situ-Bedingungen der übertägigen Anlage sowie Dichte ( $\rho$ ). Datenaufnahme im Sekundentakt mittels FluMo am 23. und 24. April 2012 (Feldbusch et al. 2013).

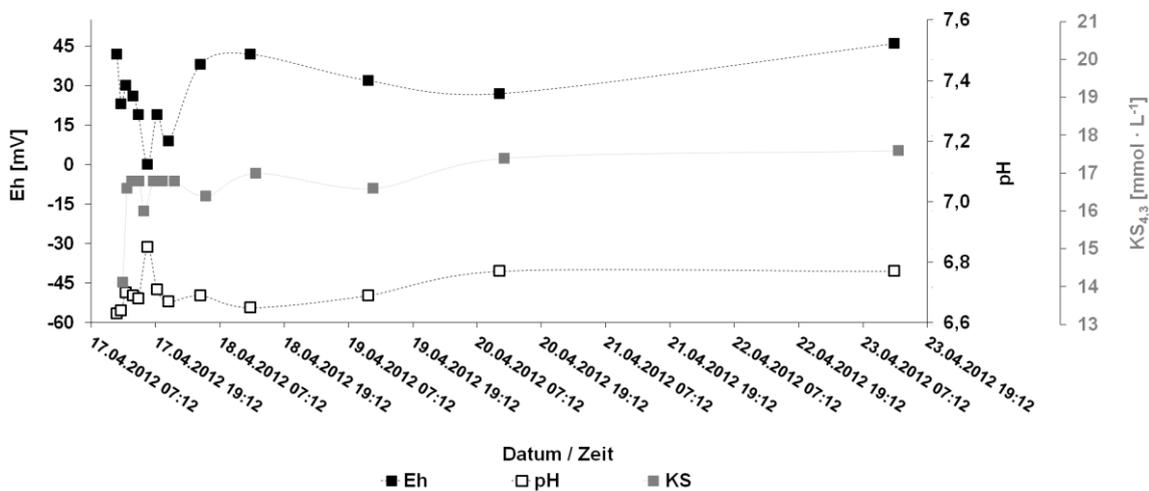
### 3.3.2.3 Vor-Ort-Analytik

Die bei Umgebungsbedingungen ermittelten Fluideigenschaften, in den am Bohrkopf zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Fluidförderung in April 2012 genommenen Proben, zeigten ähnlich wie beim In-situ-Monitoring (s. Kap. 3.3.2.1) eine höhere Schwankung der

Messwerte zu Beginn der Fluidförderung und anschließend eine Stabilisierung der Werte bei stabilen Produktionsbedingungen (Tab. 3.3 - 1).



**Bild 3.3 - 6.** Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik bei Umgebungsbedingungen: TDS (total dissolved solids), Dichte ( $\rho$ ), elektrolytische Leitfähigkeit ( $\sigma$ ), TOC (total organic carbon) und Fluidtemperatur ( $T$ ) bei In-situ-Bedingungen der übertägigen Anlage. Betriebsbegleitendes Fluidmonitoring im April 2012. Probenahme am Bohrkopf der GrSk 04.

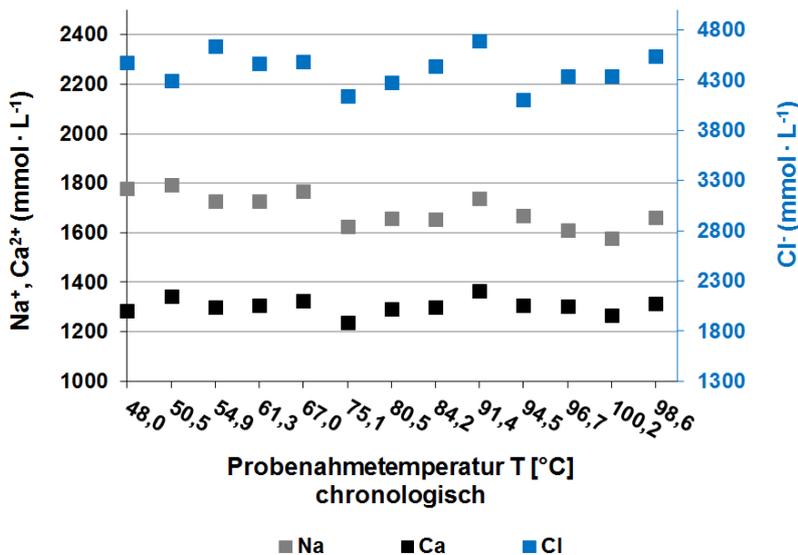


**Bild 3.3 - 7.** Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik bei Umgebungsbedingungen: Redoxpotential ( $E_h$ ), Säurekapazität ( $KS_{4,3}$ ) und pH-Wert (korrigiert entsprechend der pH-Verschiebung ( $A$ )). Betriebsbegleitendes Fluidmonitoring im April 2012. Probenahme am Bohrkopf der GrSk 04.

Besonders stark variierten die TDS ( $252,7 \pm 6,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), TOC ( $34 \pm 18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $KS_{4,3}$  ( $16,6 \pm 0,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), pH ( $6,7 \pm 0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) und Eh ( $27 \pm 13 \text{ mV}$ ) (Bild 3.3 - 6 und 3.4 - 7). Die Dichte ( $1,1775 \pm 0,0019 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) und die elektrolytische Leitfähigkeit ( $217 \pm 2 \text{ mV}$ ) blieben während des gesamten Versuchs verhältnismäßig stabil (Bild 3.3 - 6 und 3.3 - 7). Dichte, elektrolytische Leitfähigkeit und TDS zeigten dabei eine geringfügige Zunahme der Werte im Laufe der Fluidförderung. Auch hier lässt sich die im Kap. 3.3.2.1

beschriebene Dichteverringering am 17. April 2012 zwischen 17:30 und 19:30 erkennen, die sich auch auf andere Fluidparameter auswirkt.

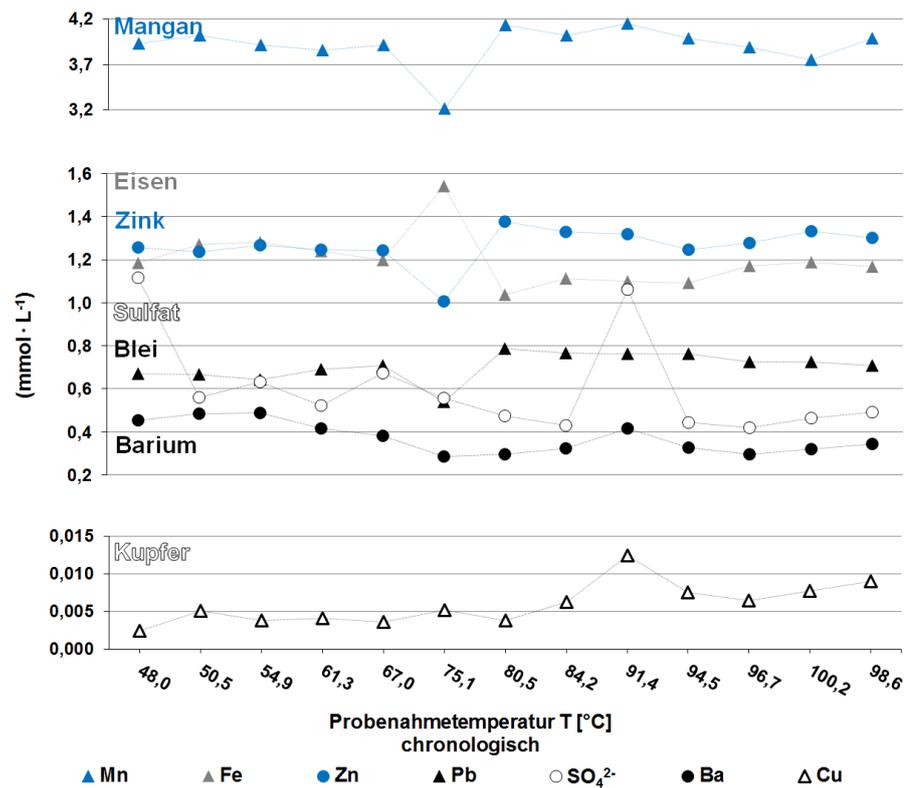
Der  $KS_{4,3}$ -Wert (Tab. 3.3 - 1), der der  $HCO_3^-$ -Konzentration äquivalent ist, zeigte eine positive lineare Korrelation mit der In-situ-Temperatur und wurde von einem Anstieg des  $CO_2$ -Anteils in der Gasphase begleitet (s. Kap. 3.4.2.2). pH und Eh des Fluids bei Umgebungsbedingungen ergaben im Gegenteil keine Korrelation mit der In-situ-Temperatur. Der TOC-Wert zeigte eine starke Schwankung während der gesamten Produktionszeit und weist somit auf eine unregelmäßige Verteilung des organischen Materials im Reservoirfluid hin. Die chemische Zusammensetzung des Formationswassers während des Versuchs zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der In-situ-Temperatur des Fluids (Tab. A - 1; Bild 3.3 - 8 und 3.3 - 9). Die Zusammensetzung der Hauptkomponenten ( $Cl^-$ ,  $Na^+$  und  $Ca^{2+}$ ) bleibt im Rahmen des Messfehlers konstant (s. Tab 3.2 - 1). Nur die Konzentration von Natrium nimmt im Laufe der Produktion geringfügig ab. Genauso stabil verhalten sich die Konzentrationen restlicher Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Halogenide (s. Tab. A - 1 im Anhang).



**Bild 3.3 - 8.** Stoffmengenkonzentrationen von Chlorid, Natrium und Kalzium im Formationswasser. Betriebsbegleitendes Fluidmonitoring im April 2012. Probenahme am Bohrkopf der GrSk 04.

Die Konzentrationen der Elemente, die zur Bildung von Ausfällungen im geothermischen Kreislauf beitragen (Regenspur et al. 2014), sind im Bild 3.3 - 9 dargestellt. Die Konzentrationen von Eisen, Barium und Sulfat nahmen während der Startphase geringfügig ab, was mit der Förderung von weniger gesättigtem Fluid aus dem Ringraum verbunden sein kann (s. Kap. 3.3.2.1). Bei der maximalen Absenkung der Fluidsäule im Ringraum und beim Erreichen einer stabilen Produktionsrate aus dem Reservoir, steigt die Konzentration dieser Elemente bei Temperaturen oberhalb 96 °C geringfügig an. Ähnlich verhält sich auch Kupfer. Die Konzentrationen von Blei, Zink und Mangan korrelieren nicht mit der produzierten Fluidmenge oder In-situ-Temperatur.

**Bild 3.3 - 9.** Stoffmen-  
genkonzentration von  
Mangan, Eisen, Zink,  
Sulfat, Blei, Barium  
und Kupfer im  
Formationswasser.  
Betriebsbegleitendes  
Fluidmonitoring im  
April 2012. Probe-  
nahme am Bohrkopf  
der GrSk 04.



Nur jeweils eine Probe bei 75,1 °C zeigte eine Abnahme der Konzentration dieser Elemente. Diese Probe wurde zum Zeitpunkt der Dichteverringering des Fluids genommen, die während der Startphase mittels FluMo aufgezeichnet wurde (s. Kap. 3.3.2.1).

### 3.3.3 Bewertung der verwendeten Methoden

Der erste Einsatz von FluMo zeigte, dass das Monitoringsystem leicht zu bedienen ist und liefert dabei große Mengen an Daten bei In-situ-Bedingungen und in Echtzeit ohne einen hohen instrumentellen Aufwand. Als eine Schwachstelle im System haben sich die pH- und Eh-Sensoren mit 3 M KCl Ag/AgCl-Doppelgelreferenz der zweiten Elektrodengruppe erwiesen. Im hochsalinaren Fluid bei In-situ-Drücken haben die Sensoren eine sehr geringe Einsatzdauer aufgrund der Entwässerung und Vergiftung der Referenzelektrode.

Die Modifikation des Geräteaufbaus für die Überführung der Fluidproben (s. Bild 3.3 - 2) hat die Abfüllung des Formationswassers unter sauerstofffreien Bedingungen ermöglicht, wobei die Ausfällung von schwerlöslichen Eisen- und Manganoxiden in der Probe verhindert werden konnte. Diese Methode macht die Zugabe von starken Säuren bei der Probenvorbereitung überflüssig und ermöglicht somit eine genauere Quantifizierung der Fluidzusammensetzung.

**Tabelle 3.3 - 1. Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik bei Umgebungsbedingungen. Betriebsbegleitendes Fluidmonitoring im April 2012. Probenahme am Bohrkopf der GrSk 04. Angabe der Werte mit Messtemperatur und dazugehörigen Mittelwerten sowie Standardabweichungen.**

Probenahme Datum und Zeit	Fluidtemperatur an GrSk 4 [°C]	Kumuliertes Fördervolumen [m <sup>3</sup> ]	$\sigma$ [mS·cm <sup>-1</sup> ]	Eh [mV]	pH	$\rho$ [g·mL <sup>-1</sup> ]	TDS [g·L <sup>-1</sup> ]	TOC [mg·L <sup>-1</sup> ]	KS <sub>4,3</sub> [mmol·L <sup>-1</sup> ]
17.04.2012 12:00	48,0	9,9	216 (25,2 °C)	42 (25,7 °C)	6,63 (23,3 °C)	1,1773 (23,9 °C)	248,1	32,1	14,1
17.04.2012 12:50	50,5	37,5	215 (26,1 °C)	23 (26,4 °C)	6,64 (26,1 °C)	1,1771 (23,7 °C)	246,7	29,6	16,6
17.04.2012 13:40	54,9	56,9	216 (26,5 °C)	30 (26,4 °C)	6,70 (24,1 °C)	1,1765 (23,7 °C)	255,3	34,9	16,8
17.04.2012 15:05	61,3	88,6	218 (26,0 °C)	26 (26,7 °C)	6,69 (24,2 °C)	1,1774 (23,5 °C)	250,7	25,0	16,8
17.04.2012 16:00	67,0	108,3	217 (26,8 °C)	19 (27,7 °C)	6,68 (25,1 °C)	1,1771 (23,5 °C)	252,2	32,6	16,0
17.04.2012 17:45	75,1	144,9	216 (26,1 °C)	- 1 (27,4 °C)	6,85 (24,7 °C)	1,1722 (23,9 °C)	241,8	7,6	16,8
17.04.2012 19:30	80,5	180,1	219 (26,6 °C)	19 (27,6 °C)	6,71 (24,3 °C)	1,1782 (23,8 °C)	254,2	13,1	16,8
17.04.2012 21:40	84,2	222,0	219 (26,5 °C)	9 (26,2 °C)	6,67 (24,1 °C)	1,1779 (23,6 °C)	252,7	72,0	16,8
18.04.2012 03:35	91,4	332,8	217 (27,7 °C)	38 (27,7 °C)	6,69 (23,4 °C)	1,1781 (23,6 °C)	251,8	37,8	16,4
18.04.2012 12:55	94,5	496,5	219 (26,5 °C)	42 (26,3 °C)	6,65 (23,5 °C)	1,1779 (23,3 °C)	251,6	66,0	17,0
19.04.2012 10:55	96,7	851,9	221 (23,0 °C)	32 (23,0 °C)	6,69 (20,5 °C)	1,1794 (20,5 °C)	251,4	32,0	16,6
20.04.2012 11:25	100,2	1260,4	216 (26,6 °C)	27 (26,2 °C)	6,77 (26,5 °C)	1,1791 (23,1 °C)	267,2	35,8	17,4
23.04.2012 13:05	98,6	2354,4	215 (26,6 °C)	46 (26,6 °C)	6,77 (26,6 °C)	1,1798 (23,6 °C)	261,4	23,4	17,6
<b>Mittelwert:</b>			<b>217,2</b>	<b>27,1</b>	<b>6,7</b>	<b>1,1775</b>	<b>252,7</b>	<b>34,0</b>	<b>16,6</b>
<b>Standardabweichung:</b>			<b>1,8</b>	<b>13,6</b>	<b>0,1</b>	<b>0,0019</b>	<b>6,3</b>	<b>17,9</b>	<b>0,8</b>

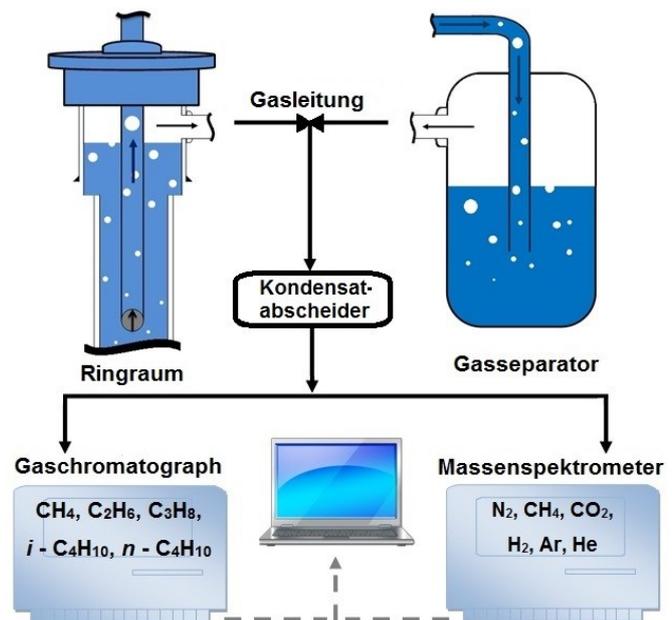
\*Werte enthalten die pH-Wert-Verschiebung (A) bei 25 °C (s. Kap. 3.2.1.1)

### 3.4 Online-Gasmonitoring

#### 3.4.1 Aufbau der Messung

Die Ableitung des aus dem GrSk-Fluid freigesetzten Formationsgases erfolgt bei rund 10 bar an zwei fest installierten Punkten der übertägigen Anlage: am Ringraum der Produktionsbohrung und am Gasabscheider in der Funktionshalle (s. Bild 1.1 - 3). Die Gasleitungen führen von beiden Stellen bei Umgebungsdruck und -temperatur zu einer gemeinsamen Leitung (Bild 3.4 - 1), wo die beiden Gasströme vermischt und über einen Entlüfter als Luftgemisch in die Umgebung abgegeben werden.

**Bild 3.4 - 1.** Schematische Darstellung der Online-Gasmessung am Standort GrSk.



Das Online-Gasmonitoring ist eine bei dem wissenschaftlichen Bohren und in der Geothermieforschung weitverbreitete und bewährte Überwachungsmethode für die gasförmigen Bestandteile des Fluids (Zimmer 1993, Naumann 2000).

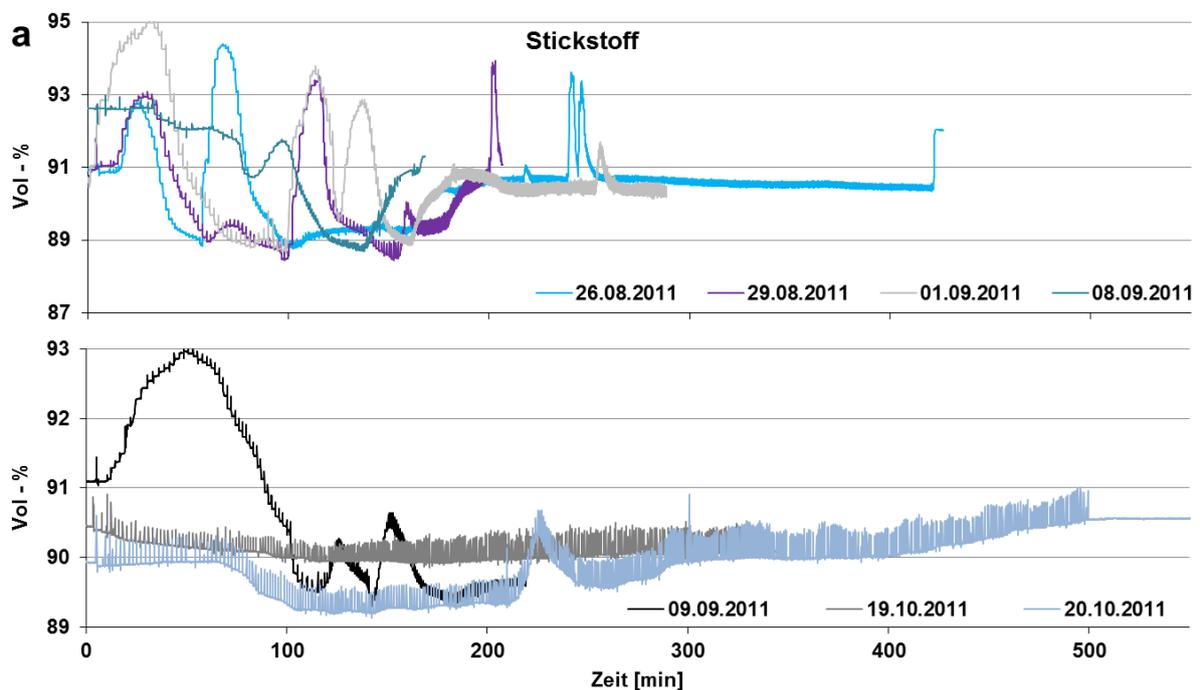
Das Formationsgas für die Online-Gasmessung wurde von der Gasleitung abgezweigt und über eine leere Gaswaschflasche geleitet, um das Wasserkondensat abzutrennen. Das abgeleitete Gas wurde anschließend über ein T-Stück auf den Massenspektrometer (MS) und den Gaschromatograph (GC) verteilt. Die Anwendung der Geräte erfolgte entsprechend der Beschreibung im s. Kap. 3.2.1. Da im GC Luft als Trägergas verwendet wird, wurde zwischen dem GC und der Luftpumpe eine Gaswaschflasche mit Silicagel-Trockenmittel-Perlen eingebracht, um das Wasserkondensat aufzufangen. Die Messung mit dem MS erfolgte im 1-Minuten- und mit dem GC im 20-Minuten-Takt.

### 3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

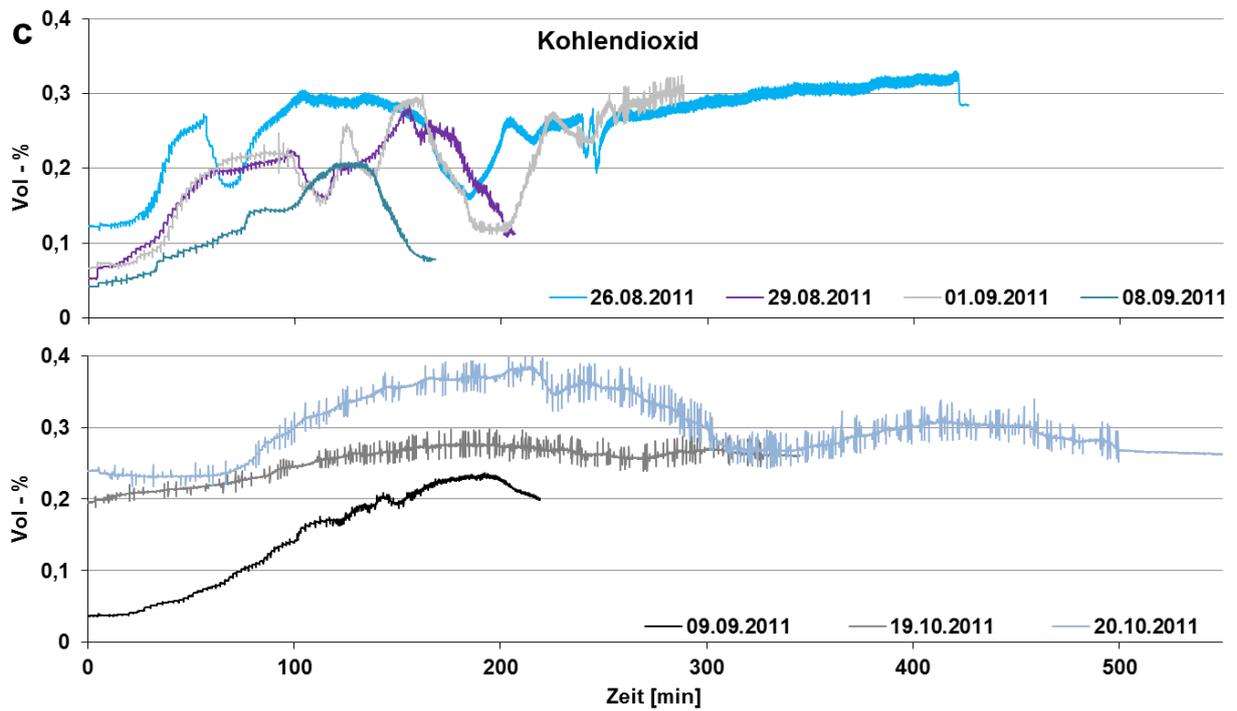
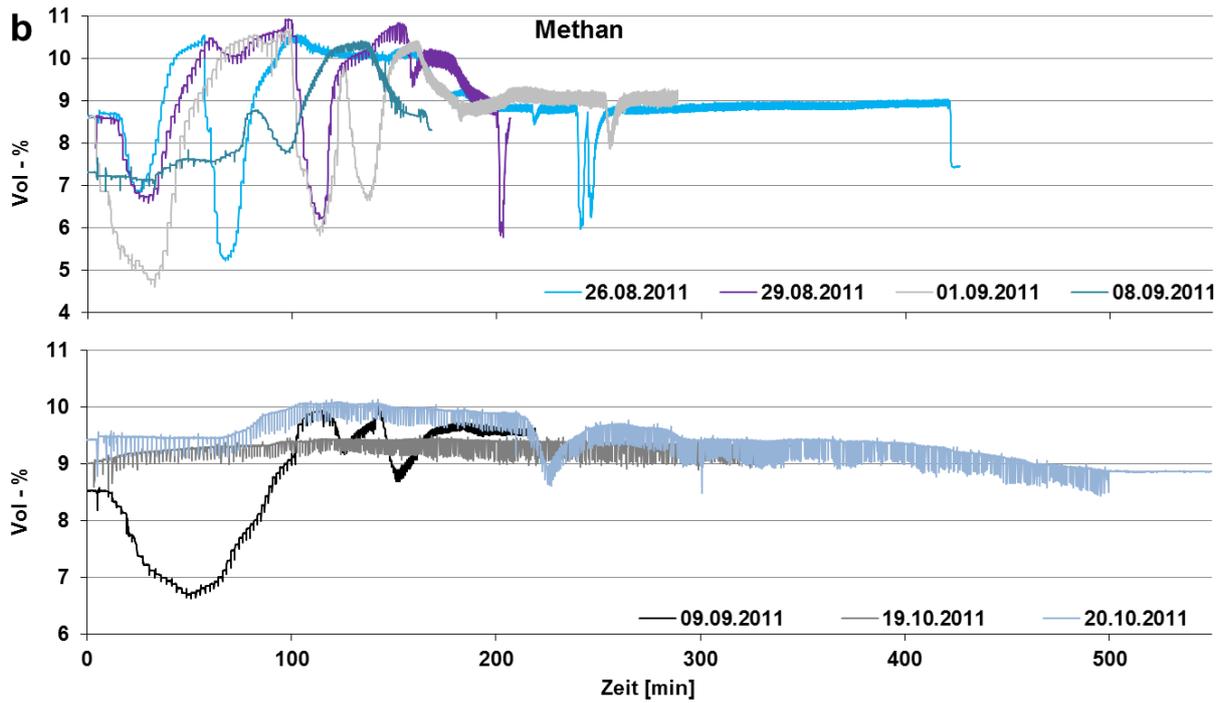
#### 3.4.2.1 Startphase der Fluidförderung

Zu Beginn der Fluidförderung in GrSk, beim Start der Förderpumpe, kommt der Hauptanteil des geförderten Fluids (bis zu 100 %) aus dem Ringraum oberhalb der Förderpumpe in 1220 m. Im Laufe der Produktion sinkt dieser wieder bis auf 0 %. Dabei sinkt der Fluidspiegel im Ringraum, der Gasdruck über die Fluidsäule wird abgesenkt und die Gasabscheidung vom Ringraum wird verzögert. Daher enthält das gemessene Gas hauptsächlich das Gasgemisch aus dem Gasabscheider (s. Bild. 1.1 - 3).

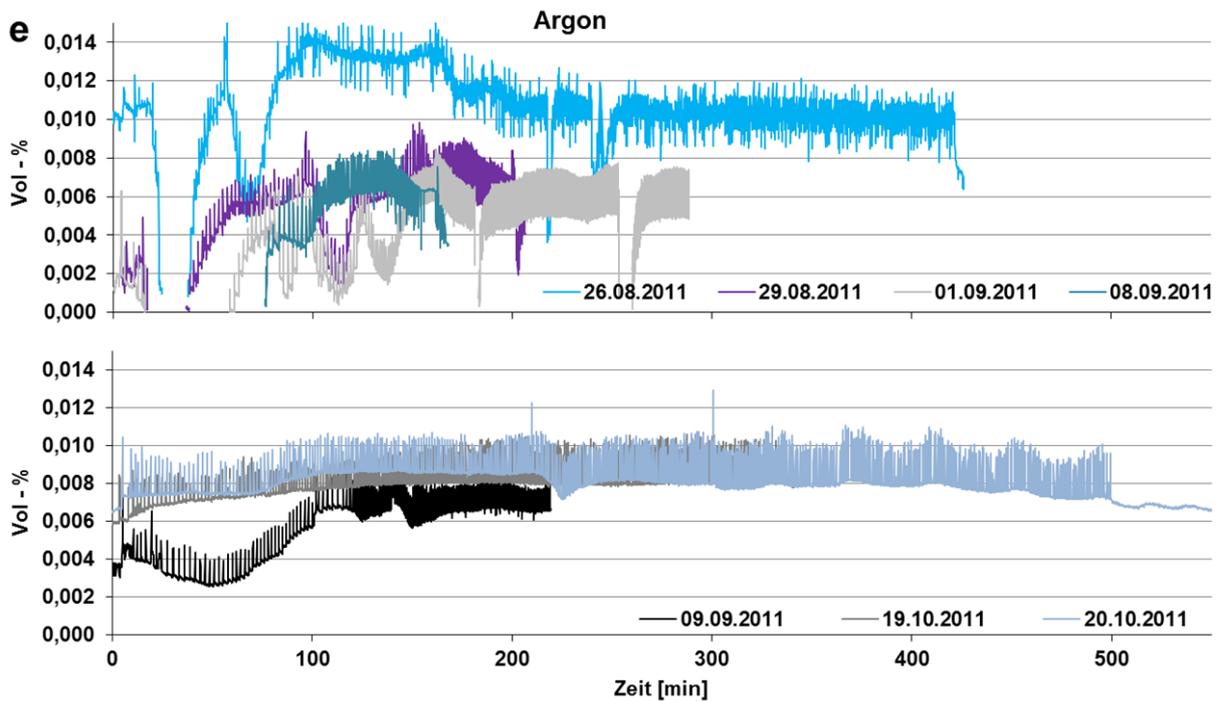
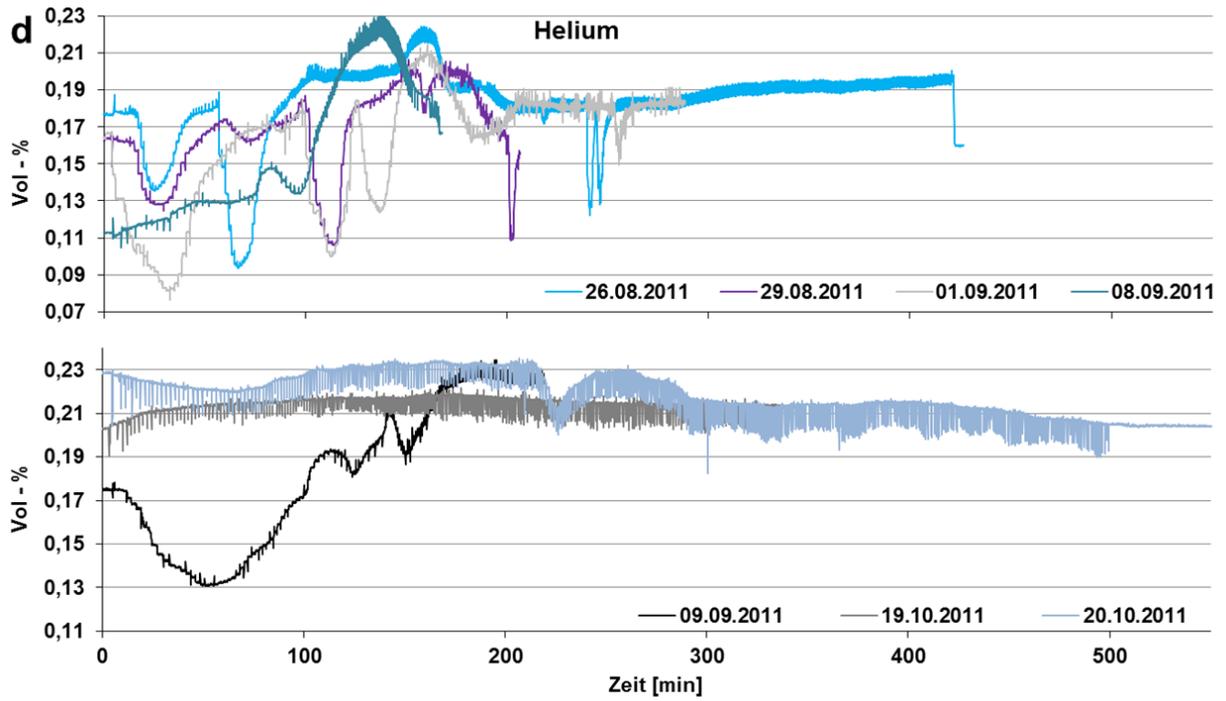
Zwischen August und Oktober 2011 wurden mehrere Fluidförderungsversuche mit maximal 9 Stunden Betriebszeit durchgeführt. Mittels Online-Gasmessung wurden einige dieser Versuche begleitet, um die Veränderungen der relativen Gaszusammensetzung zu verfolgen. Ein Vergleich der Gehaltveränderung einzelner Gaskomponenten an sieben Versuchstagen, mit einer Produktionszeit über 3 Stunden, ist im Bild 3.4 - 2 (a - f) dargestellt. Die Messdaten wurden vor der grafischen Auswertung einer Korrektur der Sauerstoffkontamination nach *Kietäväinen et al. (2014)* unterzogen.



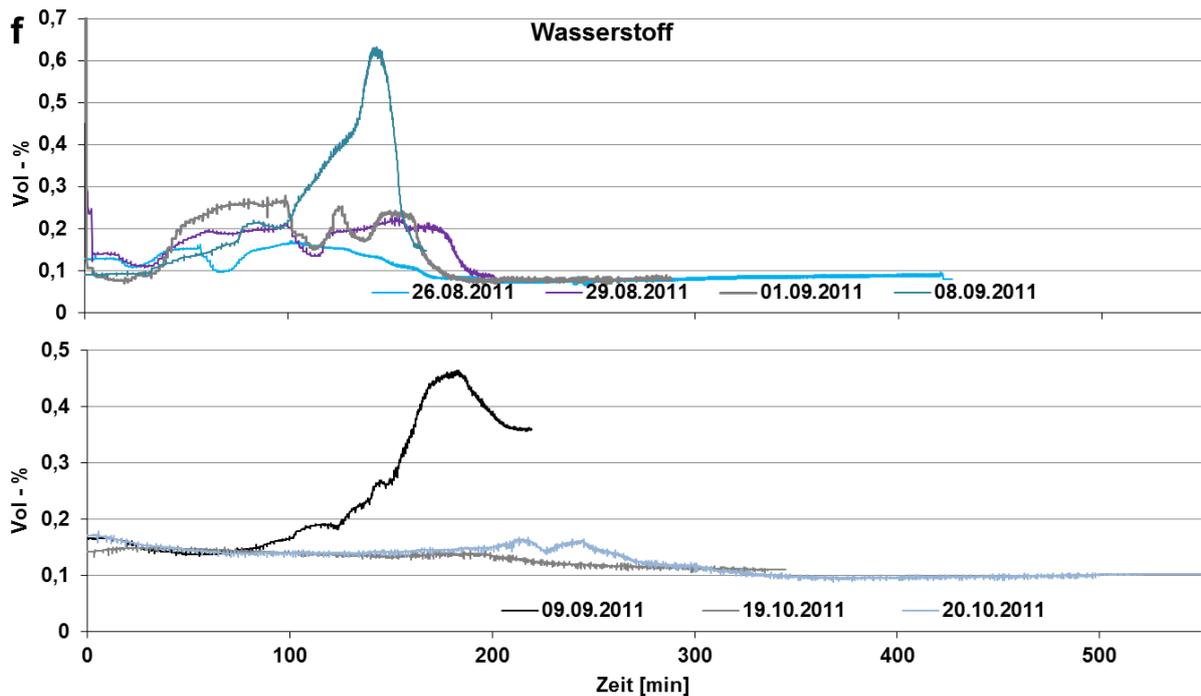
(Bildbeschreibung auf der Seite 68)



(Bildbeschreibung auf der Seite 68)



(Bildbeschreibung auf der Seite 68)



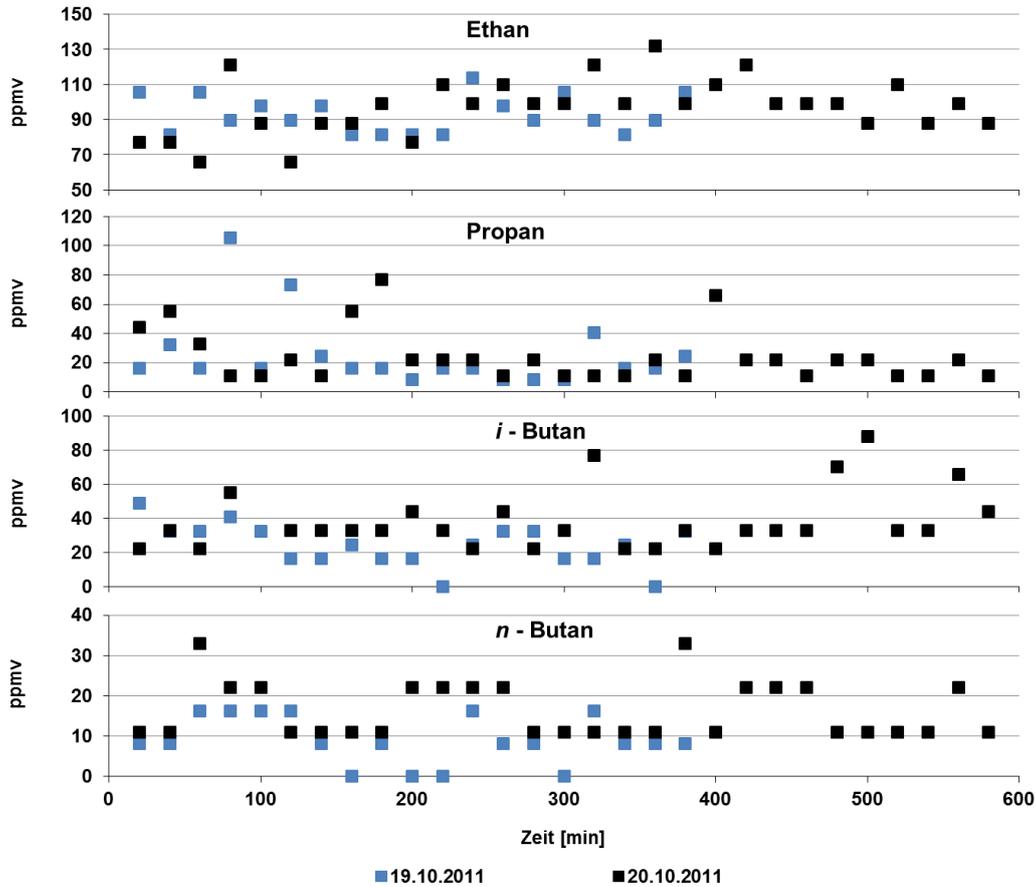
**Bild 3.4 - 2.** Relative Konzentrationen einzelner Gaskomponenten (in Vol.-%) beim Start der Förderpumpe bzw. in der Anfangsphase der Fluidförderung. Aufgenommen mittels MS an sieben unterschiedlichen Versuchstagen. Alle Werte wurden einer Luftkorrektur unterzogen (Kietäväinen et al. 2014).

Zu Beginn der Fluidförderung variieren die relativen Konzentrationen gelöster Gase im Fluid stark. Es ist jedoch eindeutig zu erkennen, dass der relative  $N_2$ -Anteil im Verhältnis zu  $CH_4$  im Laufe der Produktion steigt (Bild 3.4 - 2 a, b). Fluid aus dem Ringraum ist aufgrund niedrigerer Druckbedingungen an schwerlöslichen Gaskomponenten ( $N_2$  und He) verarmt (Himmelblau & Arends 1959, Zimmer 1993). Das spiegelt sich in einem Anstieg des relativen Gasgehalts von  $N_2$  von rund 89 auf bis zu 91 Vol.-% wider, mit Ausnahme einiger kurzfristiger Anstiege bis auf 94 Vol.-%. Das  $CH_4$  verhält sich invers zum  $N_2$  und sinkt von 11 auf 9 %. Die Anteile restlicher Gase schwanken zu Beginn der Förderung sehr stark, stabilisieren sich aber im Laufe der Produktion: Ar auf 80 - 100 ppm, He auf 0,19 - 0,21 % und  $CO_2$  auf rund 0,3 % (Bild 3.4 - 2 d, e, c).

Der Wasserstoffanteil zeigt in unregelmäßigen Abständen und unabhängig vom Fluidanteil aus dem Ringraum kurzfristige Anstiege der Konzentration auf bis zu 0,6 % (Bild 3.4 - 2 f). Im Laufe des Online-Monitorings wurden auch Konzentrationen von bis zu 14 Vol.-% erfasst.

Der Gehalt restlicher organischer Gase wurde mittels GC aufgenommen. Die Messung zeigt (Bild 3.4 - 3) aufgrund sehr geringer Konzentration und des daraus resultierenden Messfehlers keine sichtbare Veränderung im relativen Gehalt von Ethan, Propan, *i*- und

*n*-Butan. Das Konzentrationsverhalten dieser Gase ist am Beispiel der Produktionsversuche am 19.10 und 20.10.2011 im Bild 3.4 - 3 dargestellt.

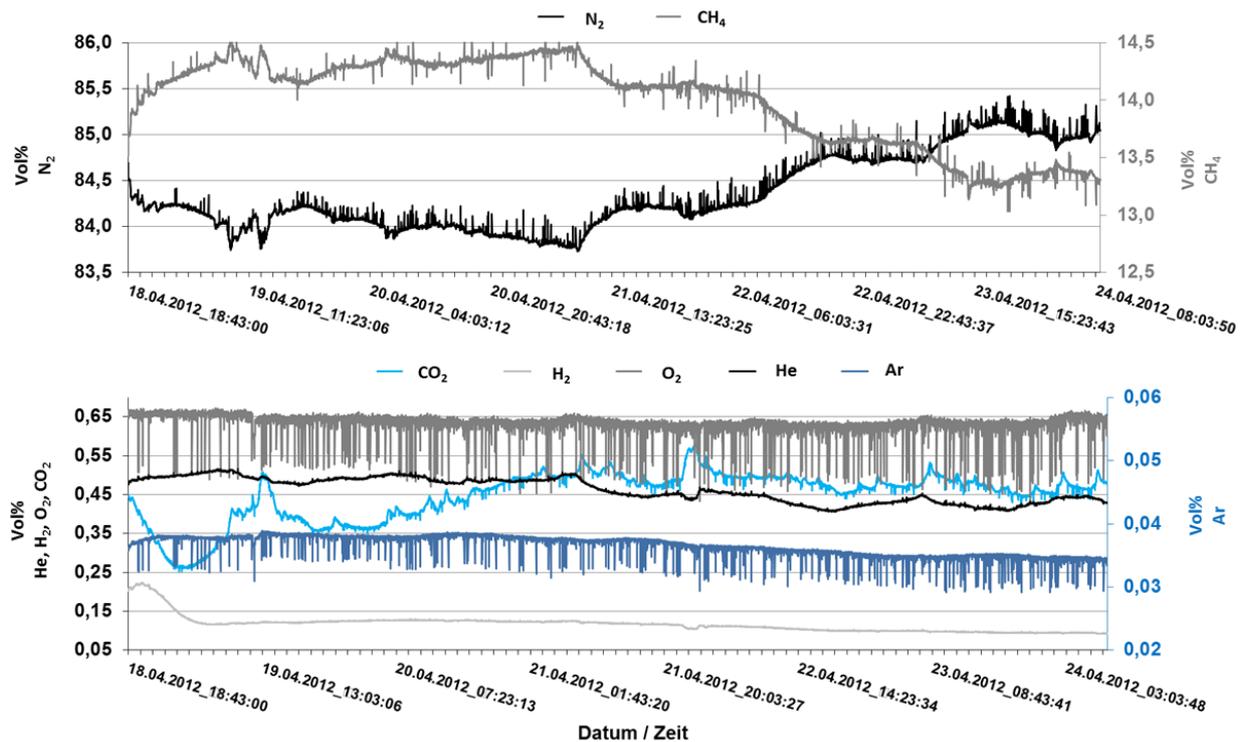


**Bild 3.4 - 3.** Relative Konzentrationen einzelner organischer Gaskomponenten (Ethan, Propan, *i*- und *n*-Butan) während der Anfangsphase der Fluidförderung (in ppmv). Aufgenommen mittels GC am 19.10.2011 und 20.10.2011.

Die Konzentration von Ethan variiert zwischen 70 und 130 ppmv mit einem leichten Anstieg im Laufe der Produktion. Mit Ausnahme einzelner Ausreißer liegt die relative Propankonzentration bei 20 ppmv, *i*-Butan bei 30 ppmv und *n*-Butan bei 15 ppmv.

### 3.4.2.2 Produktionsphase bei stabilen Temperaturbedingungen

Im April 2012 wurde in GrSk über acht Tage ein kontinuierlicher Fluidförderungsversuch durchgeführt. Ab dem dritten Produktionstag wurde eine konstante Fluidtemperatur von 100 °C übertage erreicht und bei konstanten Produktionsbedingungen mit Fluidproduktionsraten von  $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  gefördert. Die Gaszusammensetzung während dieser Phase ist im Bild 3.4 - 4 und 3.4 - 5 dargestellt.



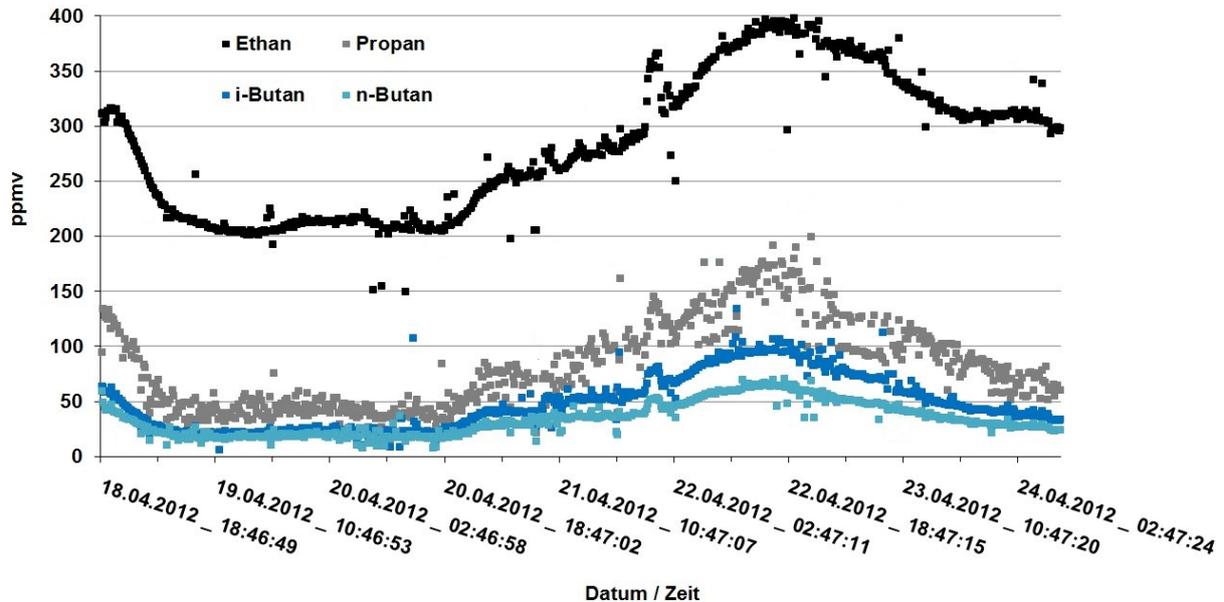
**Bild 3.4 - 4.** Relative Konzentrationen einzelner Gaskomponenten während der kontinuierlichen Fluidförderung im April 2012. Aufgenommen mittels MS, ohne Korrektur der Luftkontamination. Bei konstanten Betriebsbedingungen und 100 °C.

Die Konzentrationsverhältnisse gelöster Gase können bei konstanten Produktionsbedingungen als stabil bezeichnet werden. Die Zusammensetzung der Hauptkomponenten im Formationsgas zeigt ab dem fünften Produktionstag eine sehr geringe Zunahme der relativen Gaskonzentration beim N<sub>2</sub> um ca. 1,5 % und eine Abnahme um ca. 1 % beim CH<sub>4</sub>. Die restlichen mit MS aufgenommenen Gase weisen auch eine sehr geringe Abnahme der Konzentration im Laufe der Produktion auf. Nur das CO<sub>2</sub> zeigt ein umgekehrtes Verhalten (Bild 3.4 - 4).

Bei den Hauptkomponenten lässt sich eine 24-stündige Periodizität in der Konzentrationsschwankung beobachten (Bild 3.4 - 4), die auch bei früheren Untersuchungen an anderen Produktionsstätten mit den Erd- und Mondzeiten in Verbindung gebracht wurde (Naumann 2000). Dieser Effekt wurde bei einem mehrtägigen Online-Monitoring des Ringraumgases während der Produktionspause nicht beobachtet. Möglicherweise wird dieser Effekt durch Fraktionierungsvorgänge in der Fluidsäule der Produktionsbohrung hervorgerufen.

Im Gegensatz zu Methan weisen die restlichen organischen Gase (Ethan, Propan, *i*- und *n*-Butan) einen Anstieg der relativen Konzentration im Laufe der Fluidförderung auf

(s. Bild 3.4 - 5). Diese Veränderung in der Gaszusammensetzung bei konstanten Produktionsbedingungen weist auf eine Veränderung der Fluidanteile aus unterschiedlichen Zuflusshorizonten des Reservoirs hin. Der Konzentrationsanstieg bei Ethan und Propan kann einen erhöhten Zufluss aus dem Reservoirhorizont bedeuten, der einen höheren Anteil an thermogenen Abbauprodukten des Kerogen Typ - II enthält (s. Kap. 2.3.2.2).



**Bild 3.4 - 5.** Relative Konzentrationen einzelner organischer Gaskomponenten (Ethan, Propan, i- und n-Butan) während der kontinuierlichen Fluidförderung im April 2012. Aufgenommen mittels GC.

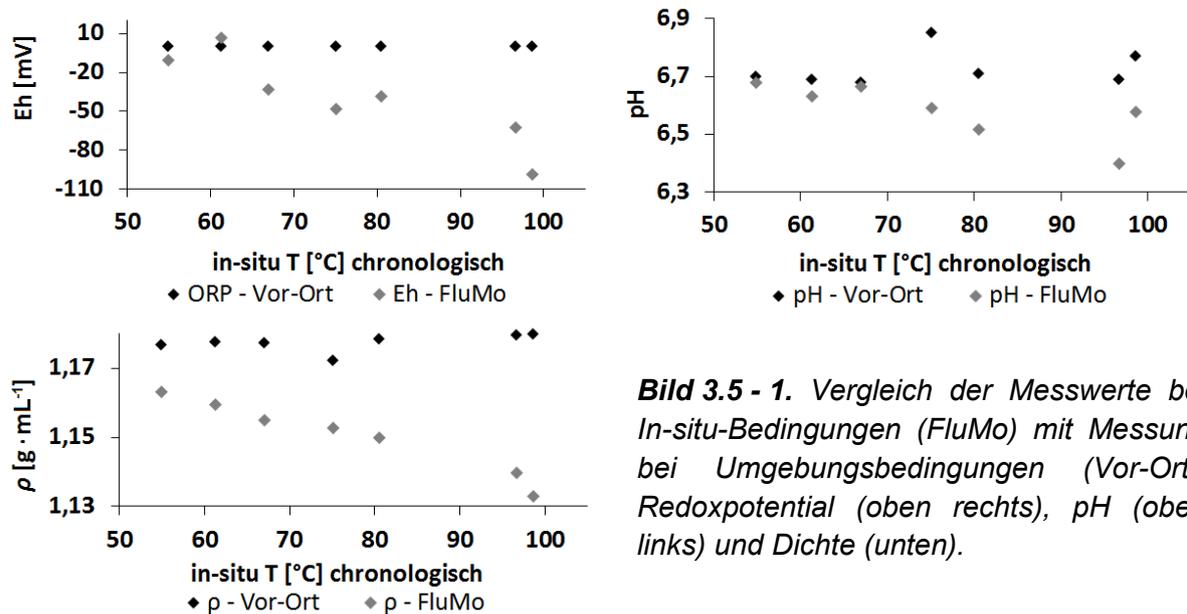
### 3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Veränderung der Fluidzusammensetzung entlang der Produktionsbohrung während der Produktionspause ist hauptsächlich temperaturbedingt. Es betrifft besonders die Ionen schwerlöslicher Salze (Sulfate und Karbonate), deren Konzentration sich mit abnehmender Teufe und Temperatur bzw. Druck verringert. Die pH und Eh zeigen eine positive Korrelation zueinander und weisen eine Beziehung entsprechend der Nernst'schen Gleichung auf.

Auch das produktionsbegleitende In-situ-Monitoring zeigt im Vergleich zur Vor-Ort-Analytik bei Umgebungsbedingungen eine temperaturbedingte Veränderung der Fluideigenschaften (Bild 3.5 - 1). Die bei Umgebungsbedingungen ermittelten Werte der Dichte, TDS und  $KS_{4,3}$  zeigen eine geringfügige Zunahme im Laufe der gesamten Fluidförderung.

Die stabilen Betriebsbedingungen der geothermischen Anlage bei rund 100 °C ergeben stabile In-situ-Werte der Fluidparameter (Dichte, pH- und Eh-Wert), unabhängig von einer geringfügigen Konzentrationsschwankung der Hauptkomponenten. Die Erhöhung der Ionenkonzentration von schwerlöslichen Komponenten im Formationswasser während der

stabilen Produktionsphase deutet auf die sichtbare Verringerung der Ausfällungsprozesse sowie Korrosionsvorgänge hin.



**Bild 3.5 - 1.** Vergleich der Messwerte bei In-situ-Bedingungen (FluMo) mit Messung bei Umgebungsbedingungen (Vor-Ort): Redoxpotential (oben rechts), pH (oben links) und Dichte (unten).

Die Tiefenfluidprobenahme hat außerdem ergeben, dass der Anteil im Formationswasser gelöster Gase in der Produktionsbohrung während der Förderung wesentlich höher ist als in einer ruhenden Fluidsäule. Das und die Gasuntersättigung im Bereich von 2900 m Tiefe während des Stillstands der Anlage kann durch den Strippingeffekt, ähnlich dem in einem Blasensäulenreaktor, bei der Nachentgasung während des Anlagenstopp erklärt werden.

Die meisten Schwankungen in der Gaszusammensetzung während des Betriebes finden zu Beginn der Fluidförderung statt und werden hervorgerufen durch die unterschiedlichen Fluidanteile aus dem Ringraum. Ein unregelmäßiger Anstieg an H<sub>2</sub> (bis auf 14 Vol.-%) weist dabei auf Korrosionsprozesse entlang der Produktionsbohrung hin. Die relative Zusammensetzung der Gasphase bei stabilen Produktionsbedingungen ergibt eine geringe Erhöhung des relativen Stickstoffanteils sowie der Kohlenwasserstoffe (Ethan, Propan, usw.) im Laufe des Betriebs. Der Methananteil verhält sich dabei umgekehrt. Und wenn berücksichtigt wird, dass das Tiefenfluid im Bereich der Sandsteine mehr Ethan, Propan und Butan enthält als der untere Vulkanit-Zuflusshorizont (s. Bild 3.2 - 4), ist es ein Beleg für eine unterschiedliche Zusammensetzung der Gasbestandteile des Fluids in den verschiedenen Reservoirbereichen der Produktionsbohrung und für einen variablen Zufluss der Horizonte unabhängig von den Produktionsbedingungen. Für den Dauerbetrieb der Anlage kann es eine irreversible Veränderung der Gaszusammensetzung bzw. des Gas-Wasser-Verhältnisses bei der Fluidförderung bedeuten.

## **4 Einfluss organischer Verbindungen auf die Mobilität von Schwermetallen**

### **4.1 Einleitung**

Organische Verbindungen spielen eine wichtige Rolle in den Alterationsprozessen geothermaler Systeme sowie bei der Wechselwirkung zwischen Fluid und Gestein. Niedermolekulare Carbonsäuren, zum Beispiel, fungieren als Puffersysteme, kontrollieren die Alkalinität der Fluide und regulieren somit den pH-Wert (*Hajash et al. 1998*). Die Wechselwirkung zwischen dem organischen Material und Mineralen des Reservoirgesteins führt zur chemischen Umwandlung beider Substanzklassen und bestimmt die Endprodukte der Diagenese (*Seewald 2001, McCollom & Seewald 2001, 2007*). Ein Musterbeispiel dafür ist die Bildung von Kupferschieferablagerungen, wobei die Oxidation der Kohlenwasserstoffe zur Bildung von Schwefelwasserstoff und anschließender Fällung der Sulfide (als  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$  usw.) führt (*Püttmann et al. 1991, Sun 2001*). Die Schwermetalle, die sich im Kupferschiefer lokal anreichern, sind keine autochthonen Elemente für diese Sedimentengruppe. Bei der Fluidmigration wurden diese Elemente aus dem Vulkanitgestein während der WRI heraus extrahiert (*Püttmann et al. 1988 und 1991*). Im Formationswasser gelöste organische Moleküle tragen als Komplexbildner zum Transport der Schwermetalle entlang der Migrationsfront des Fluids bei (*Kharaka et al. 1986, Püttmann et al. 1991*).

Auch das Formationsfluid des GrSk-Reservoirs ist an Schwermetallen angereichert. Deren mittlere Konzentration bei stabilen Produktionsbedingungen und konstanten physikochemischen Fluidparametern beträgt (s. Tab. A - 1):  $\text{Mn} \approx 3,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Zn} \approx 1,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe} \approx 1,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Pb} \approx 0,72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cd} \approx 0,012 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cu} \approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ni} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cr} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Co} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $\text{Hg} \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Die Veränderung des thermodynamischen Gleichgewichts im geothermischen Kreislauf führt zur Bildung schwerlöslicher Feststoffe in der Produktionsbohrung und übertägigen Anlage. Die Schwermetalle (Eisen, Blei, Kupfer und Quecksilber) machen den Hauptanteil massiver Ausfällungen in der Produktionsbohrung aus (*Regensburg et al. 2014*). Diese Feststoffe enthalten außerdem 1 - 12 % organischen Kohlenstoffs (TOC), der zu etwa 55 % aus Aliphaten (Alkane, Sterane, Hopane usw.) und zu etwa 40 % aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK und polyzyklische Heteroaromaten) besteht (*Vetter 2012, unveröffentlichte Ergebnisse*). Im Formationswasser bei Umgebungsbedingungen sind dagegen nur etwa  $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  TOC gelöst, der hauptsächlich aus niedermolekularen Carbonsäuren besteht.

Solche Nebeneffekte der Fluidförderung wirken sich negativ auf Produktionsbedingungen, Nachhaltigkeit und Rentabilität einer Geothermie-Anlage aus (*Frick et al. 2011, Reinsch et al. 2015 b*). Eine Verschärfung der Sicherheitsmaßnahmen beim Umgang mit giftigen und umweltschädlichen Abfällen der Fluidförderung und zusätzliche Entsorgungsmaßnahmen führen zu den zusätzlichen Betriebskosten.

Heutzutage existieren kaum Präventionsmethoden, die Ausfällungen dieser Art verhindern. Einer der erfolgversprechenden Lösungsansätze auf diesem Gebiet ist die Entwicklung spezieller Inhibitoren. Die bekanntesten sind organische Derivate der Phosphorsäure bzw. Phosphonsäuren, die bei Prävention von Korrosion und schwerlöslichen Barytablagerungen eingesetzt werden (*Scheiber et al. 2015, Czernichowski - Lauriol & Fouillac 1991*). Seit ungefähr 20 Jahren laufen Untersuchungen an Inhibitoren, die auf Basis der Polycarboxylate entwickelt wurden (*Reddy & Hoch 2001, Zotzmann & Regenspurg 2015*).

### **4.2 Fragestellung und Zielsetzung**

Das bessere Verständnis der Wechselwirkungsvorgänge zwischen organischen Verbindungen und Schwermetallen im Fluid des geothermischen Kreislaufs sowie im Reservoirgestein kann zur Lösung des Problems der massiven Ausfällungen beitragen.

Zum Beispiel können die Informationen über die Fähigkeit niedermolekularer organischer Verbindungen stabile metallorganische Komplexe zu bilden (*Kharaka et. al. 2000*), dazu genutzt werden, auf der Basis von organischen Molekülen des Originalfluids neue Inhibitoren zu entwickeln, die Ausfällung der Schwermetalle reduzieren können. Der Vorteil von organischen Originalverbindungen des GrSk-Fluids liegt in dem Fall in der Beständigkeit bei chemischen und thermodynamischen Bedingungen des geothermischen Kreislaufs.

Die meisten Schwermetalle wie Cu, Ni, Co usw., die sich in den Ausfällungen anreichern, sind außerdem wichtige Rohstoffe. Die Möglichkeit, mittels selektiver Extraktion diese Elemente aus den übertägigen Ausfällungen und Vulkaniten des Reservoirs zu isolieren, eröffnet neue Alternativen für die Rohstoffgewinnung. Verfahren dieser Art werden bereits für das Recycling der Übergangsmetalle aus den mit Schwermetallen belasteten Feststoffrückständen der Kläranlagen verwendet (*Veeken & Hamelers 1990, Kolarik 2003*).

Zur Abscheidung der Schwermetalle aus dem Fluid mittels Adsorption oder Fällung können bereits existierende, mit organischen Komplexbildnern modifizierte Poly- und Oligomere genutzt werden (*Inoue et al. 1999*). Der Vorteil solcher Adsorber liegt im pH-sensitiven Komplexierungsverhalten der Liganden, wobei die Wiederverwertbarkeit des Adsorbermaterials ermöglicht wird.

Anhand der Ergebnisse von zwei in den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimenten soll festgestellt werden:

- In welcher Mineralphase (Halogenide, Organik, Karbonate, Oxide usw.) die Schwermetalle in Fluidausfällungen der übertägigen Anlage gebunden sind (s. Kap. 4.3)?
- Welche Wirkung unterschiedliche Klassen gelöster organischer Verbindungen im Originalfluid auf die Mobilisierung der Schwermetalle aus dem Vulkanitgestein des GrSk-Reservoirs haben (s. Kap. 4.4)?

### **4.3 Zusammensetzung der Filtrerrückstände aus der übertägigen Anlage**

#### **4.3.1 Voruntersuchungen**

Während der Zirkulation des Thermalfluids in der übertägigen Anlage in Groß Schönebeck (GrSk) erfolgt die Separation der Feststoffpartikel von der Flüssigphase in zwei Filtergruppen (Grobfilter: 10-20 µm und Feinfilter: 1-2 µm). Die Festphase ist ein komplexes Gemisch aus Ausfällungen unterschiedlicher Mineralsalze und im geringeren Maße organischer Verbindungen. Der Feststoffanteil im Fluid beträgt übertage bei etwa 10 bar ungefähr  $0,1 - 0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  und sinkt mit steigender Temperatur. Der überwiegende Anteil der übertägigen Ausfällungen besteht aus kristallinen anorganischen Salzen unterschiedlicher Zusammensetzung sowie amorphen Alumosilikaten und Eisenoxiden. Außerdem enthalten die Filtrerrückstände etwa 1 - 12,3 % TOC (total organic carbon), das hauptsächlich aus PAK (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe), langkettigen und zyklischen Alkanen besteht (Vetter 2012, unveröffentlichte Ergebnisse). Mittels sequentieller Extraktion wurde die chemische Zusammensetzung von vier Filtrerrückstandproben aus der GrSk-Anlage (zwei Grobfilter- und zwei Feinfilterproben) nach Tessier et al. (1979) und Regenspurg et al. (2010 b) untersucht. In der Tabelle 4.3 - 1 sind die Eigenschaften der beprobten Filter zusammengefasst.

**Tabelle 4.3 - 1.** Für die Sequentielle Extraktion (SE) ausgewählte Filterproben, Probenahmebedingungen Einsatzdauer und maximal erreichte Betriebstemperatur.

<b>Probennummer</b>	<b>51-G</b>	<b>66-F</b>	<b>93-G</b>	<b>98-F</b>
<b>Filtergruppe</b>	grob	fein - I	grob	fein - II
<b>Porengröße d. Filter</b>	<10-20 µm	<1-2 µm	<10-20 µm	<1-2 µm
<b>Einsatzdauer [h]</b>	00:40	07:06	00:10	00:05
<b>Startversuch d. Anlage</b>	1	3	2	3
<b>max. T [°C] d. Fluids</b>	70	100	50	50
<b>Optische Beschreibung</b>	braun	braun	grünbraun	hellbraun

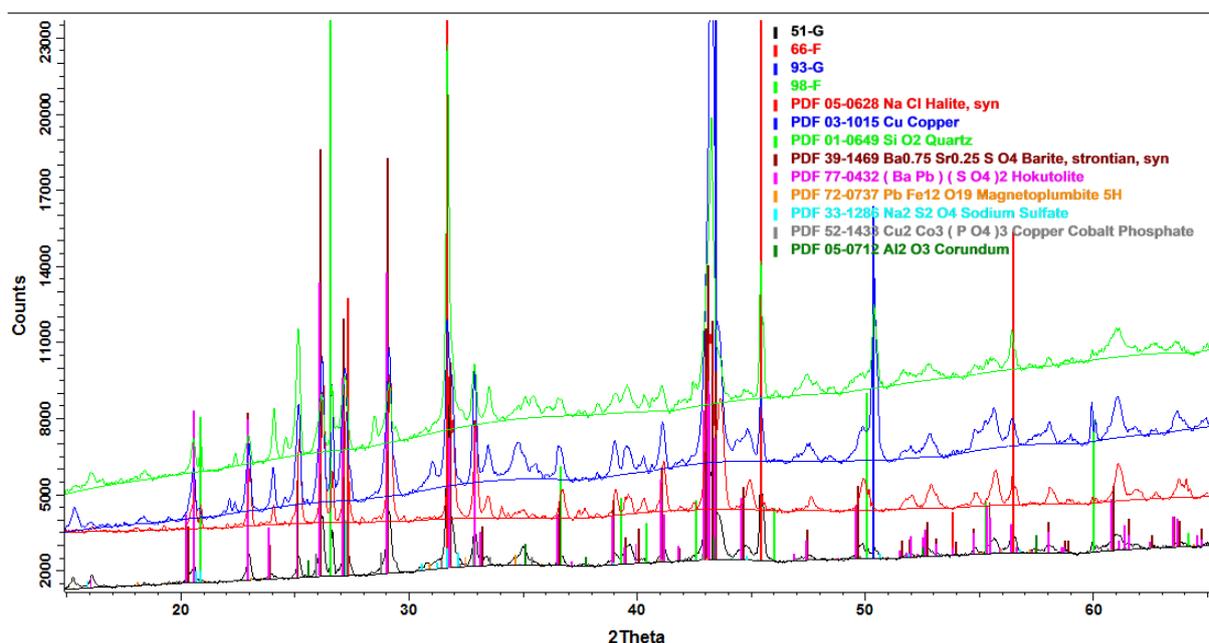
## Zusammensetzung der Filtrerrückstände aus der übertägigen Anlage

Frühere Untersuchungen der Zusammensetzung von Filtrerrückständen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA; s. Kap. 4.3.1.1) haben gezeigt (Regenspurg et al. 2014), dass die Filtrerrückstände hauptsächlich aus Natrium- und Kalziumsalzen sowie amorphen Mineralen des Si, Al, Fe und Mn bestehen (s. Tab. 4.3 - 2).

**Tabelle 4.3 - 2.** Zusammensetzung einer Filtrerrückstandsprobe RFA-Ergebnisse zur Voruntersuchung vom September 2011, Angabe der Messwerte als Massenanteil.

Gew.-%											
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ba	Cr
13,9	0,1	2,7	21,5	0,4	0,9	10,7	5,5	0,6	0,1	5,0	0,6
Ga	Nb	Ni	Rb	Sr	Zn	Zr	Cu	Mo	Pb	As	V
0,03	0,01	0,04	0,01	0,9	0,2	0,03	2,5	0,1	2,3	0,3	0,04

Für den folgenden Versuch ausgewählte Original-Filtrerrückstände wurden mittels XRD (X-ray diffraction; s. Kap. 4.3.1.1) analysiert und zeigen (Bild 4.3 - 1), dass die Filtrerrückstände einen großen Anteil an Halit, Barium- und Strontiumsulfat, Magnetit sowie Aluminium- und Siliziumoxide mit einem relativ kleinen Anteil an Karbonaten beinhalten. In den Filtrerrückständen 93 - G und 98 - F wurde außerdem elementares Kupfer detektiert.



**Bild 4.3 - 1.** Diffraktogramme der Originalproben 51-G, 66-F, 93-G und 98-F nach der Probenvorbereitung (Trocknung bei 105 °C, Homogenisierung).

Bei den ausgewählten Proben (Tab. 4.3 - 1) wurden die elementaranalytischen Untersuchungen auf Stickstoff, Kohlenstoff und Schwefel durchgeführt (s. Tab. 4.3 - 3). Die Messergebnisse zeigen, dass die Proben 66 - F und 93 - G im Vergleich zu 51 - G und 98 - F

## Einfluss organischer Verbindungen auf die Mobilität von Schwermetallen

wesentlich mehr Schwefel als Kohlenstoff enthalten und umgekehrt. Bis zu 95 % des Kohlenstoffs liegt dabei als organisches Material vor. Alle vier Proben enthalten wenig Stickstoff ( $\leq 0,1$  %), der in Form eines Ammoniumsalzes vorliegt (s. Tab. 4.3 - 3).

**Tabelle 4.3 - 3.** Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchung ausgewählter Filtrerrückstände als relativer Massenanteil mit Angabe der Messunsicherheit. Zu bestimmende Elemente sind Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff (organisch als TOC (total organic carbon) und anorganisch als TIC (total inorganic carbon)) mit zusätzlich berechneten Konzentrationen der dazugehörigen Anionen.

Probennummer	N* [Gew.-%]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [Gew.-%]	S* [Gew.-%]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [Gew.-%]	C** [Gew.-%]	TOC** [Gew.-%]	TIC** [Gew.-%]	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [Gew.-%]
51 - G	0,1 ± 0,001	0,12	2,6 ± 0,03	7,9	12,2 ± 0,01	9,8 ± (< 1)	2,3 ± (< 1)	11,3
66 - F	0,03 ± 0,003	0,04	8,9 ± 0,13	26,5	2,6 ± 0,23	2,1 ± (< 1)	0,1 ± (< 1)	0,6
93 - G	0,06 ± 0,016	0,08	7,4 ± 0,01	22,2	5,7 ± 0,12	4,7 ± (< 1)	0,3 ± (< 1)	1,6
98 - F	0,05 ± 0,003	0,07	3,6 ± 0,02	10,9	8,5 ± 0,2	7,4 ± (< 1)	1,5 ± (< 1)	7,3

\* CHNOS-Elementaranalyse [gemessen von TU Berlin]

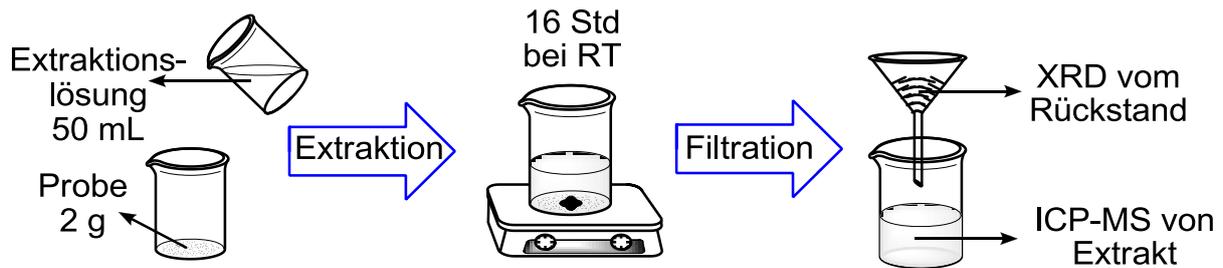
\*\* TOC/TIC Analyse (Euro EA3000 Fa. EuroVector) [gemessen von Sek.5.2 im GFZ]

### 4.3.1.1 Sequentielle Extraktion (SE)

Sequentielle Extraktion ist eine Standardmethode zur chemischen und mineralogischen Charakterisierung von Sediment- und Bodenproben (Tessier et al. 1979). Dabei handelt es sich um eine Extraktion der Probe in mehreren Schritten, bei unterschiedlichen pH- und Redoxbedingungen. In jedem einzelnen Schritt wird eine bestimmte Mineralphase oder nur einige Phasenbestandteile in Lösung gebracht und quantifiziert. Entsprechend den Vorkenntnissen über die mögliche Zusammensetzung der Filtrerrückstände wurde die klassische SE-Methode an die Filterproben angepasst (Schema in Regenspurg et al. 2010 b). Der verbliebene Rückstand mit einem großen Anteil an schwerlöslichen Barium- und Strontiumsulfaten wurde mittels alkalischer Schmelze aufgeschlossen (Soda-Pottasche-Aufschluss, Jander & Blasius 2006).

Die feuchten Rückstandproben aus den Anlagefiltern wurden vor der SE bei 105 °C getrocknet und anschließend bis zur Pulverkonsistenz gemörsert.

**Wasserlösliche Phase:** Im ersten Extraktionsschritt wurden je 2 g Probe in je 50 mL deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur ca. 16 h in einem geschlossenen Gefäß gerührt. Der Rückstand wurde dann abfiltriert und erneut mit 50 mL deionisiertem H<sub>2</sub>O extrahiert. Die Extraktion wurde dreimal wiederholt bis die elektrolytische Leitfähigkeit den Wert 100  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  erreichte. Filtrate wurden mittels ICP-MS und IC auf die Ionenzusammensetzung analysiert. Die Filtrerrückstände wurden dann bei 105 °C getrocknet, gewogen, gemörsert und mittels XRD analysiert (Bild 4.3 - 2).



**Bild 4.3 - 2.** Schematische Darstellung des Extraktionsvorgangs

*Organische Phase:* Die Extraktion vom Filtrerrückstand aus dem ersten Extraktionsschritt (Wasserlösliche Phase) wurde einmalig durchgeführt, entsprechend dem Bild 4.3 - 2. Als Extraktionslösung wurde eine 6 %-ige NaOCl-Ausgangslösung verwendet, die mit 6 M HCl auf pH = 7,5 eingestellt wurde. Nach der Filtration wurden die Filtrerrückstände mit ca. 100 mL deionisiertem H<sub>2</sub>O gründlich gewaschen, bei 105 °C getrocknet und gemörsert. Analytik: ICP-MS vom Extrakt und XRD vom Filtrerrückstand.

*Karbonatphase:* Die Extraktion des Filtrerrückstands aus dem zweiten Extraktionsschritt wurde ein Mal durchgeführt. Als Extraktionslösung wurde 1 M Natriumacetat in 25%-iger Essigsäure beim pH = 4 verwendet. Nach der Filtration wurden die Filtrerrückstände mit ca. 100 mL deionisiertem H<sub>2</sub>O gründlich gewaschen, bei 105 °C getrocknet und gemörsert. Analytik: ICP-MS vom Extrakt und XRD vom Filtrerrückstand.

*Fe- und Mn-Oxide:* Die Extraktion des Filtrerrückstands aus dem dritten Schritt wurde einmalig durchgeführt. Extraktionslösung: 0,04 M NH<sub>2</sub>OH • HCl bei pH = 2. Der Filtrerrückstand wurde neutral gewaschen, bei 105 °C getrocknet und gemörsert. Analytik: ICP-MS vom Extrakt und XRD vom Filtrerrückstand.

*Sulfatphase (Soda-Pottasche-Aufschluss):* Die dreifache Menge eines 2 : 1 Gemisches aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde zu der Restprobe aus dem vierten Schritt dazugegeben und gründlich vermengt. In einem Alsint-Tiegel wurde das Gemisch vollständig geschmolzen. Der abgekühlte Rest wurde homogenisiert und mit ca. 600 mL gesättigten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen bis kein SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mehr mit BaCl<sub>2</sub> nachweisbar war. Nach dem Trocknen wurde der Rückstand in 25 mL 100 %-iger Essigsäure gelöst und abfiltriert. Der Filtrerrückstand wurde mit deionisiertem H<sub>2</sub>O gründlich gewaschen, bei 105 °C getrocknet und gemörsert. Analytik: ICP-MS von dem Essigsäure-Extrakt und XRD vom Filtrerrückstand.

Die XRD- und RFA-Analytik erfolgte am GFZ in Zusammenarbeit mit Sek. 4.2 mit den bei 105 °C getrockneten und zu Pulver homogenisierten Proben. Die Messung wurde unter Einsatz einer 2 kW Cu-Kα1-Strahlungsquelle, einem Primer-Monochromator und einem 7 °-empfindlichen und 9-positionsempfindlichen Detektor durchgeführt. Die Auswertung

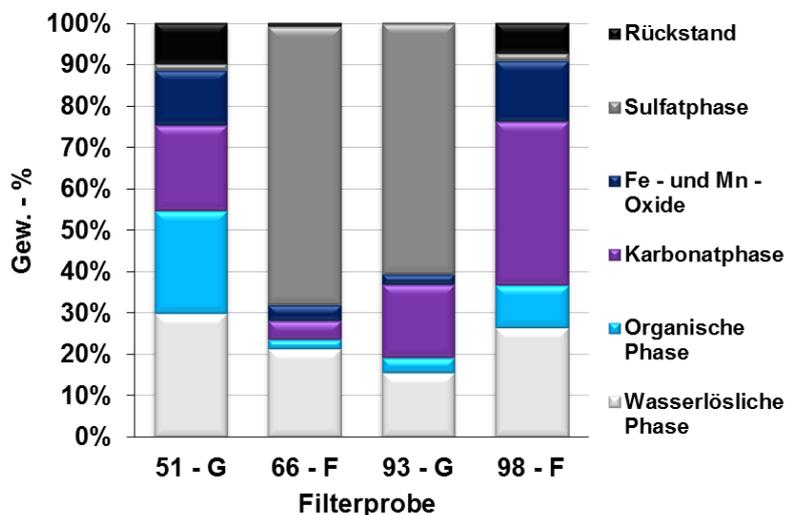
erfolgte mittels DIFFRAC EVA 2.1 Software. Analytik mittels IC und ICP-MS ist im Kap. 3.2.1.1 beschrieben.

### 4.3.2 Ergebnisse

#### 4.3.2.1 Phasenanteile

Im Bild 4.3 - 3 sind die Anteile einzelnen Phasen in den vier untersuchten Proben als Gesamtergebnis dargestellt. Alle vier Proben enthalten einen hohen Anteil ( $\leq 30\%$ ) an wasserlöslichen Komponenten. Den überwiegenden Anteil der Probe 66 - F und 93 - G bildet die Phase aus schwerlöslichen Sulfaten. Die Proben 51 - G und 98 - F dagegen haben wenig Sulfate, dafür viel mehr Material in der organischen, der Karbonat- und Oxid-Phase.

Die Phasenverhältnisse sind in allen Proben unterschiedlich. Das kann bedeuten, dass keine Fraktionierung von festen Fluidbestandteilen zwischen den Grob- und Feinfiltern stattfindet. Die Proben zeigen auch keine Abhängigkeit von der Einsatzdauer der Filter oder von der maximal erreichten Fluidtemperatur. Anhand von nur vier untersuchten Proben lassen sich aber keine Schlussfolgerungen über die langfristigen Veränderungen in der Zusammensetzung der Festphase ziehen.



**Bild 4.3 - 3.** Verteilung extrahierter Phasen in den Filterproben der Geothermieanlage bezogen auf 100%; 51 - G und 93 - G (Grobfilterproben), 66 - F und 98 - F (Feinfilterproben); aufgetragen in der zeitlicher Reihenfolge der Probenahmen.

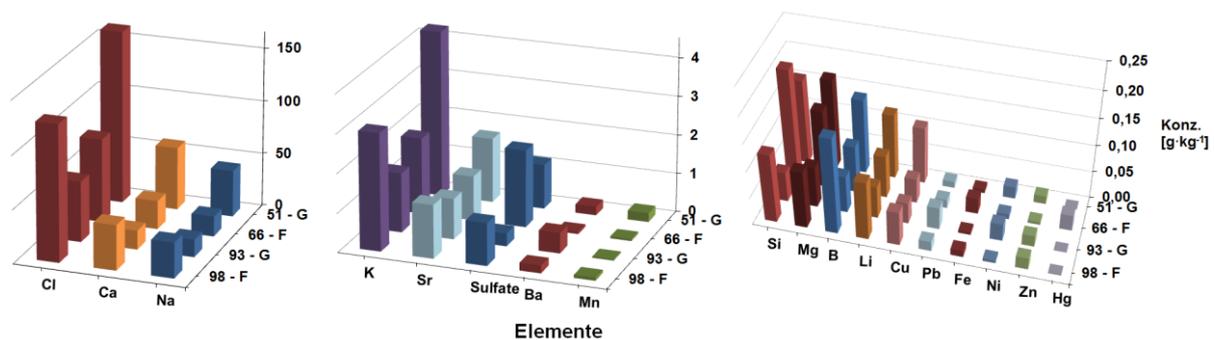
Die chemische Zusammensetzung einzelner gelöster Phasen nach der Extraktion ist als relativer Massenanteil bezogen auf die Originalprobe in Tab. A - 2 im Anhang zusammengefasst. Die im Folgenden aufgeführten grafischen Auswertungen der Zusammensetzung einzelner Phasen enthalten nicht diejenigen Phasenbestandteile, deren Konzentration weniger als  $0,01 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  beträgt. Wasserlösliche und austauschbare Phase wurde zusätzlich mit IC (s. Kap. 3.2.1.1) auf ihren Anionengehalt untersucht.

#### 4.3.2.2 Wasserlösliche und austauschbare Phase

Die Zusammensetzung einzelner extrahierter Phasen wurde anhand von Metallionenkonzentrationen verfolgt (Tab. A - 2 im Anhang).

Wie erwartet sind die Hauptbestandteile der wasserlöslichen und austauschbaren Phase die leichtlöslichen Chloride (bzw. Chloridkomplexe) und die dazugehörigen Aquo-Komplexe der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie Sulfate der Alkalimetalle (Bild 4.3 - 4). Dafür spricht auch die Ionenbilanz zwischen Kat- und Anionen in der Phase.

Die Konzentration freigesetzter Übergangsmetalle (Cu, Ni, Zn, Hg und Pb) liegt unter 0,5 %, bezogen auf die Gesamtkonzentration freigesetzter Feststoffe der Phase. Diese Elemente gehören zur austauschbaren Phase und können entweder als Chlorid-Komplexe oder zum Ladungsausgleich ionogen gebunden an der Oberfläche oxidhaltiger Phasen adsorbiert vorliegen (McBride 1989, Hanor 1994).



**Bild 4.3 - 4.** Chemische Zusammensetzung der wasserlöslichen und austauschbaren Phase bezogen auf die Originalprobe; 51- und 93- G (Grobfilterproben), 66- und 98- F (Feinfilterproben).

Die Tatsache, dass der erste Extraktionsschritt bei neutralen pH-Bedingungen verläuft und die Quarzhydrolyse in diesem Fall gering ist, weist darauf hin, dass Siliziumoxid als Neso- oder Sorosilikat (Mono- oder Dimer  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Einheit) in der Phasenstruktur vorliegt (Sulkowski 2002). Auch Mangan und Eisen sind bei diesen Extraktionsbedingungen zu einem geringen Anteil in die Lösung gegangen, was darauf hinweist, dass beide Elemente in dieser Phase in der Oxidationsstufe II vorliegen (Christensen et al. 2000). Da die untersuchten Proben mehrere Stunden vor und während der Trocknung dem Luftsauerstoff ausgesetzt waren, hätte die Oxidation von  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  und anschließende Bildung von Hydroxiden und schwerlöslichen Oxiden stattfinden sollen. Möglicherweise lagen die betroffenen Elemente eingeschlossen in der Kristallstruktur der Chloride, wodurch die Sauerstoffkontamination nicht mehr erfolgen konnte.

Bor kommt in Thermalfluiden überwiegend als Borat  $\text{BO}_3^{3-}$  oder Tetrahydroxoborat-Ion  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  vor und wirkt als Bildner stabiler Salzkomplexe (Naumann 2000). Die Phase enthält außerdem niedermolekulare organische Säurereste (Formiat, Acetat, Propionat und Benzoat) mit ca. 0,01 Gew.-% (bezogen auf Originalprobe), die auch als Gegenionen in wasserlöslichen Salzen vorlagen, jedoch keine detektierbare kristalline Phase bilden (Bild A - 2 im Anhang).

Die komplexe Zusammensetzung dieser Phase lässt darauf schließen, dass die während der Ausfällungsprozesse abgeschiedenen leichtlöslichen Salze und Verbindungen mehrere Elemente in der Struktur enthalten können wie z. B. Tachihydit in der Probe 51 -  $\text{H}_2\text{O}$  (Bild A - 2).

Die Diffraktogramme ermöglichen nur eine semiquantitative Auskunft über die Beschaffenheit der Festphase. Eindeutig zu erkennen ist aber, dass nach der Extraktion das Diffraktogramm des Halits nicht mehr zu erkennen ist (Bild A - 2). Weitere weniger intensive Diffraktogramme, die nach der Extraktion nicht mehr vorkommen, geben den Hinweis für die wasserlösliche Phase, die überwiegend komplexe ionische Verbindungen und amorphe Strukturen aufweist.

Eine Abhängigkeit der Zusammensetzung der wasserlöslichen Phase von der Einsatzdauer der Anlagefilter oder der maximal erreichten Temperatur ist auch bei einzelnen Komponenten der Ausfällungen nicht zu beobachten. Der am längsten verwendete Filter 66 - F, der auch die höchste Temperatur ( $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) erfahren hat, zeigt etwa das gleiche Konzentrationsverhältnis der Elemente untereinander, wie die anderen untersuchten Filterproben. Nur eine geringe Konzentrationserhöhung von  $\text{SO}_4^{2-}$ , Si, Fe und Hg ist bei 66 - F zu beobachten. Es gibt also auch keinen eindeutigen Hinweis für die Wiederauflösung der Ausfällungen bei hohen Temperaturen.

### **4.3.2.3 Organische Phase**

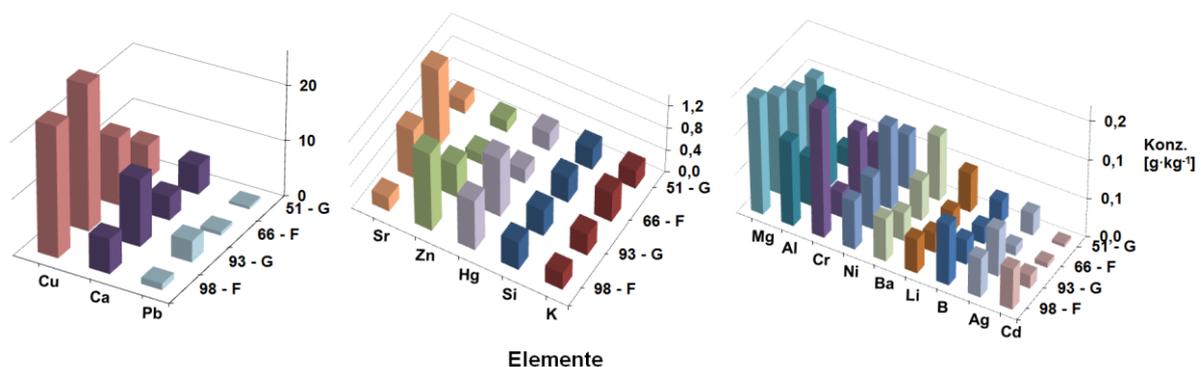
Die untersuchten Originalproben beinhalten 2 - 10 % organischen Kohlenstoff (s. Tab. 4.3 - 3), der sich aus einer großen Palette verschiedener organischer Verbindungen zusammensetzt (Vetter 2012, unveröffentlichte Ergebnisse). Funktionelle Gruppen dieser Moleküle (z.B.: Aromaten, Carboxylate, Thiole oder Alkohole) fungieren als Liganden in stabilen metallorganischen Komplexen. Als Zentralatome können freie und Oberflächenatome der Tonminerale (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ) sowie die Übergangsmetalle bzw. Schwermetalle dienen, die auch als Brückenatome bei Adsorption des organischen Materials an Tonmineralen fungieren können (Sulkowski 2002, Merdy et al. 2006). Bei der Oxidation organischer Verbindungen mit NaOCl werden die Komplexbindungen zerstört. Die

## Zusammensetzung der Filtrerrückstände aus der übertägigen Anlage

Oxidation von Ligatorgruppen erfolgt dabei in mehreren Schritten und teilweise bis zu einer Carbonsäure und Decarboxylierung bei  $\text{CO}_2$  Freisetzung (Bartmann et al. 1952, Siregar et al. 2005).

Die Hauptbestandteile der im zweiten Extraktionsschritt gelösten Phase, sind Kupfer und Kalzium (Bild 4.3 - 5). Kalzium ist eins der gelösten Hauptkomponenten im Fluid und wird kinetisch bedingt bevorzugt von dem organischen Material adsorbiert (Hering & Morel 1988). Das Gleiche gilt auch für Natrium. Die Natriumkonzentration wurde nicht in diesem Schritt bestimmt, weil es ein Bestandteil der Extraktionslösung war. Kupfer dagegen gehört zu Spurenelementen des Formationswassers, dessen Konzentration in der organischen Phase der Ausfällungen jedoch die des Kalziums überschreitet. Das bedeutet, dass das Element von organischen Verbindungen selektiv durch Komplexbindungen, wesentlich stabilere als Kalziumkomplexe, akkumuliert bzw. angereichert wurden (Hering & Morel 1988). Das Gleiche gilt auch für die restlichen Übergangsmetalle (Bild 4.3 - 3).

Der relative Massenanteil der organischen Phase in den untersuchten Proben (Bild 4.3 - 3) korreliert mit dem TOC-Anteil der jeweiligen Probe und zeigt dabei eine exponentielle Abhängigkeit (Tabelle 4.3 - 3). Einzelne Metalle zeigen untereinander keine eindeutige Korrelation und es wurde auch keine Korrelation zwischen einzelnen Elementen und dem TOC beobachtet. Das liegt vermutlich überwiegend an der unterschiedlichen Zusammensetzung der organischen Phase in extrahierten Proben und an der schwankenden Konzentration der Schwermetalle im Fluid (s. Kap. 3.3.2.3). Langfristig gesehen wurde aber ein Anstieg der Kupfer-, Blei- und Quecksilberkonzentration zwischen Juli 2011 und März 2012 beobachtet.



**Bild 4.3 - 5.** Die Zusammensetzung der Metallionen in organischen Phase bezogen auf die Originalprobe; 51 - und 93 - G (Grobfilterproben), 66 - und 98 - F (Feinfilterproben).

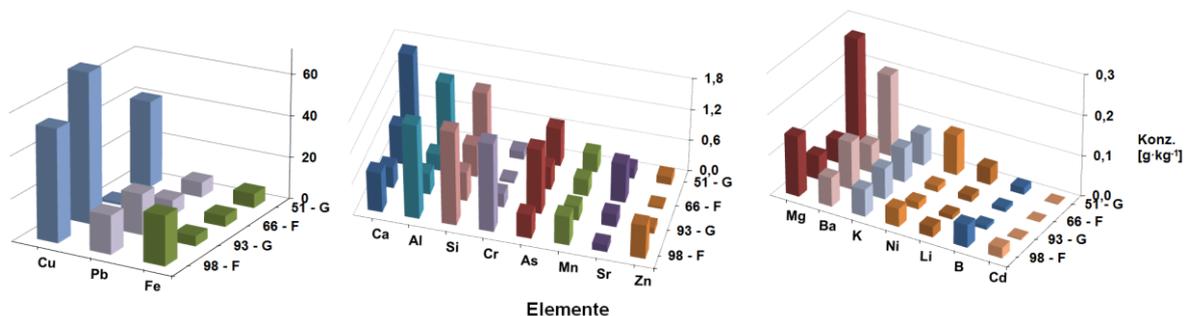
Das Diffraktogramm (Bild A - 3 im Anhang) zeigt, dass Kupfer und weitere, weniger konzentrierte Schwermetalle in der organischen Phase in unterschiedlicher chemischer Form vorkommen. Einerseits ist zu erkennen, dass Kupfer entweder in elementarer Form oder als

Eisenlegierung vorliegt. Andererseits gibt das XRD Hinweise auf ein- und zweiwertige Oxide oder Oxokomplexe sowie Aquo- und Chloro-Mischkomplexe mit anderen Metallen (Ca, Ba, Pb usw.). Die meisten Oxide sind mit hoher Wahrscheinlichkeit während der Probenvorbereitung sekundär gebildet worden. Eine ähnliche chemische Zusammensetzung ist auch bei anderen, weniger konzentrierten und dadurch diffraktometrisch nicht erfassten Übergangsmetallen zu erwarten.

Der  $\text{Cu}^0$ -Anteil wurde in diesem Extraktionsschritt bei allen Proben, außer 93 - G, vollständig in Lösung gebracht. Vermutlich findet dabei zusätzlich die Oxidation von Kupfer ( $E^\circ = 0,34 \text{ V}$ ) statt. Im Vergleich dazu wird das edlere Hg ( $E^\circ = 0,86 \text{ V}$ ) von Hypochlorit zum schwerlöslichen  $(\text{HgCl})_2\text{O}$  oxidiert, der in der Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$  löslich ist (Jander & Blasius 2006). Die HCl ist eins der möglichen Zerfallsprodukte von HOCl. Die komplette Freisetzung von  $\text{Cu}^0$  erfolgte bei der Probe 93 - G erst mit der Karbonatphase (s. Kap. 4.3.2.4). Der Grund dafür kann die Neubildung schwerlöslicher Karbonate wie  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  infolge von  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCO}_3^-$ -Entstehung während der TOC-Oxidation bzw. beim Kontakt mit der Luft sein, wobei das  $\text{Cu}^0$  in den neugebildeten Kristallen eingeschlossen wird (Sulkowski 2002). Weitere Elemente wie  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  bilden in Anwesenheit von Hypochlorit schwerlösliche Chloride und Oxide, die zusätzlich zu Readsorption von  $\text{Cu}^0$  führen können (Jander & Blasius 2006). Andererseits könnte  $\text{Cu}^0$  in 93 - G von einer Fe-Mn-Oxidschicht eingeschlossen worden sein, die in diesem Extraktionsschritt unverändert bleibt und erst bei der nachträglichen Homogenisierung, die jedem Extraktionsschritt folgt, freigesetzt wird (Tessier et al. 1996). Es könnte auch der Fall sein, wo die Freisetzung der organischen Phase in diesem Schritt nicht komplett war.

#### 4.3.2.4 Karbonatphase

Die Extraktion der Karbonatphase erfolgte bei  $\text{pH} = 4$  im Acetatpuffer, wobei unter schwachsauren Bedingungen Karbonate hydrolysiert wurden. Die Hauptbestandteile der Karbonatphase sind Kupfer (mit Ausnahme der Probe 66 - F), Blei und Eisen (Bild 4.3 - 6).



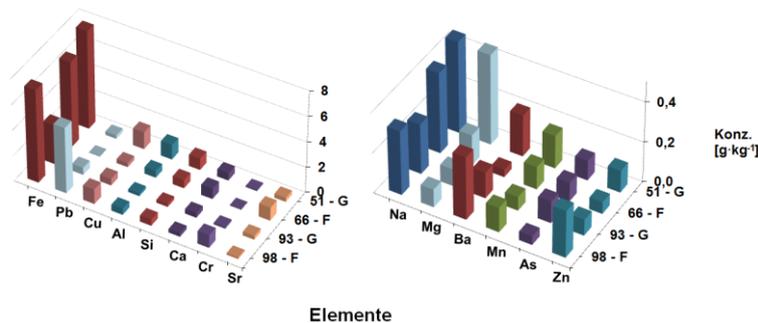
**Bild 4.3 - 6.** Chemische Zusammensetzung der Karbonatphase bezogen auf die Originalprobe; 51 - und 93 - G (Grobfilterproben), 66 - und 98 - F (Feinfilterproben).

Diese Elemente liegen im Filtrerrückstand als Karbonate, Oxo- und Chlorkomplexe vor (Bild A - 4 im Anhang). Die Elemente wie  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  können nach der Extraktion mit Hypochlorit als schwerlösliche Chloride und Oxide vorliegen (Jander & Blasius 2006). Ähnliches sollte auch für andere Schwermetalle gelten, die aufgrund geringer Konzentration mittels XRD nicht detektiert werden konnten. Bei der Probe 93 - G mit der Karbonatphase wird auch  $\text{Cu}^0$  in Lösung gebracht (s. Kap. 4.3.2.3).

Alkali- und Erdalkalimetalle sind in geringer Konzentration in der Karbonatphase vertreten und sind dementsprechend auch nicht im XRD zu identifizieren, aber mit großer Wahrscheinlichkeit liegen die Elemente auch als Karbonate vor. Dafür spricht die Ionenbilanz der Phase. Der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anteil (TIC; s. Tab. 4.3 - 3) der Proben 51 - G, 93 - G und 98 - F korreliert mit dem Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen, sowie Quecksilber und Nickel in der Phase. Zum Gehalt von Cu, Pb, Ag und Ti ist der TIC der untersuchten Filtrerrückstände umgekehrt proportional.

### 4.3.2.5 Fe- und Mn-Oxide

In diesem Extraktionsschritt sollte bei einem hohen pH-Wert die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ -Oxiden zu leichter löslichen, zweiwertigen Metallionen erfolgen. Dabei werden auch andere zum Ladungsausgleich an der Oxidoberfläche adsorbierte Kationen freigesetzt (Sulkowski 2002, Tessier et al. 1996). Die Ausfällungsprozesse in der Bohrung verlaufen unter sauerstofffreien Bedingungen und der Hauptanteil schwerlöslicher Eisen(III)-Oxide, unter anderem auch Magnetit, entsteht bei Korrosionsvorgängen an der Verrohrung der Produktionsbohrung (Regensburg et al. 2015 a). Ein anderer Teil schwerlöslicher Eisen- und Mangan-Oxide ist vermutlich bei der Probenvorbereitung an der Luft entstanden (s. Kap. 3.2.3.1; Christensen et al. 2000).



**Bild 4.3 - 7.** Chemische Zusammensetzung der Oxidphase bezogen auf die Originalprobe; 51 - und 93 - G (Grobfilterproben), 66 - und 98 - F (Feinfilterproben).

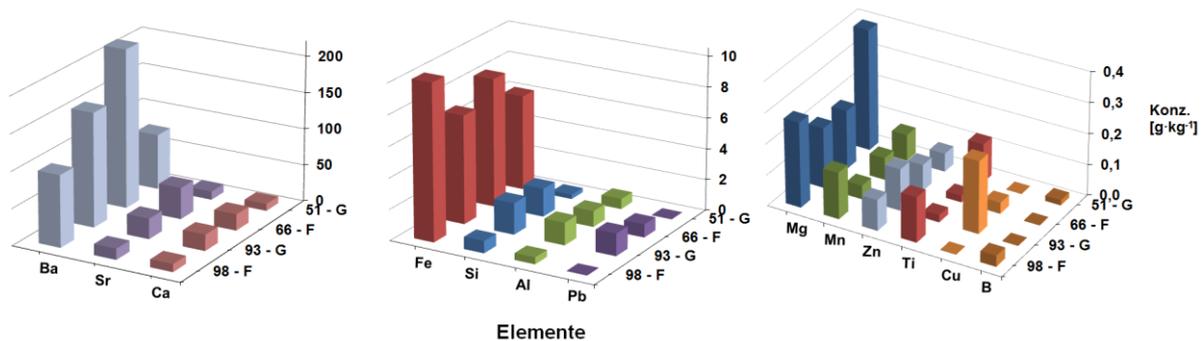
Die Oxidphase der untersuchten Filtrerrückstände besteht hauptsächlich aus Eisenoxiden mit einem sehr geringen Mangananteil (Bild 4.3 - 7). Die Hauptkomponenten bzw. Elemente, die von der Phase adsorbiert wurden, sind Kupfer und Blei. Zu geringeren Anteilen sind auch Chrom, Arsen und Zink enthalten. Außer den Schwermetallen sind in der Phase auch Leichtmetalle, Silizium und Aluminium vertreten. Wenn die meisten Metalle von der

Oxidoberfläche resorbiert wurden, sind Si und Al meistens die Bestandteile der Alumosilikate, die als Partikel in der Eisenoxidphase eingeschlossen werden (Sulkowski 2002, Merdy et al. 2006).

Die Oxidphase ist röntgenamorph und konnte daher diffraktometrisch nicht charakterisiert werden. Eventuell liegt das Eisen auch als schwach kristalliner Ferrihydrit o.ä. in der Oxidphase vor (Regenspurg et al. 2015 a).

### 4.3.2.6 Sulfatphase

Im letzten Schritt wurde die schwerlösliche Sulfatphase in einer alkalischen Schmelze aufgeschlossen. Die schwerlöslichen Sulfate wurden dabei in besser lösliche Karbonate überführt. Die Hauptbestandteile der Phase sind Barium, Strontium und Kalzium (Bild 4.3 - 8). Diese Bestandteile ergeben eine sehr gute Korrelation der Ionengehalte mit dem Schwefelanteil der Originalproben (s. Tab. 4.3 - 3), nach dem die Sulfatkonzentration der wasserlöslichen Phase abgezogen wurde.



**Bild 4.3 - 8.** Chemische Zusammensetzung der Sulfatphase bezogen auf die Originalprobe; 51 - und 93 - G (GrobfILTERproben), 66 - und 98 - F (Feinfilterproben).

Die Röntgendiffraktometrie der Extraktionsrückstände ergibt außerdem den Hinweis (Bild A - 5 im Anhang), dass auch Pb gemeinsam mit Ba als Sulfat vorliegt, obwohl keine eindeutige Korrelation unter Gehalten dieser Elemente und mit dem Schwefelgehalt zu beobachten ist. Anteile von Eisen und Mangan korrelieren dagegen untereinander, mit Ausnahme der 51 - G und weisen auf amorphe Oxide hin, die von Sulfaten eingeschlossen wurden. Eine positive Korrelation zwischen Si- und Al-Gehalt in den Proben, als Hinweis für die Alumosilikate, ist in 51 - G durch eine zu geringe Siliziumkonzentration in der Probe auch nicht gegeben. Weitere Bestandteile der Phase sind vermutlich in der Kristallstruktur eingebaut oder zum Ladungsausgleich an der Mineraloberfläche adsorbierte Kationen.

### 4.3.2.7 Rückstand

Der nach dem alkalischen Aufschluss verbliebene Rückstand wurde nicht weiter aufgeschlossen und nur mittels XRD untersucht (Bild A - 6 im Anhang). Die Hauptkomponenten der Probenrückstände sind Oxide unterschiedlicher Elemente.

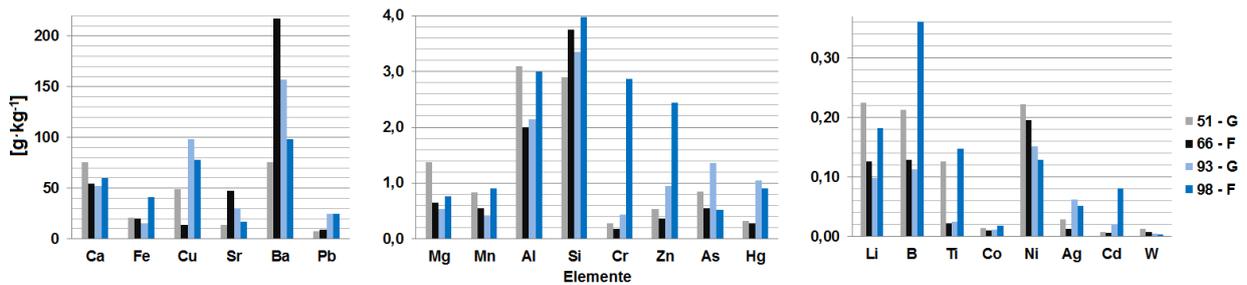
Quarz, Magnetit und Korund waren bereits vor dem alkalischen Aufschluss in den Diffraktogrammen gut zu identifizieren und sind somit die Originalverbindungen des Formationsfluids. Es ist jedoch nicht nachweisbar, dass weitere Oxide während der alkalischen Schmelze entstanden sind. Es ist auch unklar, ob diese Oxide noch weitere Elemente in der Kristallstruktur enthalten, die mittels XRD nicht identifiziert werden konnten. Im Falle der Proben 66 - F und 93 - G ist der Rückstandsanteil sehr gering (0,2 % und 1 %) und hat wenig Bedeutung für die Auswertung der Experimentergebnisse (Bild 4.3 - 3). In den anderen Proben erreicht der Rückstand fasst 10 % und ist somit ein wichtiger Bestandteil der Probe.

Magnetit ist mit großer Wahrscheinlichkeit ein Produkt der in der Förderbohrung stattfindenden Korrosionsprozesse (*Regenspurg et al. 2014, Blattner et al. 1983*). Quarz ist das Endprodukt der SiO<sub>2</sub>-Mineralisation während der Temperatur- und Druckabsenkung (*Reyes et al. 2002*). Korund dagegen kann nicht zu den Ausfällungsprodukten des geothermischen Kreislaufs gezählt werden. Das bedeutet, dass Korund in den Filtrerrückständen entweder aus dem Reservoirgestein oder von den sogenannten Proppants (Stützmittel beim Fracking) stammt (*Deon et al. 2013*), dessen Bruchstücke nach der mechanischen Zerstörung in das Fluid gelangten.

### 4.3.3 Zusammenfassung

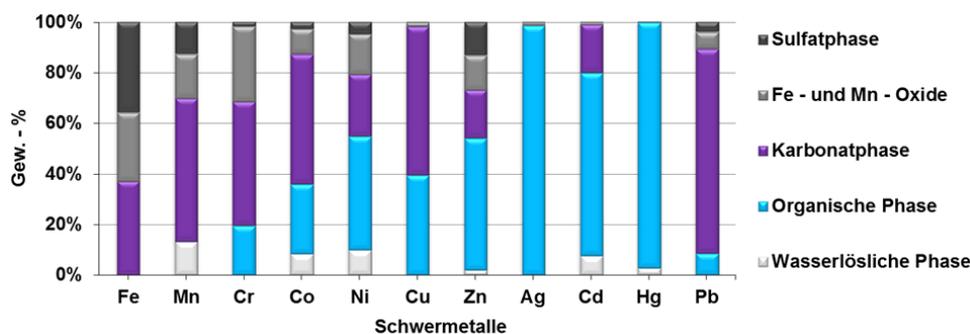
Die Untersuchung der Filtrerrückstände der GrSk-Anlage hat ergeben, dass die Festphase im Fluidkreislauf hauptsächlich aus Barium-, Kalzium- und Natriumsalzen sowie Kupferverbindungen besteht (Bild 4.3 - 9). Barium liegt hauptsächlich als Sulfat vor und fällt während der Abkühlung des Fluids zusammen mit Strontium und Blei (solid solutions) aus. Kalzium wird zwischen der wasserlöslichen, organischen und Sulfatphase verteilt. In der wasserlöslichen und organischen Phase liegt Ca als Chlorid oder Chloro-Aquokomplex vor, zum Teil auch in metallorganischen Komplexen. Teilweise fällt es als schwerlösliches Sulfat aus. Natrium wurde nicht in allen Extrakten bestimmt, aber mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit verteilt es sich wie Kalium und Lithium als Komponente der leichtlöslichen Salze in der wasserlöslichen und der organischen Phase.

## Einfluss organischer Verbindungen auf die Mobilität von Schwermetallen



**Bild 4.3 - 9.** Gesamtkonzentration einzelner Elemente aufsummiert über alle Extraktionsschritte, letzter Rückstand ausgenommen.

Die Schwermetalle wie Co, Ni, Cu, Zn, Cd sind hauptsächlich in der Karbonat- und organischen Phase angereichert (Bild 4.3 - 10). Mit Ausnahme der Probe 66 - F ist Kupfer in der Karbonatphase etwas höher konzentriert, obwohl der TIC in Originalproben um eine Größenordnung geringer ist als der TOC. Außerdem zeigt der TIC keine positive Korrelation mit dem Gehalt der Schwermetalle (Cu, Pb, Ag) im Extrakt der Karbonatphase (s. Kap. 4.3.2.4). Der Grund dafür kann einerseits die Neubildung von Karbonaten und Oxiden bei der Extraktion mit HOCl und Entstehung neuer Verbindungen der Schwermetalle sowie die Readsorption der gelösten Schwermetallionen an der Oxidoberfläche sein (s. Kap. 4.3.2.3). Andererseits kann die Auflösung der organischen Phase im zweiten Extraktionsschritt nicht komplett gewesen sein. Blei ist hauptsächlich in der Karbonatphase angereichert (Bild 4.3 - 10). In den Proben 66 - F und 93 - G ist Pb zusätzlich in der Sulfatphase und in 98 - F in der Oxidphase verteilt. Silber und Quecksilber liegen überwiegend in der organischen Phase und teilweise in der wasserlöslichen vor (Bild 4.3 - 10).



**Bild 4.3 - 10.** Relative Verteilung der Schwermetalle in Mineralphasen der Filterrückstände, gemittelt über die vier untersuchten Proben.

Das Eisen ist verteilt zwischen Karbonat-, Oxid-, Sulfat- und Rückstandsphase (Bild 4.3 - 10 und Kap. 4.3.2.7). Eindeutig identifiziert wurde nur Magnetit in der Oxidphase. In welcher Form das Eisen und Mangan ausfallen hängt davon ab, welche Redoxbedingungen bei der Ausfällung im Fluid und während der Probenvorbereitung geherrscht haben

(Christensen et al. 2000). Silizium und Aluminium sind wie Eisen in dem Rückstand angereichert. Quarz in den Filtrerrückständen kann nicht nur durch Ausfällung von SiO<sub>2</sub> entstanden sein, sondern kann auch als Bestandteil des Reservoirgesteins nach mechanischer Beanspruchung in den Fluidkreislauf gelangt sein. Korund ist kein Produkt temperaturbedingter Ausfällung und kann entweder vom Reservoirgestein oder von den Proppants stammen.

#### 4.4 Mobilisierung der Schwermetalle

##### 4.4.1 Einleitung und Voruntersuchungen

Wie im Kap. 4.2 bereits erwähnt, erfolgt die Anreicherung von Formationswässern mit Schwermetallen während der Fluidmigration bzw. Zirkulation und der dabei stattfindenden Fluid-Gestein-Wechselwirkungen insbesondere mit Vulkaniten des Permokarbons (Püttmann et al. 1991). Auch die Voruntersuchungen des GrSk-Reservoirgesteins mittels RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse, s. Kap. 4.3.1.1) ergeben, dass der Anteil an Schwermetallen in den Vulkaniten (4300 - 4389 m) durchschnittlich höher ist als in den darüber liegenden Sandsteinen und Konglomeraten (4200 - 4300 m). Die durchschnittliche Zusammensetzung der Vulkanit-Mischprobe aus Bohrklein (durch den Bohrvorgang zerkleinertes Gesteinsmaterial) ist in der Tab. 4.4 - 1 zusammengefasst.

**Tabelle 4.4 - 1.** Zusammensetzung der Vulkanit-Mischprobe. Ergebnisse der RFA (s. Kap. 4.3.1.1) und MS-Untersuchung. Angabe der Messwerte als Massenanteil in Gew.-% bzw. ppm und Standardabweichung als Messunsicherheit.

Verbindung / Element	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Ba
Massenanteil [Gew.-%]	63,28	0,475	12,69	5,35	0,139	3,56	3,01	5,46	1,61	0,098	1,84	2,17	0,049
Messunsicherheit [%]	0,8	0,02	0,2	0,05	0,006	0,18	0,2	0,13	0,04	0,01	0,184	0,217	0,005
Element	Cr	Ga	Nb	Ni	Rb	Sr	V	Y	Zn	Zr	Cd*	Pb*	Cu*
Massenanteil [ppm]	104	<12	<10	33	61	107	88	15	299	161	0,03	34	18
Messunsicherheit [ppm]	10,40	<1,2	<1	3,30	6,10	10,70	8,80	1,50	29,90	16,10	0,001	1,02	0,55

\* MS-Analytik (Govindaraju et al. 1994, durchgeführt von Sek. 4.2 am GFZ)

Frühere unveröffentlichte Untersuchungen ergaben außerdem, dass die Bohrkern aus dem Vulkanit-Bereich maximal 0,1 % SO<sub>3</sub> und 0,012 % Cl enthalten (Bohrakte GrSk 03 vom 1990).

Für den folgenden Versuch (s. Kap. 4.4.2) wurden Schwermetalle ausgewählt, deren Konzentration in Vulkaniten hoch genug ist, um die Nachweisgrenze bei späterer quantitativer Analytik der Extrakte nicht zu unterschreiten. Nach einem Vorversuch entsprechend der Vorschrift im Kap. 4.4.2 wurden Blei, Kupfer, Nickel, Zink, Chrom und Vanadium ausgewählt. Blei und Kupfer sind insbesondere von Interesse, da sie zu den

Hauptkomponenten schwerlöslicher Ausfällungen in GrSk gehören (*Regensburg et al. 2015 a*). Das Nickel repräsentiert die VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, ist mit relativ hoher Konzentration ( $33 \pm 3$  ppm) im Gestein vorhanden und wird hauptsächlich in der organischen Phase der Fluidausfällungen angereichert (s. Kap. 4.3.3). Die Stoffmengenkonzentration von Cadmium im Fluid ist zwar höher als die von z. B. von Kupfer und Nickel (s. Tab. A - 1), jedoch im Gestein viel zu gering um die Konzentrationsveränderungen durch die Mobilisierung eindeutig erkennen zu können.

Eisenreichen, mafischen Rotliegend-Vulkanite von GrSk gehören der Gruppe magmatischer Gesteine an und, wie es bereits in *Regensburg et al. (2015 b)* beschrieben ist, sie stellen hauptsächlich Dazit mit einem hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteil ( $\sim 62$  Gew.-%) dar. Die Schwermetalle sind die Spurenbestandteile des Magmas und werden beim Abkühlen hauptsächlich in die primer auskristallisierte Glasstruktur der Silikate sowie des Quarzes isomorph oder zum Ladungsausgleich eingebaut (*Bradl 2005*). Beim fraktionierten Auskühlen können auch sulfidische Minerale wie Bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) oder Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) gebildet werden (*Alloway et al. 2010*). Die früheren Untersuchungen des Reservoirgesteins in GrSk haben jedoch keinen Nachweis für das Vorhandensein von Sulfidablagerungen der Schwermetalle erbringen können.

In der Silikatmatrix oder Eisenoxiden kann  $\text{Cu}^{2+}$  isomorph an Stelle von  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  als stabiler oktaedrischer Komplex gebunden sein (*Alloway et al. 2010*, *Tessier et al. 1996*). Das  $\text{Cu}^{1+}$  ist bei neutralen Bedingungen in wässrigen Lösungen instabil und disproportioniert zu  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cu}^0$  (*Alloway et al. 2010*). Ähnlich dem Kupfer liegt zweiwertiges Blei in Silikaten an Stelle von  $\text{K}^+$  isomorph gebunden vor. In Karbonaten und Sulfaten, die in geringer Konzentration in Vulkaniten vorliegen, wird  $\text{Ca}^{2+}$  isomorph vom  $\text{Pb}^{2+}$  ersetzt (*Alloway et al. 2010*). Blei weist außerdem große Affinität zu Eisenoxiden und organischem Material bei neutralen pH-Wert-Bedingungen auf (*Alloway et al. 2010*, *Tessier et al. 1996*). Ähnlich dem Kupfer und Blei liegt  $\text{Zn}^{2+}$  in Abwesenheit von Schwefelwasserstoff bzw. Sulfidzeren, in der Silikatmatrix als isomorpher Substituent von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  vor (*Alloway et al. 2010*). Bei neutralen pH-Bedingungen in vulkanischen Gesteinen liegt Nickel wie Kupfer als oktaedrischer Komplex von Silikaten und Eisenoxiden koordiniert vor und kann dabei Mg, Al, Li,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  und Cu in Primärmineralen substituieren (*Alloway et al. 2010*, *Tessier et al. 1996*). Im neutralen, wässrigen Milieu kommt Nickel überwiegend in der Oxidationsstufe II vor (*Alloway et al. 2010*). Chrom in mafischen Vulkaniten liegt entweder als schwerlösliches Chrom(III)-oxid in Spinellen mit FeO und MgO vor, oder es kommt zu Oxidation bis zum Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) und in diesem Zustand kann es je nach pH-Bedingungen mobilisiert oder vom Gestein reabsorbiert werden (*Alloway et al. 2010*, *Holleman et al. 2007*). Zum Beispiel findet in Anwesenheit von Wasser

bzw. im sauren Milieu die Reduktion von  $\text{Cr}^{6+}$  zu  $\text{Cr}^{3+}$  unter Bildung von Hydroxiden statt, die ab dem  $\text{pH} > 7$  ausfallen oder in sauren Bedingungen als Aquo-Komplexe vorliegen (Alloway et al. 2010). Primer gebildeten Minerale magmatischer Gesteine weisen Glasstrukturen mit Vanadium in der Oxidationsstufe IV auf (Karner et al. 2006). In diagenetisch veränderten Vulkaniten in Abwesenheit von Sulfid liegt Vanadium in unterschiedlichen Oxidationsstufen auch als Bestandteil unterschiedlicher Minerale wie Vanadinit ( $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$ ), Roscoelite ( $\text{KV}_2(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ ), Vanadiumglimmer ( $\text{K}(\text{Al},\text{V})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$ ) usw. vor. In wässrigen Systemen liegt Vanadium bevorzugt als  $\text{V}^{5+}$  vor und ist nur in sehr geringer Konzentration als Vanadat ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) löslich (Holleman et al. 2007, Alloway et al. 2010). Aquo- und Chloro-Komplexe entstehen überwiegend mit  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{V}^{4+}$ , die in Sedimenten nur selten frei vorliegen (Ternes 2013). Das Oxovanadium(IV)-porphyrin, das von Püttmann et al. (1991) im Fluid des Rotliegend isoliert wurde, enthält  $\text{VO}^{2+}$ .

Als organische Komplexbildner für den folgenden Versuch, mit Ausnahme von Bernsteinsäure, Pyrrol und Dibenzofuran, wurden die Komponenten des GrSk-Originalfluids ausgewählt (s. Tab. 4.4 - 2). Die Bernsteinsäure wurde zwar nicht im GrSk-Fluid nachgewiesen, repräsentiert jedoch die Stoffklasse der aliphatischen Dicarbonsäuren und ist ein typisches Abbauprodukt von Lignin (Otto & Simoneit 2001, Kharaka et al. 2000), welches zum Kerogen Typ - III gehört, der zur einer der Quellen für organische Verbindungen im GrSk-Reservoir gezählt werden kann (s. Kap. 2.4.2.2).

**Tabelle 4.4 - 2.** Zusammenfassung ausgewählter Vertreter für verschiedene Klassen organischer Verbindungen mit Strukturformel und mittlerem Massenanteil im Fluid.

Essigsäure	Natriumacetat	Natriumbenzoat
~ 40 ppm		~ 1 ppb
Bernsteinsäure	Natriumsuccinat	Stearinsäure
nicht ermittelt		~ 0,1 ppb
Dibenzothiophen	Dibenzofuran	Pyrrol
~ 10 ppb	nicht ermittelt	

Derivate des Dibenzofurans kommen genauso oft wie die von Dibenzothiophen in Formationswässern des Rotliegend vor (*Püttmann et al. 1988*). Deswegen wurde diese Verbindung als Vertreter für die sauerstoffhaltigen Heteroaromaten ausgewählt. Bei Untersuchungen von *Püttmann et al. (1991)* wurden aus Fluiden und Sedimenten der Kupferschiefer Porphyri-Komplexe des Nickels und Oxovanadiums isoliert. Im Rahmen dieser Arbeit das schwerlösliche Porphyrin wurde durch seinen funktionellen Baustein Pyrrol ersetzt, das zwar weniger stabile Komplexe eingeht, kann aber zur Prüfung des Mobilisierungsvermögens von stickstoffhaltigen Heterozyklen beitragen.

### **4.4.2 Versuchsaufbau**

Im Rahmen des Versuchs wurden 9 Extraktionsreihen mit den oben aufgeführten Substanzen durchgeführt (s. Tab. 4.4 - 2). Die Extraktionslösungen (3 bis 5 Proben in einer Reihe) aus 4 M NaCl, ähnlich der Ionenstärke des Originalfluids, wurden mit Konzentrationen zwischen 0,1 und 10 mmol · L<sup>-1</sup> einer organischen Verbindung hergestellt (s. Tab. 4.4 - 3 und A - 3). Für die Extraktionsreihen mit Stearinsäure, Dibenzothiophen und Dibenzofuran wurden die Extraktionslösungen in Form von Suspensionen hergestellt. Die Extraktionslösungen für die Pyrrol-Reihe wurden bei 30 - 40 °C homogenisiert. Zusätzlich wurden zwei Extraktionen nur mit deionisiertem Wasser und nur mit 4 M NaCl durchgeführt.

Die Vulkanit-Mischprobe enthält Material, das bei den Bohrarbeiten im April 2006 gesammelt und bei Umgebungsbedingungen getrocknet wurde. Jeweils 16,25 g zu feinem Pulver homogenisierte Vulkanit-Mischprobe wurden mit 13 mL Extraktionslösung versetzt, in einer dichten Teflonkartusche verschlossen und 3 Tage bei 150 °C gehalten. Die auf 60 - 65 °C abgekühlte Kartusche wurde geöffnet und der Extrakt über einen 0,2 µm Membranfilter sofort abfiltriert. Anschließend wurde der Extrakt zur weiteren Analytik mit 20 µL 65 %-iger HNO<sub>3</sub> versetzt. Durch das Ansäuern der Extraktionsreihe mit Natriumbenzoat wurde die Ausfällung der Benzoesäure hervorgerufen.

Die Extraktionsreihen mit deionisiertem Wasser, 4 M NaCl, Essigsäure, Pyrrol und Natriumbenzoat wurden mittels Graphitrohr-AAS (AAnalyst800 von Perkin Elmer mit einer Hohlkathodenlampe als Strahlungsquelle) analysiert. Analytik von Cu in diesen Reihen erfolgte mittels Flammen-AAS (AAnalyst800 von Perkin-Elmer mit einer Hohlkathodenlampe). Die restlichen Extrakte wurden mittels ICP-OES (Optima 5300 DV von Perkin-Elmer mit Cyclon-Kammer mit MiraMist-Zerstäuber) analysiert. Die Messungen erfolgten als Auftragsanalytik an UP TRANSFER GmbH der Uni Potsdam. Die entsprechenden Messunsicherheiten sind in Tabelle A - 3 im Anhang angegeben. Der Reinheitsgrad verwendeter Chemikalien beträgt ≤ 99,8 % (pro analysi).

## 4.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.4 - 3. Relativer Anteil mobilisierter Schwermetalle bezogen auf die Gesamtkonzentration der Elemente in der Vulkanit-Mischprobe (s. Tab. 4.4 - 1).

Extrakt	Anteil organischer Substanz in der Extraktionslösung [mmol · L <sup>-1</sup> ]					
	0	0,1	0,5	1	5	10
<b>Cu [Gew.-%]</b>						
Deionisiertes Wasser	5,48	-	-	-	-	-
4 M NaCl	0,44	-	-	-	-	-
Essigsäure	-	0,44	0,76	4,34	-	4,34
Pyrrrol	-	6,91	8,11	12,85	-	14,87
Natriumbenzoat	-	27,64	19,70	18,89	19,94	21,67
Dibenzofuran	-	-	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35
Dibenzothiophen	-	-	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35
Stearinsäure	-	-	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35
Bernsteinsäure	-	0,35	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35
Natriumsuccinat	-	-	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,35
Natriumacetat	-	-	7,59	7,81	-	≤ 0,35
<b>Zn [Gew.-%]</b>						
Deionisiertes Wasser	0,03	-	-	-	-	-
4 M NaCl	0,10	-	-	-	-	-
Essigsäure	-	0,08	0,09	0,07	-	0,08
Pyrrrol	-	0,06	0,04	0,03	-	0,08
Natriumbenzoat	-	0,04	0,05	0,05	0,07	0,09
Dibenzofuran	-	-	1,75	0,45	0,65	0,49
Dibenzothiophen	-	-	0,52	0,41	0,43	0,38
Stearinsäure	-	-	0,67	0,51	0,52	0,64
Bernsteinsäure	-	0,77	-	0,51	0,58	0,82
Natriumsuccinat	-	0,00	0,44	0,41	-	0,42
Natriumacetat	-	-	0,45	0,56	-	0,49
<b>Pb [Gew.-%]</b>						
Deionisiertes Wasser	0,002	-	-	-	-	-
4 M NaCl	1,71	-	-	-	-	-
Essigsäure	-	1,55	1,59	0,05	-	0,04
Pyrrrol	-	1,74	1,58	1,46	-	1,39
Natriumbenzoat	-	1,03	1,15	4,70	1,81	3,58
Dibenzofuran	-	-	4,56	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
Dibenzothiophen	-	0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02
Stearinsäure	-	-	1,88	1,76	1,90	1,98
Bernsteinsäure	-	1,93	1,69	-	1,81	2,13
Natriumsuccinat	-	-	1,53	-	1,48	1,15
Natriumacetat	-	-	1,63	-	1,74	1,67
<b>Ni [Gew.-%]</b>						
Deionisiertes Wasser	0,002	-	-	-	-	-
4 M NaCl	0,002	-	-	-	-	-
Essigsäure	-	0,12	0,12	0,00	-	0,00
Pyrrrol	-	0,49	0,42	0,42	-	0,76
Natriumbenzoat	-	1,01	0,81	1,01	0,75	1,06
Dibenzofuran	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Dibenzothiophen	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Stearinsäure	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Bernsteinsäure	-	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
<b>Cr [Gew.-%]</b>						
Deionisiertes Wasser	0,030	-	-	-	-	-
4 M NaCl	0,025	-	-	-	-	-
Essigsäure	-	0,017	0,020	0,022	-	0,015
Pyrrrol	-	0,018	0,017	0,016	-	0,060
Natriumbenzoat	-	0,008	0,007	0,006	0,009	0,004
Dibenzofuran	-	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008
Dibenzothiophen	-	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008
Stearinsäure	-	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008
Bernsteinsäure	-	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008	≤ 0,0008
<b>V [Gew.-%]</b>						
Deionisiertes Wasser	1,52	-	-	-	-	-
4 M NaCl	0,14	-	-	-	-	-
Essigsäure	-	0,14	0,15	0,18	-	0,12
Pyrrrol	-	0,10	0,03	0,06	-	0,01

## Einfluss organischer Verbindungen auf die Mobilität von Schwermetallen

Die Konzentrationen der Schwermetalle in Extrakten wurden in der Tabelle A - 3 im Anhang zusammengefasst. Ausgewertet wurden die Ergebnisse als relativer Massenanteil (s. Tab. 4.4 - 3) freigesetzter Elemente bezogen auf die Gesamtkonzentration in der Vulkanit-Mischprobe (s. Tab. 4.4 - 1).

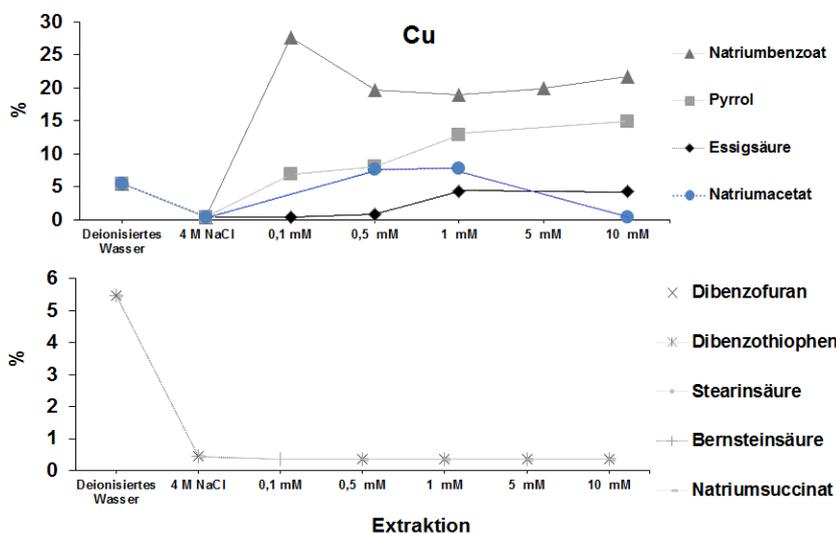
Bei den Extraktionsreihen mit Essigsäure, Pyrrol und Bernsteinsäure wurden Unterschiede im pH-Wert zwischen Extraktionslösung und Extrakt beobachtet (Tab. 4.4 - 4). Diese drei Reihen zeigen eine Neutralisation der zugesetzten Säuren im Laufe der Extraktion durch die puffernde Wirkung der Gesteinssilikate (Holleman et al. 2007). Die restlichen Extraktionen verlaufen unter neutralen pH-Bedingungen.

**Tabelle 4.4 - 4.** Vergleich der pH-Werte in drei Extraktionsreihen (mit Essigsäure, Pyrrol und Bernsteinsäure) vor und nach der Extraktion

pH	Anteil organischer Substanz in Extraktionslösung [mmol · L <sup>-1</sup> ]			
	0,1	0,5	1	10
<b>4 M Natriumchlorid + Essigsäure</b>				
Extraktionsmittel	4,7	4,3	3,9	3,4
Extrakt	6 - 7			
<b>4 M Natriumchlorid + Pyrrol</b>				
Extraktionsmittel	6,5	6	5,7	5,2
Extrakt	7			
<b>4 M Natriumchlorid + Bernsteinsäure</b>				
Extraktionsmittel	5,7	5,2	4,1	3,2
Extrakt	6 - 7			

### 4.4.3.1 Kupfer

Das Verhalten vom in der Vulkanitmatrix fixierten Kupfer in unterschiedlichen Extraktionsmedien ist im Bild 4.4 - 1 als relativer Massenanteil des aus dem Gestein freigesetzten Elements dargestellt.



**Bild 4.4 - 1.** Relative Konzentration mobilisierten Kupfers bezogen auf die Gesamtkonzentration in der Vulkanit-Mischprobe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Extrakts: deionisiertes Wasser, 4 M NaCl oder 4 M NaCl mit Zusatz organischer Verbindung (0,1 bis 10 mM).

Der Anteil des freigesetzten Kupfers im deionisierten Wasser ist mit 5,5 Gew.-% wesentlich höher als in 4 M NaCl mit 0,4 Gew.-%. Das  $\text{Cu}^{2+}$  liegt in wässrigen Lösungen des Chlorids in Abhängigkeit von dem Verdünnungsgrad als Di-, Tetra- oder Hexaaquo-Komplex vor. Die Fähigkeit des Kupfers Wassermoleküle koordinativ zu binden spiegelt sich in einer guten Löslichkeit des Kupfer(II)-chlorids ( $630,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  in Wasser) wider. Bei einem Überschuss von Chlorid in der Lösung ein hydratisierter komplexer  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Ion wird gebildet (Holleman et al. 2007). Dabei weist die Cu-Cl-Bindung einen höheren kovalenten Anteil auf (Gade 1998, Ternes 2013). Die Entstehung von stabilen löslichen Aquo-Komplexen des Kupfers beim Chloridüberschuss scheint gehindert zu sein. In der Silikatmatrix der GrSk-Vulkanite isomorph oder zum Ladungsausgleich fixiertes Kupfer weist dabei eine höhere Stabilität als  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Ion ( $K_B = 10^{-3,6}$ ) auf. Die erhöhte Mobilität des Kupfers in deionisiertem Wasser kann hier auch durch die Freisetzung aus quellfähigen Schichtsilikaten erklärt werden, deren Struktur im reinen Wasser stark verändert werden kann (Wolfgramm et al. 2003).

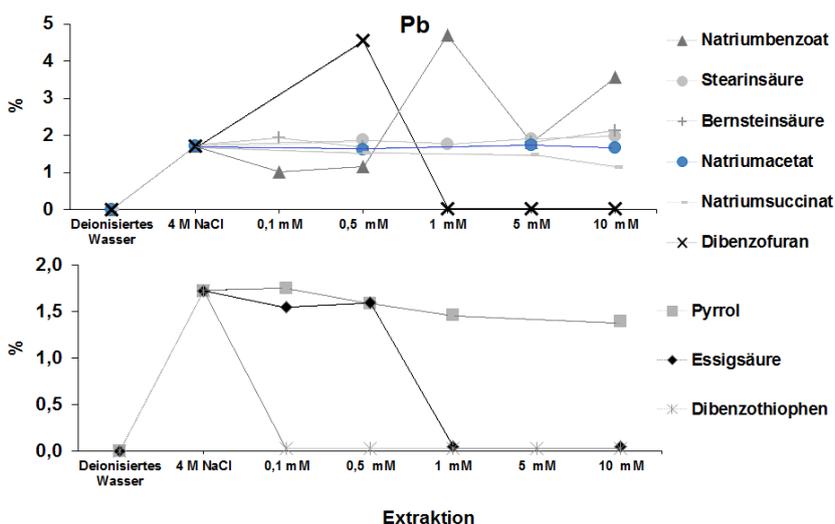
Der Zusatz von Natriumsalzen der Carbonsäuren (Bild 4.4 - 1, oben) mit Ausnahme der Bernsteinsäure und Stearinsäure erhöht die Kupfermobilität aus dem Gestein. Der maximale Anteil an Kupfer wird bei der Zugabe von Natriumbenzoat freigesetzt. Obwohl die Löslichkeit von Kupfer(II)-benzoat bei  $20^\circ\text{C}$  in Wasser mit  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  wesentlich geringer als die von Kupfer(II)-chlorid ( $630,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ist und gleichen Verbindungen von  $\text{Cu}^+$  praktisch wasserunlöslich sind (s. Tab. A - 4), wird in Anwesenheit von Benzoat um eine Größenordnung mehr Kupfer freigesetzt als im 4 M NaCl. Die mögliche Erklärung dafür ist die Verringerung des kovalenten Anteils der Bindung im  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  durch Bildung oktaedrischer Komplexe mit Benzoat bzw. anderen Carbonsäureresten. In konzentrierten Lösungen von Arylcarboxylato-Kupfer(II)-Komplexen werden bevorzugt Zweikernkomplexe gebildet (Kato et al. 1964, Holleman et al. 2007). Ähnliches Verhalten gilt auch für die restlichen Carbonsäuren. Die scheinbare Abnahme des freigesetzten Kupfers mit steigender Benzoatkonzentration wurde bei der Zugabe von  $\text{HNO}_3$  vor der analytischen Untersuchung durch die Ausfällung von Benzoesäure hervorgerufen, wobei die mobilisierten Schwermetalle teilweise vom Feststoff eingeschlossen wurden (s. Kap. 4.4.1). Die Extraktionsreihen mit Essigsäure und Natriumacetat zeigen in etwa den gleichen Anteil an mobilisiertem Kupfer. Der pH-Wert-Unterschied zu Beginn der Extraktion scheint dabei keinen Einfluss auf die Freisetzung von Kupferionen zu haben.

Pyrrrol verhält sich in 4 M NaCl wie eine schwache Säure (s. Tab. 4.4 - 4). Bild 4.4 - 4 zeigt einen Anstieg von mobilisiertem Kupfer mit steigendem Pyrrrolgehalt. Es kann, ähnlich den Aquo-Komplexen, oktaedrisch koordinierte Tetrachlorokuprate bilden (Gade 1998).

Die restlichen organischen Verbindungen mobilisieren < 0,4 % Kupfer, weniger als eine reine 4 M NaCl. Die Bernsteinsäure bzw. Succinat ist aufgrund nur vier Gliedern in der Kette und geringer Löslichkeit von Kupfer(II)-succinat ( $0,2874 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; s. Tab. A - 4) nicht in der Lage, in wässriger Lösung einen stabilen Chelatkomplex zu bilden (Gade 1998, Holleman et al. 2007). Stearinsäure ist bei Raumtemperatur nicht wasserlöslich und die Löslichkeit von Kupfer(II)-stearat beträgt nur  $7 \cdot 10^{-8}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (s. Tab. A - 4). Diese Faktoren sowie sterische Hinderung durch eine lange hydrophobe Alkylkette verhindern die Bildung wasserlöslicher Kupferkomplexe. Dibenzo-Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Im Kontext der gegebenen experimentellen Bedingungen bleibt es offen, ob die Mobilisierung von Cu mit Dibenzo-Verbindungen bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  doch noch stattgefunden hat und anschließend beim Abkühlen auf  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  die Ausfällung von schwerlöslichen Heteroaromaten den Gehalt an gelöstem Kupfer reduzierte.

### 4.4.3.2 Blei

Das Mobilisierungsverhalten des Bleis in An- und Abwesenheit unterschiedlicher organischer Substanzen ist im Bild 4.4 - 2 dargestellt. Dabei ergeben sich in verschiedenen Extraktionsmitteln nur zwei unterschiedliche Verhaltensmuster von Blei. Deionisiertes Wasser sowie die Extrakte mit Dibenzo-Verbindungen, unabhängig von der Konzentration der organischen Substanz, tragen nicht zur Freisetzung von Blei bei. Die Ergebnisse der restlichen Extraktionsreihen unterscheiden sich wenig von der Extraktion im 4 M NaCl und ergeben dabei keine signifikanten Veränderungen im Anteil von mobilisiertem Blei in Abhängigkeit von der Konzentration oder Art der organischen Verbindung.



**Bild 4.4 - 2.** Relative Konzentration mobilisierten Bleis bezogen auf die Gesamtkonzentration in der Vulkanit-Mischprobe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Extrakts: deionisiertes Wasser, 4 M NaCl oder 4 M NaCl mit Zusatz organischer Verbindung (0,1 bis 10 mM).

Der Gehalt von mobilisiertem Blei in der Benzoat-Reihe scheint wie bei Kupfer durch Ausfällung der Benzoesäure verändert zu sein und auch hier bleibt es unklar, ob die Abkühlung des Extrakts zu Ausfällungen geführt hat (s. Kap. 4.4.2).

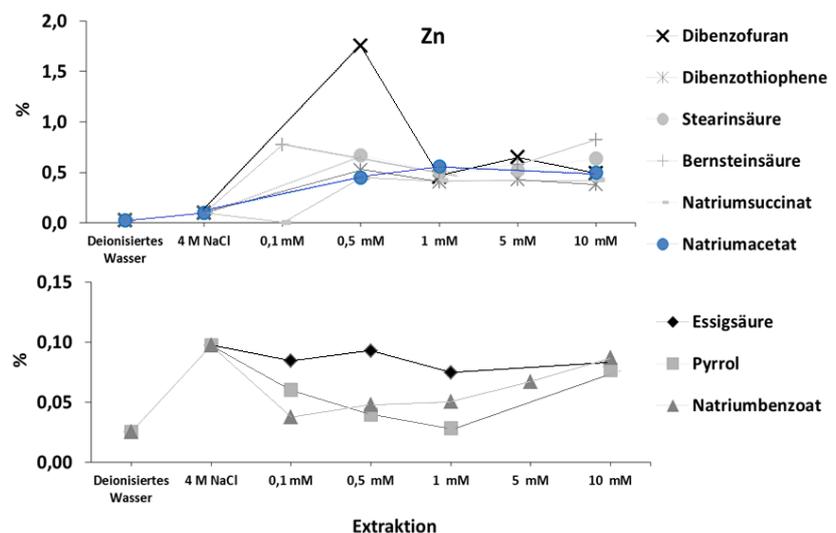
Die Löslichkeit von Blei in Wasser in Abwesenheit von Komplexbildnern ist bei neutralen pH-Bedingungen sehr gering (Collins 1975). Anorganische Salze des  $Pb^{2+}$  sind in geringen Mengen wasserlöslich (s. Tab. A - 4), jedoch zeigt die Extraktion mit reinem Wasser im Vergleich zu 4 M NaCl eine sehr geringe bzw. keine Mobilisierung des Schwermetalls. Das ist zu erwarten, da die Komplexierung einer schwachen Säure wie  $Pb^{2+}$  durch eine starke Base wie  $H_2O$  unwahrscheinlich ist (Gade 1998, Weber 2012).

Stabile wasserlösliche Blei-Komplexe entstehen unter neutralen Bedingungen mit isostrukturellen zweizähligen Chelatliganden, die O- oder S-Ligandatome in der Struktur besitzen (Uhlemann et al 1978, Weber 2012). Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass der überwiegende Anteil von Blei durch die Chlorkomplexe mobilisiert wird, deren Stabilität in der Lösung von organischen Liganden unbeeinflusst bleibt auch in Anwesenheit vom zweizähligen Succinat. Die Modellierung von Kharaka et al. (1987) zeigt auch, dass im pH-Bereich 4 bis 7 das  $Pb^{2+}$  zu 65 bis 99 % als Tetrachloro-Komplex  $[PbCl_4]^{2-}$  und nur ein sehr geringer Anteil als  $[PbCH_3COO]^+$  vorliegt. Das belegt eine sehr hohe Stabilität wasserlöslicher Chloro-Komplexe von Blei im Vergleich zu metallorganischen Komplexen.

#### 4.4.3.3 Zink

Der maximale Anteil an freigesetztem Zink während der Extraktion mit Ausnahme der Extraktion mit 0,5 mM Dibenzofuran beträgt nur 0,8 % (Bild 4.4 - 3). Die hohe Stabilität der Silikatkomplexe von Zink erklärt den hohen Anteil von Zink in Vulkaniten mit 299 ppm (s. Tab. 4.4 - 1) im Vergleich zu restlichen Übergangsmetallen. Trotz sehr guter Löslichkeit von Zinksalzen im Wasser (s. Tab. A - 4), ist die Mobilisierung von  $Zn^{2+}$  durch Aquo-Komplexe nicht erfolgreich, weil die Freisetzung des Metallions mit Wasser überwiegend in sauren Bedingungen abläuft (Collins 1975).

**Bild 4.4 - 3.** Relative Konzentration mobilisierten Zinks bezogen auf die Gesamtkonzentration in der Vulkanit-Mischprobe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Extrakts: deionisiertes Wasser, 4 M NaCl oder 4 M NaCl mit Zusatz organischer Verbindung (0,1 bis 10 mM).

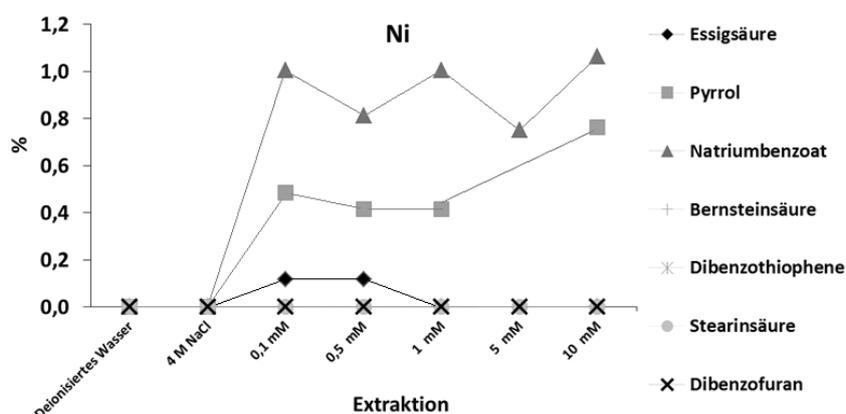


So wie beim Blei (s. Kap. 4.4.2.2) steigt der Anteil an mobilisiertem Zink in 4 M NaCl, durch Bildung wasserlöslicher  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ -Komplexe (Kharaka et al. 1987). Aber im Gegensatz zu Blei steigt der Anteil des freigesetzten Zinks mehrfach bei der Zugabe von organischen Verbindungen. Das Zink zeigt allgemein keine spezifische Selektivität in Bezug auf bestimmte Ligandenklassen (Vahrenkamp 1988), was auch aus Ergebnissen dieses Versuchs ersichtlich wird (Bild 4.4 - 3). Die Ausnahme zeigen die Extraktionsreihen mit Essigsäure, Pyrrol und Natriumbenzoat, die eher einen gegenteiligen Effekt erzeugen, was vermutlich mit Ausfällungsprozessen (s. Kap. 4.4.2) oder Konkurrenzreaktionen bei Komplexbildung anderer Schwermetalle verbunden ist (Gade 1998). Die pH-Wert-Bedingungen zu Beginn der Extraktion scheinen bei Bernsteinsäure und Succinat keinen Einfluss auf die Mobilisierung von Zink zu haben. Essigsäure dagegen hat ein geringeres Mobilisierungsvermögen als Natriumacetat, was wahrscheinlich auch an Konkurrenzreaktionen mit anderen Schwermetallen liegt.

#### 4.4.3.4 Nickel

Die Auswertung der Extraktionsergebnisse zeigt (Bild 4.4 - 4), dass das Natriumbenzoat, Pyrrol und in geringerem Maße die Essigsäure zur Mobilisierung von Nickel beitragen. Dabei handelt es sich um kleine, einzählige Liganden mit geladenem N- oder O-Ligandmolekül, die so wie Chloro- und Aquo-Liganden High-Spin-Komplexe mit  $\text{Ni}^{2+}$  bilden (Gade 1998, Holleman et al. 2007).

Die Ergebnisse zeigen auch, dass es bei der Extraktion mit Wasser und 4 M NaCl nicht zur Entstehung wasserlöslicher  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  kommt. Das  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  kann sich ab  $\text{pH} > 6$  in schwerlösliches Hydroxid umwandeln und somit die Konzentration vom gelösten  $\text{Ni}^{2+}$  reduzieren (Alloway et al. 2010). Obwohl das  $\text{NiCl}_2$  sehr gut wasserlöslich ist (s. Tab. A - 4), ist die Entstehung von tetraedrischen Chloro-Komplexen des Nickels aufgrund sehr hoher Hydratationsenergie des Chlorids nicht möglich (Nash & Jenkins 1964).



**Bild 4.4 - 4.** Relative Konzentration mobilisierten Nickels bezogen auf die Gesamtkonzentration im Vulkanit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Extrakts: deionisiertes Wasser, 4 M NaCl oder 4 M NaCl mit Zusatz organischer Verbindung (0,1 bis 10 mM).

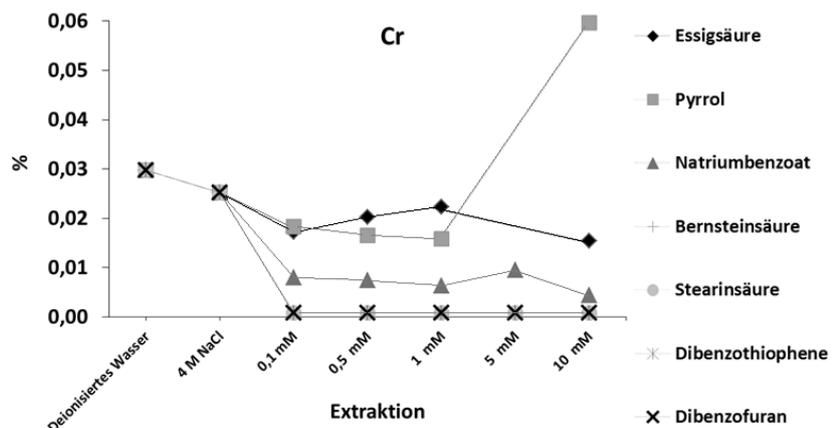
Offenbar können nur die organischen Liganden zur Freisetzung des Metalls aus der Festphase beitragen.

So wie im Falle von Kupfer und Blei ist es nicht genau bekannt, ob die Mobilisierung von Ni bei 150 °C in den übrigen Extraktionsreihen mit weiteren organischen Verbindungen doch noch stattgefunden hat und anschließend, beim Abkühlen auf 60 °C, die Ausfällung von schwerlöslichen organischen Salzen den Gehalt an gelöstem Nickel reduzierte.

#### 4.4.3.5 Chrom

Die Ergebnisse der Extraktion zeigen, dass der maximale Anteil von Chrom in reinem Wasser freigesetzt wird (Bild 4.4 - 4). Das bei neutralen pH-Bedingungen mobilisierte Chrom kann dabei hauptsächlich als  $\text{Cr}^{3+}$  vorliegen (Alloway et al. 2010).

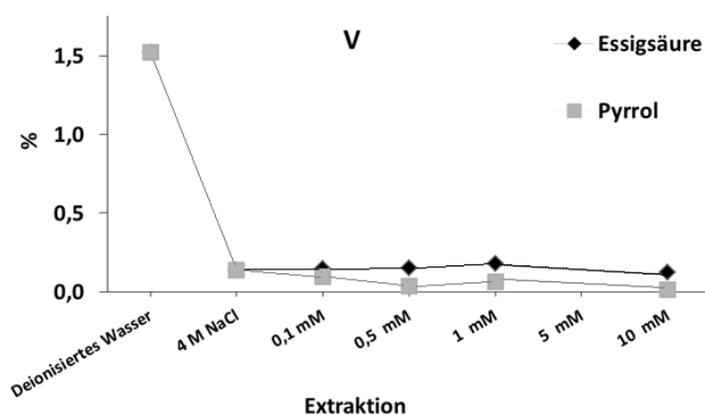
**Bild 4.4 - 5.** Relative Konzentration mobilisierten Chroms bezogen auf die Gesamtkonzentration in der Vulkanit-Mischprobe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Extrakts: deionisiertes Wasser, 4 M NaCl oder 4 M NaCl mit Zusatz organischer Verbindung (0,1 bis 10 mM).



Das  $\text{CrCl}_3$  ist bei neutralen pH-Bedingungen und bei Überschuss von Chlorid nicht wasserlöslich (s. Tab. A - 4). Dass das Chrom dabei mit 4 M NaCl trotzdem mobilisiert wird, erklärt einerseits die bevorzugte Bildung von  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  (Hein 1971). Andererseits kann ein Teil des Chroms als  $\text{Cr}^{2+}$  im Gestein vorliegen, das wiederum als Chlorid sehr gut löslich ist (s. Tab. A - 4). Die Anwesenheit von organischen Substanzen in den Extraktionslösungen verringert den freigesetzten Anteil des Metalls bis auf  $\leq 0,0008$  %. Etwas höher ist der Anteil von Chrom bei Extraktionen mit Natriumbenzoat, Pyrrol und Essigsäure. Diese Extraktionsreihen zeigen eine negative Korrelation zwischen dem Anteil der organischen Verbindung und freigesetzten Chrom, was eine Readsorption von organischen Chromkomplexen an Silikaten und Eisenoxiden oder temperaturbedingte Ausfällung bedeuten kann (Alloway et al. 2010, Tessier et al. 1996).

### 4.4.3.6 Vanadium

Die Freisetzung des Vanadiums erfolgt nur im deionisiertem Wasser und die restlichen Extraktionslösungen die Mobilisierung bis auf 0,01 % verringern (Bild 4.4 - 5). Der Anteil extrahierten Vanadiums in Anwesenheit von Essigsäure bleibt unabhängig von der Konzentration der Säure gleich dem freigesetzten Anteil des Elements im reinen 4 M NaCl. Der Zusatz von Pyrrol zu 4 M NaCl, verringert die Löslichkeit von Vanadium geringfügig im Vergleich zu 4 M NaCl. Das kann bedeuten, dass in GrSk-Vulkanit wenig oder kaum freien Vanadat(IV) oder -(V) vorliegt, weil diese Ionen von organischen Donorliganden sehr gut zu wasserlöslichen Komplexen umgewandelt werden (Ternes 2013).



**Bild 4.4 - 5.** Relative Konzentration mobilisierten Vanadiums bezogen auf die Gesamtkonzentration in der Vulkanit-Mischprobe in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Extrakts: deionisiertes Wasser, 4 M NaCl oder 4 M NaCl mit Zusatz organischer Verbindung (0,1 bis 10 mM).

Das deutet darauf hin, dass das Vanadium in GrSk-Vulkaniten überwiegend in der Glasstruktur der Silikate sowie des Quarzes eingebaut ist. Die erhöhte Mobilität im deionisierten Wasser kann hier durch Hydrolyse der Silikate bzw. die Freisetzung aus quellfähigen Schichtsilikaten erklärt werden (Wolfgramm et al. 2003).

### 4.4.3.7 Fehlereinschätzung

Eine präzise Quantifizierung mobilisierter Übergangsmetalle war bei den gegebenen experimentellen Bedingungen durch folgende Fehlerquellen erschwert:

- Die inhomogene Verteilung der Elemente im Pulver der Vulkanit-Mischprobe führt zu Ausreißern in der Messreihe.
- Der Gehalt der Elemente im diagenetisch veränderten Gestein ist bereits durch WRI bei In-situ-Bedingungen im Reservoir minimiert. Die Neueinstellung des Konzentrationsgleichgewichts in synthetischen Extrakten zwischen Flüssig- und Festphase entspricht nicht den Originalbedingungen im Reservoir.
- Die geringe Konzentration der Elemente im Gestein bzw. in Extrakten führt zu hohen Messfehlern bei der Analytik.

- Die Kühlung der Extrakte vor der Filtration, um Wasserverdampfung zu vermeiden, kann zu Ausfällungs- und Resorptionsvorgängen geführt haben.

Durch den Einsatz einer speziell modifizierter Apparatur (*Banks 2013, Feldbusch et al. 2013*), kann die Filtration der Extrakte bei In-situ-Temperatur (150 °C) durchgeführt werden, um auf diese Weise die Ausfällungsvorgänge bei weiteren Extraktionsversuchen zu vermeiden.

#### **4.5 Fazit**

Die beiden durchgeführten Experimente (Kap. 4.3 und Kap. 4.4) zeigen, dass Verbindungen wie Fettsäuren und PAK zur Verringerung der Mobilität und Ausfällung der meisten Schwermetalle bei Fluidabkühlung beitragen. Als Ausnahme wurde nur Zink identifiziert. Dieses Element gehört jedoch nicht zu den Hauptkomponenten der Ausfällungen im geothermischen Kreislauf.

Die Eigenschaft der höheren Kohlenwasserstoffe in Wasser schwerlösliche metallorganische Komplexe zu bilden wird sich negativ auf den Betrieb der Geothermieanlage auswirken, weil der Wärmeentzug im Wärmetauscher des Kraftwerks und die daraus resultierende Temperaturabsenkung auf 60 °C zu Ausfällungen innerhalb des Wärmetauschers sowie im übertägigen Bereich der Anlage und in der Injektionsbohrung führen wird (s. Kap. 1.1).

Die gleiche Eigenschaft kann andererseits zum Zweck der Abscheidung von Schwermetallen aus dem Fluid und zur Gewinnung der wichtigen Übergangsmetalle genutzt werden. Da die meisten Komplexe dieser Art pH-sensitiv sind, kann das verwendete organische Material wieder recycelt und die gelösten Schwermetalle elektrochemisch abgeschieden werden (*Collins 1975, Holleman et al. 2007*). Diese Anwendung bedarf jedoch einer zusätzlichen Aufbereitungsanlage.

Wasserlösliche Carbonsäuren bzw. deren Salze sowie Pyrrol und vermutlich auch Amine sind in der Lage, im Gestein fixierte Schwermetalle zu mobilisieren und bilden stabile, metallorganische Komplexe die zwischen 150 °C und 60 °C im Fluid gelöst bleiben. Besonders effektiv sind diese Verbindungen bei Kupfer, Nickel und Zink. Der Zusatz solcher Komplexbildner zum Originalfluid in höheren Konzentrationen kann der Ausfällung schwerlöslicher metallorganischer Komplexe entgegenwirken. Solches Vorgehen wird aber nicht die Bleiausfällung verhindern können.

Der Einsatz von Inhibitoren auf Carbonsäure-Basis kann außerdem zur einer nachträglichen Mobilisierung der Schwermetalle aus dem Reservoirgestein, bei Fluidreinjektion, führen. Beim Einsatz von Salzen, deren Säuren niedrige  $K_s$ -Werte aufweisen, wie z.B. das

## ***Einfluss organischer Verbindungen auf die Mobilität von Schwermetallen***

---

Natriumbenzoat, können die zugesetzten Substanzen vor der Reinjektion in das Reservoir mittels pH-Wert-Erhöhung wiedergewonnen werden, um so die nachträgliche Mobilisierung zu verhindern.

## **5 Zusammenfassende Schlussfolgerungen**

### **5.1 Fluideigenschaften im Anlagenbetrieb**

Das Formationsfluid des GrSk-Reservoirs stellt ein konnates Wasser meteorischen Ursprungs dar, das bei Reservoirbedingungen einen hohen Anteil an gelöstem thermogen gebildeten Formationsgas aus Karbonablagerungen ( $^{Gas}/_{Wasser} \leq 2$  bei STP) und in Spuren vorliegende Edelgase krustaler Herkunft enthält.

Das hochsalinare Formationswasser vom Na-Ca-Cl-Typ weist auf die intensive WRI und Laugungsprozesse während der Diagenese hin, wobei die Halitsättigung im Fluid noch nicht erreicht ist. Der Fluidkontakt mit Vulkanitgesteinen hat eine Anreicherung des Wassers mit Schwermetallen (Cu und Pb) zur Folge, die Korrosionsprozesse in der Bohrung hervorrufen und schwerlösliche Ausfällungen in der Anlage bilden können. Dabei werden Eisenoxide wie z. B. Magnetit ausgefällt. Zur Ausfällung von schwerlöslichen Bariumsulfat zusammen mit Strontium und Blei (solid solutions) kommt es hauptsächlich während der Produktionspause durch die damit verbundene Temperaturabsenkung des Fluids bzw. beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts der Sulfate.

Das Monitoring der Fluideigenschaften hat gezeigt, dass bei stabilen Betriebsbedingungen der geothermischen Anlage mit einer konstanten Temperatur von 100 °C Dichte, pH- und Redox-Bedingungen des Fluids ebenfalls stabil (s. Kap. 3.3.2.2 und 3.3.2.3) und unabhängig von den geringen Konzentrationsschwankungen der Hauptkomponenten sind. Die Erhöhung der Ionenkonzentration von schwerlöslichen Komponenten im Wasser während der stabilen Produktionsphase deutet auf eine sichtbare Verringerung der Ausfällungsprozesse hin. Im Betrieb der Anlage gesammelte Erfahrungen bestätigen diese Annahme, denn die Menge der in den Filtergruppen abgefangener Feststoffe, wird bei einem kontinuierlichen Hochtemperaturbetrieb drastisch verringert. Daher ist eine massive Ausfällung der schwerlöslichen Sulfate und metallorganischer Komplexverbindungen von Blei und Kupfer beim stabilen Hochtemperaturbetrieb nicht zu erwarten.

Die relative Zusammensetzung der Gasphase bei stabilen Produktionsbedingungen erfährt nur eine geringe Veränderung im Laufe des Betriebs. Sie zeichnet sich durch eine Erhöhung des relativen Stickstoffanteils und der Kohlenwasserstoffe (Ethan, Propan, usw.) aus. Der Methananteil nimmt dagegen während der Förderung ab. Das Verhalten der Gaszusammensetzung sowie die Isotopenzusammensetzung der leichten Kohlenwasserstoffe weisen auf ein Gemisch aus Gasen unterschiedlicher Herkunft (terrestrisch und sapropelisch) hin (s. Kap. 2.4.2.2 und 3.4.2.2). Die Migration des Gases aus

verschiedenen Reservoirbereichen könnte für den Dauerbetrieb der Anlage eine irreversible Veränderung der Gaszusammensetzung bzw. des Gas-Wasser-Verhältnisses bedeuten.

### 5.2 Mögliche Risiken für den Anlagenbetrieb

Produktionspausen im Betrieb der GrSk-Anlage führten zu einer temperaturbedingten Veränderung der Fluidzusammensetzung durch Ausfällungen und Korrosionsvorgänge. Der daraus resultierende hohe Wasserstoffanteil (bis zu 30 Vol.-%) im Formationsgas überschritt den Explosionsgrenzwert bei Inbetriebnahme der Anlage. Die Anreicherung von Schwermetallen in den Fluidausfällungen führt zur Gesundheitsgefährdung beim Umgang mit Filterrückständen und Ausfällungen der Bohrung, besonders bei Blei-, Nickel-, Quecksilber- und Arsenabfällen (s. Kap. 4.3 und *Regenspurg et al. 2014*).

Die geplante Inbetriebnahme des Kraftwerkblocks am GrSk-Standort wird dazu führen, dass Formationswasser im Wärmetauscher einer raschen Abkühlung von rund 150 °C auf rund 60 °C unterzogen wird. Der Vorgang wird zu gleichen Effekten im Formationsfluid führen, wie bereits für die Produktionsbohrung und die übertägige Anlage beschrieben (s. Kap. 4.3 und *Regenspurg et al. 2014*). Die Ausfällungen im Wärmetauscher werden zur Verringerung des Wärmeübergangs und der effektiven Oberfläche des Wärmetauschers führen. Die kinetische Verzögerung der Kristallkeimbildung kann dazu führen, dass die Ausfällungsreaktionen partiell erst nach der Filtration bzw. noch später in der Injektionsbohrung einsetzen. Das wird zu Ausfällungen in der Injektionsbohrung führen und es besteht die Gefahr der Permeabilitätsverringerung des Reservoirgesteins in den Zuflusshorizonten auf der kalten Seite des geothermischen Wärmetauschers und damit auch der verringerten Injektivität (Aufnahmekapazität) der Injektionsbohrung.

Der Einsatz von abbaubaren Inhibitoren auf der Basis von Polycarboxylaten zur Minimierung von Baryt- und Kalzit-Ausfällungen bzw. Fluidzusätze auf der Basis von Carbonsäuren, stickstoffhaltigen Heteroaromaten oder Aminen kann zu einer zusätzlichen Mobilisierung von Kupfer, Nickel und anderen Buntmetallen aus dem Reservoirgestein beitragen.

### 5.3 Ausblick

Die Untersuchungen dieser Arbeit im Rahmen des betriebsbegleitenden Fluidmonitorings am Standort Groß Schönebeck ergaben Hinweise für die Veränderungen in der Fluidzusammensetzung während des Dauerbetriebs der Geothermieanlage (s. Kap. 3). Da der Fluidchemismus in erster Linie von der Herkunft des Fluids bestimmt wird, könnte es eine Veränderung in der Kommunikation mit Aquiferbereichen in anderen Sedimentfolgen bedeuten. Diese Beobachtungen benötigen weitere Überwachungsexperimente. Ein regelmäßiger Einsatz von FluMo würde bei einem minimalen instrumentellen Aufwand eine

präzise Auskunft über die langfristigen Veränderungen der In-situ-Eigenschaften des Fluids liefern, was zu der Verifizierung bereits bestehender Annahmen genutzt werden kann.

Bezüglich der Korrosionsprozesse in der Produktionsbohrung bleibt die Frage offen, ob und wie der Wasserstoff die Isotopenzusammensetzung der im Fluid gelösten gasförmigen Kohlenwasserstoffe beeinflusst (s. Kap. 2.4.2.3). Die Autoklavenexperimente am Beispiel von *Banks (2013)* erlauben die Nachbildung dieser Vorgänge im synthetischen Fluid bei  $p$ - $T$ -Bedingungen der Fluidsäule in der Bohrung.

Die Fähigkeit der organischen Verbindungen zur Komplexbildung kann dazu genutzt werden, eine austauschbare Abscheidungsanlage mit modifiziertem Adsorbentmaterial auf der Basis von organischen Komplexbildnern zu entwickeln, die dazu beiträgt den Anteil an schwerlöslichen Verbindungen im Fluid zu verringern (*Inoue et al. 1999*). Da die Stabilität der meisten metallorganischen Komplexe pH-abhängig ist, besteht die Möglichkeiten für das Recycling des Adsorbens. Im Falle von Übergangsmetallen (Cu, Ni, Cd) sowie Seltenen Erden kann die Methode als Beitrag zur Rohstoffgewinnung genutzt werden.

Zu einem besseren Verständnis der Reaktionsmechanismen bei der Mobilisierung der Schwermetalle aus den Vulkaniten durch Bildung metallorganischer Komplexe können spektroskopische Untersuchungen genutzt werden (s. Kap. 4.4).

Die Geothermie-Forschungsplattform Groß Schönebeck erlaubt direkt vor Ort die experimentelle Prüfung der Effizienz konventioneller Methoden zur Nutzung von geothermischen Potentials im Rotliegend des Norddeutschen Beckens und dient zur Entwicklung neuer Methoden in der Geothermieforschung.

## 6 Literaturverzeichnis

- Ackermann T., Physikalische Biochemie: Grundlagen der physikalisch-chemischen Analyse biologischer Prozesse. Springer-Verlag 2013, 556.
- Aeschbach - Hertig W., Helium und Tritium als Tracer für physikalische Prozesse in Seen. PhD thesis, ETH Zürich 1994.
- Allègre C. J., Staudacher T., Sarda P., Rare gas systematics: formation of the atmosphere, evolution and structure of the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 1997, 81, 127 - 150.
- Alloway B. J., Heavy Metals in Soils Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Springer, New York 2012, 631.
- Altmaier M., Metz V., Neck V., Müller R., Fanghänel T. H., Solid liquid equilibria of  $Mg(OH)_2(cr)$  and  $Mg_2(OH)_3Cl_4H_2O(cr)$  in the system Mg - Na - H - OH - Cl -  $H_2O$  at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2003, 67(19), 3595-3601.
- Ballentine C., Marty B., Lollar B., Cassidy M., Neon isotopes constrain convection and volatile origin in the Earth's mantle. *Nature* 2005, 433, 33 - 38.
- Banks J., Sulfate mineral scaling during the production of geothermal energy from sedimentary basin formation brines: A case study at the Groß Schönebeck in-situ geothermal laboratory, Germany. FU Berlin 2013. PhD thesis.
- Banner J.L., Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology* 1995, 42, 805 - 824.
- Bartmann K., Gehrmann K., Remmer H., Die Reaktion von Natriumhypochlorit mit verschiedenen Serumproteinen. *Arch. exper. Path. u. Pharmacol.* 1952, Bd. 215, S. 433 - 442.
- Berner U., Faber E., Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open system pyrolysis. *Org. Geochem.* 1996, 24, 947 - 955.
- Blattner P., Braithwaite W. R., Glover R. B., New evidence on magnetite oxygen isotope geothermometers at 175 and 112 °C in Wairakei steam pipelines (New Zealand). *Isot. Geosci.* 1983, 1: 195 - 204.
- Blöcher G., Reinsch T., Henniges J., Milsch H., Regensburg S., Kummerow J., Francke H., Kranz S., Saadat A., Zimmermann G., Huenges E., Hydraulic history and current state of the deep geothermal reservoir Groß Schönebeck. *Geothermics* 2015, online.
- Bourg C., Stievenard M., Jouzel J., Hydrogen and oxygen isotopic composition of aqueous salt solutions by gas - water equilibration method. *Chem. Geol.* 2001, 173, 331 - 337.
- Bradl H., Heavy metals in the environment: origin, interaction and remediation. Elsevier Academic 2005.
- Breitkreuz C., Kennedy A., Magmatic flare-up at the Carboniferous/ Permian boundary in the NE German basin revealed by SHRIMP zircon ages. *Tectonophysics* 1999, 302, 307 - 326.
- Breger I. A., The role of organic matter in the accumulation of uranium: the organic geochemistry of the coal-uranium association. *Proc. Symposium I.A.E.A. Athens* 1974, 99 - 124.
- Bruhn D., Manzella A., Vuataz F., Faulds J., Moeck I., Erbas K., Exploration methods. In: Huenges, E. (Ed.), *Geothermal Energy Systems*. Wiley-vch Verlag GmbH & Co, Weinheim 2010, 37 - 112.
- Carasco B., Lacustrine sedimentation in a Permian intermontane basin: the Ville graben (Vosges, France). *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 1989, 70, 179 - 186.

- Castro M. C., Goblet P., Ledoux E., Violette S., De Marsily G., Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin. 2. Calibration of a groundwater flow model using noble gas isotope data. *Water Resour. Res.* 1998 a, 34, 2467 - 2483.
- Castro M. C., Jambon A., De Marsily G., Schlosser P., Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin, 1. Measurements and discussion of their origin and mechanisms of vertical transport in the basin. *Water Resour. Res.* 1998 b, 34, 243 - 246.
- Chandrasekharam D., Bundschuh J., Geothermal energy resources for developing countries. In Swets and Zeitlinger. B.V., A. A. Balkema Publisher, 2002; 195 - 224.
- Chandrasekharam D., Bundschuh J., Low-enthalpy geothermal resources for power generation. Taylor & Francis Pub., U.K. 2008, 169.
- Christensen T. H., Bjerg P. L., Banwart S. A., Jakobsen R., Heron G., Albrechtsen H. J., Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *J. Contam. Hydrol.* 2000, 45, 165 - 241.
- Clark I., Fritz P., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York 1997, 328.
- Clayton R. N., Friedmann I., Graf D. L., Mayeda T. K., Meents W. F., Shimp N. F., The origin of saline formation waters. *J. Geophys. Res.* 1966, 71, 3869 - 3882.
- Collins A. G., *Geochemistry of Oilfield Waters*. Elsevier. Amsterdam 1975, 485.
- Coplen T. B., Hanshaw B. B., Ultrafiltration by a compacted clay membrane. I. Oxygen and hydrogen isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1973, 37, 2295 - 2310
- Craig H., Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 1961, 133, 1702 - 1703.
- Craig H., Lake Tanganyika geochemical and hydrographic study: 1973 expedition. *Scripps Institute of Oceanography* 1975, Reference 75 - 5, La Jolla, Calif., 83.
- Craig H., Lupton J. E., Horibe Y., A mantle helium component in circum Pacific volcanic glasses: Hakone, the Marianas and Mt Lassen. In: Alexander, E. C., Ozima, M. (Eds.), *Terrestrial Rare Gases*. Jpn. Sci. Soc. Press, Tokyo 1978, pp. 3 - 16.
- Czernichowski - Lauriol I., Fouillac C., The chemistry of geothermal waters: its effects on exploitation. *Terra Nova* 1991, 3, 477.
- Deon F., Regenspurg S., Zimmermann G., Geochemical interactions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based proppants with highly saline geothermal brines at simulated in situ temperature conditions, *Geothermics* 2013, 47, 53 - 60.
- Erzinger J., Wiersberg T., Zimmer M., Real-time mud gas logging and sampling during drilling. *Geofluids* 2006, 6 (3), 225 - 233.
- Everlien G., Hoffmann U., Nitrogen in natural Gas. Thermal metamorphism as a possible source - Reaction kinetic determination of nitrogen release from ammonium bearing clays and feldspars. *Erdö l & Kohle, Erdgas, Petrochemie* 1991, 44, 166 - 172.
- Faure G., *Principles of Isotope Geology*. Wiley, New York, ed. 2, 1986.
- Feldbusch E., Regenspurg S., Banks J., Milsch H., Saadat A., Alteration of fluid properties during the initial operation of a geothermal plant: results from in situ measurements in Groß Schönebeck. *Environ Earth Sci* 2013, 70(8), 3447 - 3458.
- Fischer M., Botz R., Schmidt M., Rockenbauch K., Garbe-Schönberg D., Glodny J., Gerling P., Littke R., Origins of CO<sub>2</sub> in Permian carbonate reservoir rocks (Zechstein, Ca<sub>2</sub>) of the NW - German Basin (Lower Saxony). *Chem. Geol.* 2006, 227, 184 - 213.
- Fontes J. C., Matray J. M., Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. I. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol.* 1993, 109, 149 - 175.

- Francke H., Thermo-hydraulic model of the two-phase flow in the brine circuit of a geothermal. PhD. thesis, Technische Universität, Berlin 2014.
- Francke H., Kraume M., Saadat A., Thermal - hydraulic measurements and modelling of the brine circuit in a geothermal well. *Environ Earth Sci* 2013, 70(8), 1 - 15.
- Frick S., Regensburg S., Kranz S., Milsch H., Saadat A., Francke H., Brandt W., Huenges E., Geochemical and process engineering challenges for geothermal power generation. *Chem Ing Tech* 2011, 83 (12), 2093 - 2104.
- Fuex A.N., Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. *Physics and Chemistry of Earth* 1980, 12, 725 - 732.
- Gade L. H., Koordinationschemie. Wiley-VCH: Weinheim, Germany 1998, 436.
- Geissler M., Breikreuz C., Kiersnowski H., Late Paleozoic volcanism in the central part of the Southern Permian Basin (NE Germany, W Poland); facies distribution and volcano-topographic hiatus. *Int. J. Earth Sci.* 2008, 97, 973 - 989.
- Gerling P., Idiz E., Everlien G., Sohns E., New aspects on the origin of nitrogen in natural gas in Northern Germany. *Geol Jahrb D*1997, 103, 65 - 84.
- Gerling P., Kockel F., Krull P., Das Kohlenwasserstoffpotential des Präwestfals im Norddeutschen Becken. *DGMK Forschungsbericht* 433, Hamburg 1999, 107.
- Getz F. A., High <sup>15</sup>N in N<sub>2</sub> of Northwest German basin is due to migration as NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. *Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie* 1980, 33, 575.
- Giese L., Seibt A., Wiersberg T., Zimmer M., Erzinger J., Niedemann S., Pekdeger A., Geochemie der Formationsfluide, Geothermie Report 02-01, In-Situ Geothermielabor Groß Schönebeck 2000/2001, Scientific Technical Report STR02/14 2002.
- Giggenbach W. F., Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1992, 113, 495 - 510.
- Gonfiantini R., Zuppi G. M., Eccles D. H., Ferro W., Isotope investigation of Lake Malawi. In: *Isotopes in Lake Studies*. Int. At. Energy Agency, Vienna 1979, 195 - 207.
- Gonfiantini R., *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry 2, The Terrestrial Environment B*, (eds. P. FRITZ and J. CH FONTES), Elsevier 1986, 113 - 168.
- Govindaraju K., Potts P.J., Webb P.C., Watson J.S., 1994 Report on Whin sill dolerite WS-E from England and Pitscurrie microgabbro PM-S from Scotland; assessment by one hundred and four international laboratories: *Geostandards Newsletter* 1994, 18(2), 211 - 300.
- Grim S., Abflusslose Senken - Instrumente in der Landschaftsanalyse und Indikatoren rezenter Krustenbewegungen. PhD. thesis, Johannes Gutenberg - Universität, Mainz 2012.
- Gruber P., Medina P., Keoleian G. A., Kesler S. E., Everson M. P., Wallington T. J., Global Lithium Availability: A Constraint for Electric Vehicles. *J. Ind. Ecol.* 2011, 16.
- Hajash A. Jr., Carpenter T. D., Dewers T. A., Dissolution and time-dependent compaction of albite sand: experiments at 100 °C and 160 °C in pH-buffered organic acids and distilled water. *Tectonophysics* 1998, 295, 93 - 115.
- Hall K., Niessner R., Wasser: Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung. Walter de Gruyter, Berlin 2010, 163.
- Hanor J. S., Origin of saline fluids in sedimentary basins. In: Parnell, J. Ed., *Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins*. Geological Society of London, Special Publications, Vol. 78, 1994, 151 - 174.
- Hein F., Chemie der Komplexverbindungen. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1971, 602.

- Hering J. G., Morel F. M. M., Humic acid complexation of Calcium and copper. *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22 (10), 1234 - 1237.
- Himmelblau D. M., Arends E., Die Löslichkeit inerter Gase in Wasser bei hohen Temperaturen und Drücken. *Chem. Ing. Technik* 31, 1959, 791 - 795.
- Hoefs J., Isotope Fractionation Processes of Selected Elements, in: *Stable Isotope Geochemistry*, sixth ed. Springer-Verlag, Berlin 2009, 48 - 54.
- Holl H. G., Tonmineralgehalt und Zementation von klastischen Sedimenten der Havel- und Elbe-Subgruppe (Oberrotliegend) der Bohrung Groß Schönebeck 3/90. Scientific Technical Report STR02/41, Helmholtz - Zentrum Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum, Potsdam, Germany 2001, 171 - 190.
- Holleman A. F., Wiberg E., Wiberg N., Fischer G., Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin, de Gruyter 2007, 2033.
- Holser W., Trace elements and isotopes in evaporites. In *Marine Minerals* (ed. R. G. Burns) *Reviews in Mineralogy, Mineral. Sot. Amer.* 1979, 295 - 346.
- Horibe Y., Craig H., D/H fractionation in the system methane-hydrogen-water. *Geochim. et Cosm. Acta* 1995, 59 (24), 5209 - 5217.
- Hoth P., Fazies und Diagenese von Präperm-Sedimenten der Geotraverse Harz-Rügen. *Schriftenr. f. Geowiss.* 1997a, 4, 139 S.
- Hoth P., Seibt A., Kellner T., Huenges E., Geothermie Report 97 - 1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland. *Sci Tech Rep.* 1997 b, 15:1 - 149.
- Inoue K., Yoshizuka K., Ohto K., Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. *Anal. Chim. Acta* 1999, 388, 209.
- Jander B., Blasius E., Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Hirzel 2006, 16 Aufl. 704.
- Jouzel J., Isotopes in cloud physics: Multiphase and multistage condensation process. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Vol. II: The Terrestrial Environment*, (eds. P. Fritz et J. CH. Fontes), Elsevier 1986, 61 - 112.
- Karner J. M., Sutton S. R., Papike J. J., Shearer C. K., Jones J. J., Newville M., Application of a new V valence oxybarometer to basaltic glasses from the Earth, Moon, and Mars. *American Mineralogist* 2006, 91, 270 - 277.
- Kato M., Jonben H. B., Fanning J. C., Copper(II) - complexes with subnormal magnetic moments. *Chem. Rev.* 1964, 64, 99.
- Keith M. L., Weber I. N., Carbon and oxygen isotopes composition of selected limestones and fossiles. *Geochim. et Chosm. Acta* 1964, 28, 1787 - 1816.
- Kennedy B. M., Hiyagon H., Reynolds J. H., Crustal neon: a striking uniformity. *Earth and Planetary Sciences Letters* 1990, 98, 277 - 286
- Kettel D., Upper Carboniferous source rocks north and south of the Variscan Front (NW and Central Europe). *Mar. Pet. Geol.* 1989, 6, 170 - 181.
- Kharaka Y. K., Carothers W. W., Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of deep basin brines. In: P. Fritz and J.Ch. Fontes (Editors), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 2, The Terrestrial Environment*, B. Elsevier, Amsterdam 1986, 305 - 360.
- Kharaka Y. K., Law L. M., Carothers W. W., Goereitz D. F., Role of organic species dissolved in formation waters in mineral diagenesis. In special vol. on Relationship of Organic Matter and Mineral Diagenesis 1986, (ed. D. Gautier) *SEPM Special Vol.* 38, 111 - 122.

- Kharaka Y. K. , Lundegard P. D., Giordano T. H., Distribution and origin of organic ligands in subsurface waters from sedimentary basins. *Rev. Econ. Geol.* 2000, 9, 119 - 131.
- Kharaka Y. K., Maest A. S., Carothers W. W., Law L. M., Lamothe P. J., Fires T. L., Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi Salt Dome basin, U.S.A. *Appl. Geochem.* 1987, 2, 543 - 561.
- Kietäväinen R., Ahonen L., Kukkonen I. T., Niedermann S., Wiersberg T., Noble gas residence times of saline waters within crystalline bedrock, Outokumpu Deep Drill Hole, Finland *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014,145, 159 - 174.
- Knauth L. P., Beeunas M. A., Isotope geochemistry of fluid inclusion in halite with implications for the isotopic history of ocean water and the origin of saline formation waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1986, 50, 419 - 433.
- Kolarik Z., Extraction of Selected Mono to Tetravalent Metal Ions by 2,6-Di-(5,6-Dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)Pyridines. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2003, 17, 1155 - 1170.
- Kölbel H., Beinbauer R., Langemann H., Dynamische Messung des Relativen Gasgehalten in Blasensäulen Mittels Absorption von Röntgenstrahlen, *Chem. Ing. - Techn.* 1972, vol. 44 (11), 697.
- Kölbel H., Stein H. W., Langemann H., Verweilzeitverteilung und Stoffübergang in Gas/Flüssigphase-Reaktoren, Teil 1, *Chemie-Ing.-Techn.* 1966, 38 (5).
- König N., Baccini P., Ulrich B., Der Einfluss der natürlichen organischen Substanzen auf die Metallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 1986, 149 (1), 68 - 82.
- Kotarba M. J., Nagao K., Molecular and isotopic compositions and origin of natural gases from Cambrian and Carboniferous-Lower Permian reservoirs of the onshore Polish Baltic region. *Int J. Earth Sci* 2014, (Geol Rundsch).
- Krooss B. M., Brothers L., Engel M. H., Geochromatography in petroleum migration: a review. In: W. A. England and A. J. Fleet (Editors), *Petroleum Migration*. *Geol. Soc. London* 1991, Spec. Publ. 59, 149 - 163.
- Krooss B. M., Jurisch A., Plessen B., Investigation of the fate of nitrogen in Palaeozoic shales of the Central European Basin. *J. Geochem. Explor* 2006, 89, 191 - 194.
- Krooss B. M., Littke R., Müller, B., Frielingsdorf J., Schwochau K., Idiz E. F., Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations. *Chem. Geol.* 1995, 126, 291 - 318.
- Kühl L., *Geothermische Energienutzung*. Ed. M. Kramer, *Integratives Umweltmanagement*. Wiesbaden: Gabler Verlag 2010, 587 - 609.
- Kulongoski J. T., Hilton D. R., Izbicki J. A., Source and movement of helium in the eastern Morongo groundwater Basin: The influence of regional tectonics on crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2005, 69, 3857 - 3872.
- Kummerow J., *Untersuchungen zum Einfluss einer Gasteilsättigung auf die Permeabilitätsverhältnisse in Groß Schönebeck*. GFZ Potsdam 2014.
- Langemann H., Kolbel H., Chang C. L., Impulsbilanz und Stoffaustausch in Gas/Flüssigphase-Reaktoren; *Chemie-Ing.-Techn.* 1969, 41, 17.
- Lecluse C., Robert F., Hydrogen isotope exchange reaction rates; origin of water in the inner solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994, 58 (13), 2927 - 2939.

- Legler B., Schneider J. W., Gebhardt U., Merten D., Gaupp R., Lake deposits of moderate salinity as sensitive indicators of lake level fluctuations: Example from the Upper Rotliegend saline lake (Middle - Late Permian, Northeast Germany), *Sedimentary Geol.* 2011, 234, 56 - 69.
- Legler B., Schneider J. W., Marine ingressions into the Middle/Late Permian saline lake of the Southern Permian Basin (Rotliegend, Northern Germany) possibly linked to sea-level highstands in the Arctic rift system, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 2008, 267, 102 - 114.
- Lehmann H - W., Geochemie und Genesis der Tiefenwässer der Nordostdeutschen Senke - Teil 2. *Zt. Angew. Geol* 1974, 20, 551–557
- Li L., Cartigny P., Ader M., Kinetic nitrogen isotope fractionation associated with thermal decomposition of NH<sub>3</sub>: experimental results and potential applications to trace the origin of N<sub>2</sub> in natural gas and hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2009, 73, 6282 - 6297.
- Lotz B., Neubewertung des rezenten Wärmestroms im Nordostdeutschen Becken. Scientific Technical Report STR 04/04, GeoForschungsZentrum Potsdam 2004.
- Lüders V., Plessen B., Romer R., Weise S., Banks D., Hoth P., Dulski P., Schettler G., Chemistry and isotopic composition of Rotliegend and Upper Carboniferous formation waters from the North German Basin. *Chem Geol* 2010, 276, 198 - 208
- Lüders V., Reutel C., Hoth P., Banks D.A., Mingram B., Pettke T., Fluid and gas migration in the North German Basin: fluid inclusion and stable isotope constraints. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.)* 2005, 94, 990 - 1009.
- Lüpke M., Alles über Mineral- und Heilwasser, 1st ed. Books on Demand GmbH, Norderstedt 2008.
- Mamyrin B. A., Tolstikhin, I. N., Helium isotopes in nature; - Elsevier, Amsterdam - Oxford - New York - Tokyo 1984, 273.
- McBride M. B., Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science* 1989, 10, 1 - 56.
- McCollom T. M., Seewald J. S., A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO<sub>2</sub> to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2001, 65, 3769 - 3778.
- McCollom T. M., Seewald J. S., Abiotic synthesis of organic compounds in deep sea hydrothermal environments. *Chem. Rev.* 2007, 107, 382 - 401.
- Meincke W., Zur Herkunft des Wasserstoffs in Tiefenproben. *Z. Angew. Geol.* 1967, 13, 346 - 348.
- Merdy P., Huclier S., Koopal L. K., Modeling metal - particle interactions with an emphasis on natural organic matter. *Environ. Sci. Technol* 2006, 40, 7459 - 7466.
- Mersmann A., Kind M., Stichlmair J., Thermische Verfahrenstechnik, Grundlagen und Methoden, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2005, 385 - 412.
- Messer B., Oprea V., Beaulieu K., Wright A., Role of Nascent Hydrogen in Refinery Corrosion, New Orleans, Louisiana, *CORROSION* 2008, 16 - 20 March.
- Millies M., Mewes D., Phasengrenzflächen in Blasenströmungen, Teil 2: Großblasen und Pfropfen, *Chem. Ing. Tech.* 1996, 68, 7, 790 - 795.
- Milsch H., Giese R., Poser M., Kranz S., Feldbusch E., Regensburg S., Technical paper: FluMo - a mobile fluid - chemical monitoring unit for geothermal plants. *Environ Earth Sci* 2013, 70 (8), 3459 - 3463.
- Mingram B., Bräuer K., Ammonium concentration and nitrogen isotope composition in etasedimentary rocks from dilereenttectonometamorphic units of the European Variscan belt, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2001, 65, 273 - 287.

- Mingram B., Hoth P., Lüders, V., Harlov D., The significance of fixed ammonium in Palaeozoic sediments for the generation of nitrogen-rich natural gases in the north German Basin. *Int J Earth Sci (GeolRundsch)* 2005, 94, 1010 - 1022
- Mingram B., Hoth P., Harlov D. E., Nitrogen potential of Namurian shales in the North German Basin. *J Geoch Expl* 2003,78/79:405 - 408.
- Möller P., Weise S. M., Tesmer M., Dulski P., Pekdeger A., Bayer U., Magri F., Salinization of groundwater in the North German Basin: results from conjoint investigation of major, trace element and multi-isotope distribution. *Int. J. Earth Sci.* 2008, 97, 1057 - 1073.
- Moreira M., Kunz J., Allegre C., Rare gas systematics in popping rock: Isotopic and elemental compositions in the upper mantle. *Science* 1998, 279, 1178 - 1181.
- Müller E. P., Zur Geochemie der Tiefenwässer und der organischen Substanz im Nordteil der DDR. *Z. f. angew. Geol.* 1969, 15 (3), 113 - 123.
- Müller E. P., Goldbecher K., Botnewa T. A., Zur Geochemie und Genese stickstoffreicher Erdgase (am Beispiel der penninischen Erdgase der Mitteleuropäischen Senke). *Z. angew. Geol.* 1973, 19, 494 - 499.
- Müller E. P., Nebel B., Gommer N., Zur Isotopengeochemie des H, O und S in Tiefenwässern. *Z. f. angew. Geol.* 1976, 22 (8), 351 - 357.
- Müller E. P., Genetische Modelle der Bildung von Erdgaslagerstätten im Rotliegenden. *Nds Akad Geowiss Veröff Hannover* 1990, 4, 77 - 90.
- Nash C. P., Jenkins M. S., Solvolysis of the Tetrachloronickelate(II) Anion. *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 356.
- Naumann D., Salinare Tiefenwässer in Norddeutschland: gas und isotopengeochemische Untersuchungen zur Herkunft und geothermischen Nutzung. *Sci Tech Rep 00/21, GeoForschungsZentrum Potsdam, Potsdam, Germany* 2000.
- Nielsen H., Ricke W., Schwefel-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland: Ein Beitrag zur Kenntnis von <sup>34</sup>S im Meerwasser-Sulfat. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1964, 28, 577 - 591.
- Nishri A., Herbert H. J., Jockwer N., Stichler W., The geochemistry of brines and minerals from the Asse Salt Mine, Germany. *Appl. Geochem.* 1988, 3, 317 - 332.
- Noröi K. A., Thamdrup B., Nitrate-dependent anaerobic methane oxidation in a freshwater sediment. *Geochim Cosmochim Acta* 2014, 132, 141 - 150.
- Norman D.I., Musgrave J.A., N<sub>2</sub> - Ar - He compositions in fluid inclusions: indicators of fluid source. *Geochim.Cosmochim.Acta* 1994, 58, 1119 - 1131.
- Otto A., Simoneit B. R. T., Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz Formation, Saxony, Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2001, 65, 3505 - 3527.
- Ozima M., Podosek F. A., Noble Gas Geochemistry. Cambridge University Press, Cambridge 2002, 286.
- Parnell J., Lacustrine petroleum source rocks in the Dinantian Oil Shale Group, Scotland: a review. In *Lacustrine Petroleum Source Rocks.* (Edited by Fleet A. J., Kelts K. and Talbot M. R.), *Geol. Sot. Lond., Spec. Publ.* 40, Oxford 1988, 235 - 246.
- Pierre C., Sedimentation and diagenesis in restricted marine basins. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 3: The Marine Environment, A* (ed. P. Fritz and J. Ch. Fontes), Elsevier 1989, 57 - 315.

- Pierre C., Ortlieb L., Person A., Supratidalevaporitic dolomite at Ojo de Liebre Lagoon: mineralogical and isotopic arguments for primary crystallization. *J. sedim. Petrol.* 1984, 54, 1049 - 1061.
- Pinti D. L., Béland - Otis C., Tremblay A., Castro M. C., Hall C. M., Marcil J. - S., Lavoie J. - Y., Lapointe R., Fossil brines preserved in the St-Lawrence Lowlands, Québec, Canada as revealed by their chemistry and noble gas isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2011, 75, 4228 - 4243.
- Platt J., The Diagenesis of Early Permian Rotliegend deposits from NW Germany. PhD thesis, Univ. Bern, Swiss 1991.
- Platt J. D., Controls on clay mineral distribution and chemistry in the Early Permian Rotliegend of Germany. *Clay Miner.* 1993, 28, 393 - 416.
- Platt J. D., Chemical evolution of pore waters in the Rotliegend (Early Permian) of northern Germany. *Mar. Petrol. Geol.* 1994, 11, 66 - 78.
- Proskurowski G., Lilley M. D., Kelley D. S., Olson E. J., Low temperature volatile production at the Lost City Hydrothermal Field, evidence from a hydrogen stable isotope geothermometer. *Chemical Geology* 2006, 229, 331 - 343.
- Püttmann W., Fermont W. J. J., Speczik S., The possible role of organic matter in transport and accumulation of metals exemplified at the Permian Kupferschiefer formation. *Ore Geol. Rev.* 1991, 6, 563 - 579.
- Püttmann W., Hagemann H. W., Merz C. Speczik S., Influence of organic material on mineralization processes in the Permian Kupferschiefer Formation, Poland. *Organic Geochemistry* 1988, 13, 357 - 363.
- Reardon E. J., Anaerobic corrosion of granular iron: measurement and interpretation of hydrogen evolution rates. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 2936 - 2945.
- Reddy M. M., Hoch A. R., Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids. *J. of Colloid and Interface Sc.* 2001, 235, 365 - 370.
- Regenspurg S., Wiersberg T., Brandt W., Huenges E., Saadat A., Schmidt K., Zimmermann G., Geochemical properties of saline geothermal fluids from the in situ geothermal laboratory GroßSchönebeck (Germany). *Chemie der Erde - Geochemistry* 2010 a, 70, 3 - 12.
- Regenspurg S., Margot - Roquier C., Harfouche M., Froidevaux P., Steinmann P., Junier P., Bernier - Latmani R., Speciation of naturally - accumulated uranium in an organic - rich soil of an alpine region (Switzerland). *Geochim. Cosmochim. Acta* 2010 b, 74, 2082.
- Regenspurg S., Dilling J., Mielcarek J., Korte F., Schkade U. - K., Naturally occurring radionuclides and their geochemical interactions at a geothermal site in the North German Basin. *Environmental Earth Sciences* 2014., 72, 10, 4131 - 4140.
- Regenspurg S., Feldbusch E., Byrne J., Deon F., Driba D. L., Henniges J., Kappler A., Naumann R., Reinsch T., Schubert C., Mineral precipitation during production of geothermal fluid from a Permian Rotliegend reservoir. *Geothermics* 2015 a, 54, 122 - 135.
- Regenspurg S., Feldbusch E., Lüders V., Möller P., Norden B., Tichomirowa M., Fluid-rock interactions in a geothermal Rotliegend/ Permo-Carboniferous reservoir (North German Basin). *Applied Geochemistry* 2015 b, submitted.
- Reichel W., Schauer M., Das Döhlener Becken bei Dresden: Geologie und Bergbau. *Bergbau in Sachsen. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie* 2006, 12, 130 - 152.
- Reinsch T., Blöcher G., Kranz S., STR Report. STR Nummer 15/02, 2015 a.

- Reinsch T., Regenspurg S., Feldbusch E., Saadat A., Huenges E., Erbas K., Zimmermann G., Henniges J., Pfeil S., Reverse cleanout: in a geothermal well - Analysis of a failed coiled-tubing operation, SPE Production & Operations 2015 b , 30, 4. 1 - 9.
- Renne P. R., Sharp Z. D., Heizler M. T., Cl - derived argon isotope production in the CLICIT facility of OSTR reactor and the effects of the Cl - correction in  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology. Chemical Geology 2008, 255, 463–466.
- Reyes A. G., Trompeter W. J., Britten K., Searle J., Mineral deposits in the Rotokawa geothermal pipelines. New Zealand. J. of Volcanol. and Geother. Res. 2002, 119, 215 - 239.
- Rockel W., Hurter S., Tiefe Altbohrungen als Beitrag zur Nutzbarmachung klüftig - poröser Speichergesteine (geologische Grundlagen): Groß Schönebeck. Scientific Technical Report STR00/23, GeoForschungsZentrum Potsdam 2000, 29 - 50.
- Runge A., Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenvariationen in organischen Sedimenten und in Gasen. Chem. Erde 1980., 39, 52 - 62.
- Scherzer J., Gruia A., Hydrocracking Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
- Schmidt Mumm A., Wolfgramm M., Diagenesis and fluid mobilisation during the evolution of the North German Basin - evidence from fluid inclusion and sulphur isotope analysis. Journal of Marine and Petroleum Geology 2002, 19 (3), 229 - 46.
- Schoell M., Wasserstoff und Kohlenstoffisotope in organischen Substanzen, Erdölen und Erdgasen. Geol. Jahrb.1984, D67, 161.
- Schoell M., Multiple origins of methane in the Earth. Chem. Geol 1988, 71, 1 - 10.
- Schrag D. P., Higgins J. A., Macdonald F. A., Johnston D. T., Authigenic carbonate and the history of the global carbon cycle. Science 2013, 339 (6119), 540 - 543.
- Scheiber J., Seibt A., Birner J., Cuenot N., Genter A., Moeckes W., Scale Inhibition at the Soultz-sous-Forêts (France) EGS Site: Laboratory and on - site Studies, Proceedings, 25<sup>th</sup> World Geothermal Congress, Melbourne, Australia 2015.
- Schleicher H., Lippolt H. J., Raczek I., Rb-Sr systematics of Permian volcanites in the Schwarzwald (SW Germany), II. Age of eruption and the mechanism of Rb-Sr whole rock distortion. Contrib. Mineral. Petrol. 1983, 84, 281 - 291.
- Schultz M. K., Burnett W. C., Inn K. G. W., Environ J., Evaluation of a Sequential Extraction Method for Determining Actinide Fractionation in Soils and Sediments. Radioact. 1998, 40, 155.
- Seewald H. C., Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments. Geochimica et Cosmochimica Acta 2001, 65, 1641 - 1664.
- Seibt A., Welche Faktoren können die Eisen(II)-Oxidation in Formationswässern beeinflussen? In: Huenges, E. (ed.) Geothermische Energieentwicklung - geologische und energietechnische Ansatzpunkte. Scientific Technical Report, STR00/23, GeoForschungsZentrum Potsdam, Potsdam, Germany 2000 a.
- Seibt A., Naumann D., Hoth P., Lösung und Entlösung von Gasen in Thermalwässern - Konsequenzen für den Anlagenbetrieb. STR99/04, Geothermie Report 99 - 1, GFZ Potsdam 1999, 63 - 86.
- Seibt A., Hoth P., Naumann D., Gas solubility in formation waters of the North German Basin - implications for geothermal energy recovery. In: Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, 28 May - 10 June 2000 b. International.
- Sigg L., Stumm W., Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. Stuttgart: Teubner Verlag 1996.

- Siregar A., Kleber M., Mikutta R., Jahn R., Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents. *European Journal of Soil Science* 2005, 56, 481 - 490.
- Sivan O., Antler G., Turchyn A. V., Marlow J. J., Orphan V. J., Iron oxides stimulate sulfate-driven anaerobic methane oxidation in seeps. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2014, 1 - 9.
- Sofer Z., Gat J. R., Activities and concentration of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solution: analytical and geophysical implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1972, 15, 232 - 238.
- Sofer Z., Gat J. R., The isotopic composition of evaporating brines: effect of the isotopic activity ratio in saline solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975, 26, 1791 - 86.
- Sperber A., Moeck I., Brandt W., Drilling into Geothermal Reservoirs. In: Huenges, E. (Ed.), *Geothermal Energy Systems*. Wiley-vch Verlag GmbH & Co, Weinheim 2010, 113 – 170.
- Steiger R. H., Jäger E., Subcommittee on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1977, 36, 359 - 362.
- Stober I., Bucher K., Herkunft der Salinität in Tiefenwässern des Grundgebirges unter besonderer Berücksichtigung der Kristallinwässer des Schwarzwaldes. *Grundwasser* 2000, 3, 125 - 140.
- Su CH., A Simple and Cost - Effective Method for Fabricating Lotus-Effect Composite Coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 2012, 9 (2), 135 - 141.
- Sulkowski M., Speziesanalytische Untersuchungen an Boden- und Sedimentgesteinsproben auf der Grundlage von Extraktions- und Röntgenmethoden. Inauguraldissertation, Essen 2002.
- Sullivan M. D., Hazeldine R. S., Fallick, A. E., Linear coupling of carbon and strontium isotopes in Rotliegend Sandstone, North Sea: evidence for cross-formational fluid flow. *Geology* 1990, 18, 1215 - 1218.
- Sun Y., Oxidation of organic matter in Kupferschiefer from the Sangerhausen basin, Germany. *Energy & Fuels* 2001, 15, 817 - 829.
- Tardent P., *Meeresbiologie*. Thieme-Verlag, Stuttgart 1979, 1, 233.
- Ternes W., *Biochemie der Elemente*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2013, 427.
- Tesmer M., Möller P., Wieland S., Janke C., Voig, H., Pekdeger A., Deep reaching fluid flow in the North-East German Basin. Origin and processes of groundwater salinization. *Hydrol. J.* 2007, 15, 1291 - 1306.
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 1979, 51, 844 - 851.
- Tessier A., Fortin D., Belzile N., De Vitre R. R., Leppard G. G., Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1996, 60, 387 - 404.
- Thomas L., Hydrogeochemische Untersuchungen an Ölfeldwässern aus NW - Deutschland und dem Oberrheingraben und ihre Modellierung unter dem Aspekt der Entwicklung eines Expertensystems für Fluid-Rock-Interactions (XPS FROCKI), Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen 1994, A (165), 167.
- Thorade M., Entropiebasierte Bewertungskriterien für den Wärmeübergang in Kraftwerksprozessen, PhD Thesis, Hamburg, Technische Universität Hamburg-Harburg 2014.
- Torgersen T., Controls on pore-fluid concentration of  $^4\text{He}$  and  $^{222}\text{Rn}$  and the calculation of  $^4\text{He}/^{222}\text{Rn}$  ages. *J. Geochem. Explor.* 1980, 13, 57–75.
- Trautwein U., Permeabilitätsuntersuchungen an Kernen der Bohrung E GrSk 3/90. schriftliche Information, GeoForschungsZentrum Potsdam (GFZ) 2002.

- Uhlemann E., Bechmann W., Ludwig E., Polarographische untersuchung der extraktions - gleichgewichte von bleikomplexen ausgewählter zweizähliger liganden. Anal. Chim. Acta 1978, 100, 635.
- Vahrenkamp H., Zink, ein langweiliges Element? Chemie in unserer Zeit 1988, 22, 73.
- Veeken A. H. M., Hamelers H., Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids. Water Sci. Technol. 1999, 40, 129.
- Walter R., Erdgeschichte. Die Entstehung der Kontinente und Ozeane. Walter De Gruyter, Berlin 2003. 5th ed.
- Weber B., Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends. Springer - Verlag 2012, 252.
- Welham J. A., Origins of methane in hydrothermal systems. Chem. Geol. 1988, 71, 183 - 198
- Wersin P., Birgersson M., Olsson S., Karnland O., Snellman M., Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept. The Olkiluoto site as case study. POSIVA 2007-11 and SKB R-08-34. Posiva Oy, Olkiluoto, Finland and Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co (SKB), Stockholm, Sweden 2008.
- White W. M., Isotope Geochemistry, John Wiley & Sons, 2014, 496.
- Whiticar M. J., A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane. In Advances in Organic Geochemistry 1989 (ed. B. DURAND and F. BEHAR); Org. Geochem. 1990, 16, 531 - 547.
- Whiticar M. J., Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. Chem. Geol 1999, 161, 291 - 314.
- Wiener J., Gigacher G., Penz S., Bernhard C., Metallurgische Herausforderungen neuer Legierungskonzepte am Beispiel von Induced Plasticity (IP)-Stählen. BHM 2009, 154, 1, 33 - 39.
- Wiersberg T., Edelgase als Tracer für Wechselwirkungen von Krusten- und Mantelfluiden mit diamantführenden Gesteinen des östlichen Baltischen Schildes. PhD thesis, University of Postdam 2001, 113.
- Wiersberg T., Seibt A., Zimmer M., Gas-geochemische Untersuchungen an Formationsfluiden des Rotliegend der Bohrung Groß Schönebeck 3/90. In: Huenges E, Wolfgramm M (eds) Scientific Technical Report STR04/03, Potsdam, Germany 2004.
- Wiersberg T., Süer S., Güleç N., Erzinger J., Parlaktuna M., Noble gas isotopes and the chemical composition of geothermal gases from the eastern part of the BüyükMenderes Graben (Turkey). Journal of Volcanology and Geothermal Research 2011, 208, 112 - 121.
- Wolff - Boenisch D., Evans K., Review of available fluid sampling tools and sample recovery techniques for groundwater and unconventional geothermal research as well as carbon storage in deep sedimentary aquifers. Journal of Hydrology 2014, 513, 68 - 80.
- Wolfgramm M., Fluidentwicklung und Diagenese im norddeutschen Becken - Petrographie, Mikrothermometrie und Geochemie stabiler Isotope. PhD thesis, Martin - Luther - Universität Halle, 2002.
- Wolfgramm M., Franz M., Agemar T., Explorationsstrategie Tiefer Geothermischer Ressourcen am Beispiel des Norddeutschen Beckens. In Handbuch Tiefe Geothermie. Bauer, M., Freeden, W., Jacobi, H., Neu, T., Eds.; Springer Spektrum: Heidelberg, Germany 2014, 451 - 493.
- Wolfgramm M., Raab S., Seibt A., Trautwein U., Zimmermann G., Holl H. - G., Kellner T., Hydraulische und chemische Eigenschaften eines Rotliegend - Sandsteins im Durchströmungsversuch. Scientific Technical Report, STR 04/03, 2003, 9 - 28.

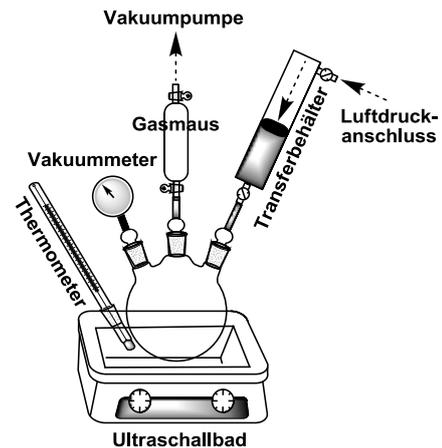
- Wolfgramm M., Seibt A., Geochemical characteristics of the formation fluid identified during stimulation tests on the Rotliegend geothermal reservoir in the NE German Basin (NEGB). In: European Geothermal Conference 2003 Hungarian Geothermal Association, Szeged, Hungary.
- Wycherley H., Fleet A., Shaw H., Some observations on the origins of large volumes of carbon dioxide accumulations in sedimentary basins. *Mar. Petrol. Geol.* 1999, 16(6), 489 - 494.
- Zanor G. A., Piovano E. L., Ariztegui D., Vallet-Coulomb C., A modern subtropical playa complex: Salina de Ambargasta, central Argentina. *J South Am Earth Sci* 2012, 35:10 - 26
- Zimmer M., Zur Geochemie von Gasen in Formationsfluiden, Bohrspülungen und Krustengesteinen - Ergebnisse aus der Kontinentalen Tiefbohrung, Dissertation, Justus - Liebig - Universität Gießen, 1993.
- Zimmermann G., Moeck I., Blöcher G., Cyclic waterfrac stimulation to develop an enhanced geothermal system (EGS) conceptual design and experimental results. *Geothermics* 2010, 39, 59 - 69.
- Zimmermann G., Reinicke A., Blöcher G., Milsch H., Gehrke D., Holl H.-G., Moeck I., Brandt W., Saadat A., Huenges E., Well path design and stimulation treatments at the geothermal research well Gt GrSk4/05 in Groß Schönebeck. In: Proceedings of the Thirty-Second Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, CA 2007, USA, 6.
- Zorn C., Bildung und mineralogische Charakterisierung von Laurionit unter geothermischen Bedingungen analog zu Groß Schönebeck. Bachelorarbeit. Freie Universität Berlin 2013.
- Zotzmann J., Regenspurg S., Evaluating the Efficiency of Scaling Inhibitors in Geothermal Fluids at High Pressures and High Temperatures. Proceedings World Geothermal Congress 2015.
- Zwingmann H., Clauer N., Gaupp R., Structure-related geochemical (REE) and isotopic (K - Ar, Rb - Sr,  $d^{18}O$ ) characteristics of clay minerals from Rotliegend sandstone reservoirs (Permian, northern Germany). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999, 63, 2805 - 2823.

## Anhang

### A - 1. Einfluss der Fehlerfortpflanzung bei Anwendung der Entgasungsapparatur

Die Anwendung des Equipments (Bild A - 1) zu Phasenseparation und Bestimmung der Gas-Wasser-Verhältnisse gehört noch nicht zu einer standardisierten Methode (Wiersberg et al. 2004).

**Bild A - 1.** Schematische Darstellung der Entgasungsapparatur



Diese Methode umfasst mehrere Schritte, bei denen verschiedene Messgeräte verwendet werden. Folglich beeinflussen alle Gerätefehler das Endergebnis unterschiedlich stark.

Am Beispiel der Tiefenfluidprobe GrSk 4200 m vom Mai 2013 wird der Einfluss der Gerätefehler im Folgenden durchgespielt.

#### Schritt 1: Bestimmung des Referenzvolumens

Referenzvolumen  $V_{GM}$  wurde über die Wägung einer mit dest. Wasser  $m_{DW}$  gefüllten Gasmaus und über die Dichte bestimmt.

$$m_{DW} = 313,70 \pm 0,01 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{Wasser}} (20 \text{ °C}) = 0,9990 \pm 0,0001 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$V_{GM} = \frac{m_{DW}}{\rho_{\text{Wasser}}} \Rightarrow$$

$$\Delta V_{GM} = \left| \frac{1}{\rho} \right| \cdot \Delta m_{DW} + \left| -\frac{m_{DW}}{\rho^2} \right| \cdot \Delta \rho = \frac{0,01}{0,9990} + \frac{313,7 \cdot 0,0001}{(0,9990)^2} = 0,04$$

$$V_{GM} = 314,01 \pm 0,04 \text{ mL}$$

**Schritt 2: Bestimmung des Restvolumens der Entgasungsapparatur**

Nach Ermittlung des Basisdrucks  $p_{BD}$  in der vollständig evakuierten Apparatur wird über die allgemeine Gasgleichung das Restvolumen des Systems  $V_{Sys}$  ermittelt. Dabei wird bei Umgebungsdruck  $p_1$  mit Luft gefüllte Gasmaus geöffnet und der resultierende Druck der Apparatur  $p_2$  bestimmt.

$$p_{BD} = 27 \pm 2 \text{ mbar}$$

$$p_1 = 1013 \pm 2 \text{ mbar}$$

$$p_2 = 190 \pm 2 \text{ mbar}$$

$$V_{Sys} = \frac{V_{GM} \cdot (p_1 - p_2)}{p_2 - p_{BD}} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \Delta V_{Sys} &= \left| \frac{p_1 - p_2}{p_2 - p_{BD}} \right| \cdot \Delta V_{GM} + \left| \frac{V_{GM}}{p_2 - p_{BD}} \right| \cdot \Delta p_1 \\ &+ \left| \frac{V_{GM} \cdot (p_{BD} - p_1)}{(p_2 - p_{BD})^2} \right| \cdot \Delta p_2 + \left| \frac{V_{GM} \cdot (p_1 - p_2)}{(p_2 - p_{BD})^2} \right| \cdot \Delta p_{BD} \\ &= 5,00 \cdot 0,04 + 1,9 \cdot 2 + 11,7 \cdot 2 + 9,6 \cdot 2 = 47 \end{aligned}$$

$$V_{Sys} = 1587 \pm 47 \text{ mL}$$

**Schritt 3: Volumenbestimmung des Formationswassers**

Das Volumen des Formationswassers  $V_{FW}$  wird nach der Entgasung mittels Wägung über die Dichte  $\rho_{FW}$  bestimmt.

$$m_{FW} = 668,15 \pm 0,01 \text{ g}$$

$$\rho_{FW} (20 \text{ °C}) = 1,1786 \pm 0,0001 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$V_{FW} = \frac{m_{FW}}{\rho_{FW}} \Rightarrow$$

$$\Delta V_{FW} = \left| \frac{1}{\rho_{FW}} \right| \cdot \Delta m_{FW} + \left| -\frac{m_{FW}}{\rho_{FW}^2} \right| \cdot \Delta \rho_{FW} = \frac{0,01}{1,1786} + \frac{668,15 \cdot 0,0001}{(1,1786)^2} = 0,06$$

$$V_{FW} = 566,90 \pm 0,06 \text{ mL } (\pm 0,01 \%)$$

**Schritt 4: Volumenbestimmung des Formationsgases**

Das Volumen des Formationsgases  $V_{FG}$  wird aus Volumendifferenz der Gesamtapparatur  $V_{GM} + V_{Sys}$  und des Formationswassers errechnet. Die Berechnung erfolgte nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung.

$$V_{FG} = V_{GM} + V_{Sys} - V_{FW} \Rightarrow$$

$$\Delta V_{FG} = \sqrt{\Delta V_{GM}^2 + \Delta V_{Sys}^2 + \Delta V_{FW}^2} = \sqrt{0,0016 + 2209 + 0,0036} = 47$$

$$V_{FG} = 1334 \pm 47 \text{ mL}$$

**Schritt 5: Korrektur des resultierenden Drucks**

Nach der Phasentrennung in der Apparatur der eingestellter Druck  $p_{AD}$  wird über den Basis- und Wasserdampfdruck ( $p_{BD}$  und  $p_{WD}$ ) korrigiert. Die Korrektur des Enddrucks  $p_{ED}$  erfolgt nach Gauß'schen Fehlerfortpflanzung.

$$p_{AD} = 935 \pm 2 \text{ mbar}$$

$$p_{BD} = 28 \pm 2 \text{ mbar}$$

$$p_{WD} = 30 \pm 2 \text{ mbar}$$

$$p_{ED} = p_{AD} - p_{BD} - p_{WD} \Rightarrow$$

$$\Delta p_{ED} = \sqrt{\Delta p_{AD}^2 + \Delta p_{BD}^2 + \Delta p_{WD}^2} = \sqrt{12} = 4 \text{ (gerundet)}$$

$$p_{ED} = 877 \pm 4 \text{ mbar}$$

**Schritt 6: Volumenbestimmung des Formationsgases bei STP**

Das Volumen des Formationsgases  $V_{FG}$  wird über die allgemeine Gasgleichung bezogen auf die STP-Bedingungen umgerechnet  $V_{STP}$ .

$$T_1 = 293,35 \pm 0,1 \text{ K}$$

$$T_{STP} = 273,15 \text{ K}$$

$$p_{STP} = 1013,25$$

$$V_{STP} = \frac{V_{FG} \cdot p_{ED} \cdot T_{STP}}{T_1 \cdot p_{STP}} \Rightarrow$$

$$\Delta V_{\text{STP}} = \left| \frac{p_{\text{ED}} \cdot T_{\text{STP}}}{T_1 \cdot p_{\text{STP}}} \right| \cdot \Delta V_{\text{FG}} + \left| \frac{V_{\text{FG}} \cdot T_{\text{STP}}}{T_1 \cdot p_{\text{STP}}} \right| \cdot \Delta p_{\text{ED}}$$

$$+ \left| -\frac{p_{\text{STP}} \cdot V_{\text{FG}} \cdot p_{\text{ED}} \cdot T_{\text{STP}}}{(T_1 \cdot p_{\text{STP}})^2} \right| \cdot \Delta T_1$$

$$= 0,8 \cdot 47 + 1,1 \cdot 4 + 0,004 \cdot 0,1 = 42$$

$$V_{\text{STP}} = 1075 \pm 42 \text{ mL } (\pm 4 \%)$$

### Schritt 7: Gas-Wasser-Verhältnis

$$\frac{\text{Gas}}{\text{Wasser}} = \frac{V_{\text{STP}}}{V_{\text{FW}}} \Rightarrow$$

$$\Delta \frac{V_{\text{STP}}}{V_{\text{FW}}} = \left| \frac{1}{V_{\text{FW}}} \right| \cdot \Delta V_{\text{STP}} + \left| -\frac{V_{\text{STP}}}{V_{\text{FW}}^2} \right| \cdot \Delta V_{\text{FW}} = 0,1 + 2 \cdot 10^{-4} = 0,1$$

$$\text{Gas-Wasser-Verhältnis} = 1,9 \pm 0,1 (\pm 5,3 \%)$$

Trotz des großen Einflusses des Gerätefehlers des digitalen Vakuummeters auf das berechnete Gasvolumen ist die Methode bei einem Fehler von  $\sim 5 \%$  für die gegebene Aufgabenstellung präzise genug. Die Ergebnisse könnten durch die Anwendung eines empfindlicheren Vakuum-Messgeräts noch weiter verbessert werden.

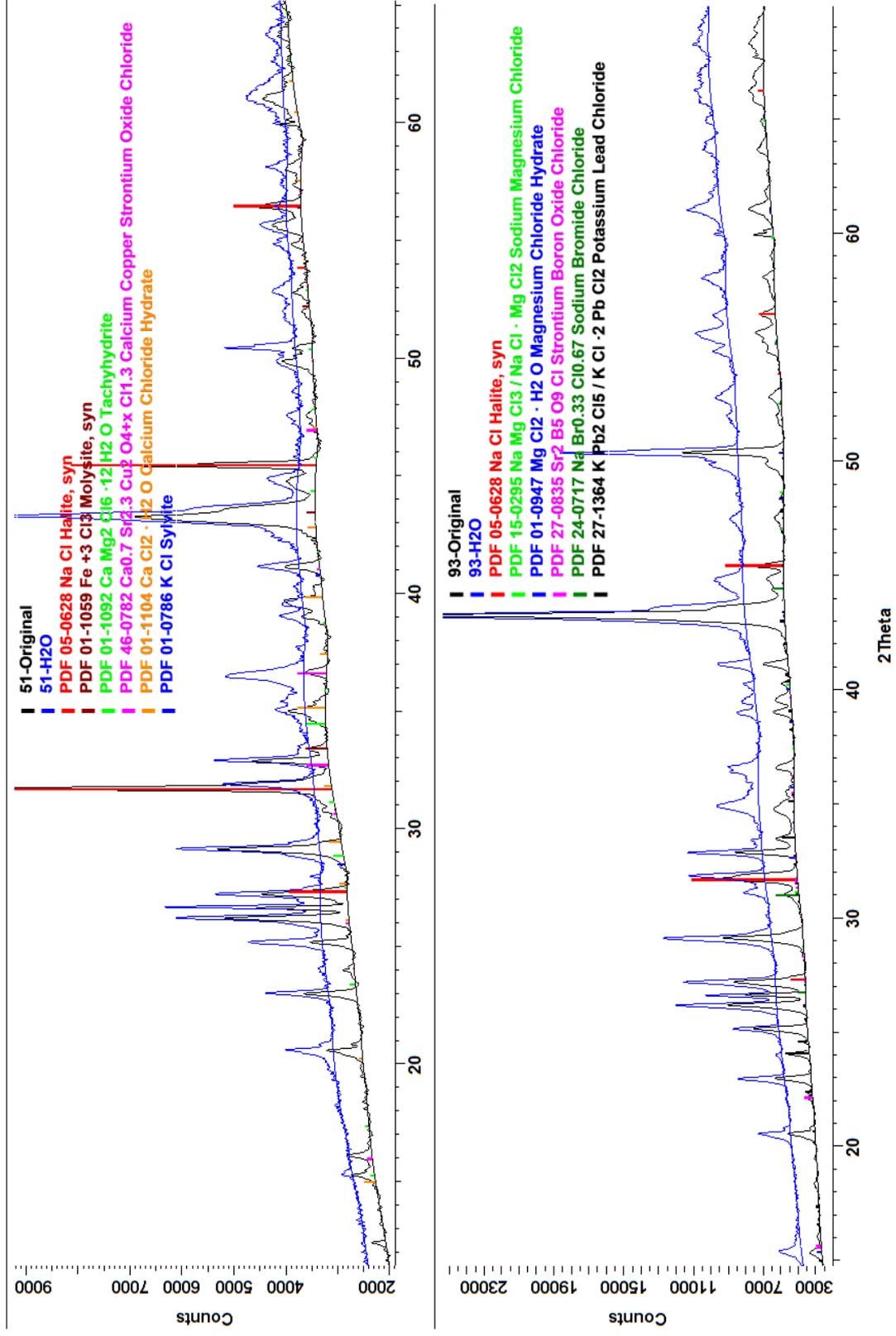
**Tabelle A - 1. Quantitative Zusammensetzung des Formationswassers. Ergebnisse aus betriebsbegleitenden Fluidmonitoring im April 2012. Probenahme am Bohrkopf der GrSk 04 (s. Kap. 3.3.2.3).**

Probenahme Datum und Zeit	Temperatur an GrSk 4 [°C]	mmol · L <sup>-1</sup>														
		Chlorid	Natrium	Kalzium	Kalium	Lithium	Strontium	Bor	Magnesium	Mangan	Bromid	Silizium	Zink	Eisen	Sulfat	Blei
17.04.2012 12:00	48	4475	1779	1285	38,6	29,7	15,6	9,10	7,53	3,93	3,88	1,32	1,26	1,18	1,12	0,67
17.04.2012 12:50	50,5	4291	1792	1342	40,9	30,3	16,2	9,82	7,82	4,02	3,72	1,33	1,24	1,27	0,56	0,67
17.04.2012 13:40	54,9	4642	1727	1297	40,9	29,7	15,6	9,25	7,90	3,91	3,63	1,18	1,27	1,28	0,63	0,64
17.04.2012 15:05	61,3	4470	1727	1307	40,7	29,1	15,9	8,95	7,49	3,86	3,89	1,23	1,24	1,24	0,52	0,69
17.04.2012 16:00	67	4488	1766	1325	39,4	28,5	16,1	10,92	7,53	3,91	3,84	1,33	1,24	1,20	0,67	0,71
17.04.2012 17:45	75,1	4139	1627	1238	39,9	28,1	15,2	8,25	6,21	3,22	3,63	1,41	1,00	1,54	0,56	0,54
17.04.2012 19:30	80,5	4276	1657	1290	40,4	29,7	16,0	9,34	8,15	4,13	3,62	1,30	1,38	1,04	0,47	0,79
17.04.2012 21:40	84,2	4443	1653	1300	42,5	29,8	15,9	9,20	7,78	4,02	3,87	1,38	1,33	1,11	0,43	0,77
18.04.2012 03:35	91,4	4693	1740	1365	39,4	28,8	16,7	9,07	7,78	4,15	4,03	1,47	1,32	1,10	1,06	0,76
18.04.2012 12:55	94,5	4102	1670	1307	40,9	29,0	16,1	9,02	7,61	3,99	3,59	1,36	1,25	1,09	0,44	0,76
19.04.2012 10:55	96,7	4341	1609	1302	38,9	28,7	15,7	8,67	7,41	3,90	3,80	1,28	1,28	1,17	0,42	0,72
20.04.2012 11:25	100,2	4338	1579	1267	39,1	28,5	15,4	8,83	7,53	3,75	3,73	1,29	1,33	1,19	0,47	0,72
23.04.2012 13:05	98,6	4538	1662	1315	38,9	29,4	16,3	9,02	7,69	3,99	4,01	1,36	1,30	1,17	0,49	0,71
Mittelwert:		4403	1691	1303	40,0	29,2	15,9	9,17	7,57	3,91	3,80	1,33	1,26	1,20	0,60	0,70
Standardabweichung:		177	68	32	1,1	0,6	0,4	0,82	0,46	0,23	0,14	0,08	0,09	0,12	0,23	0,07

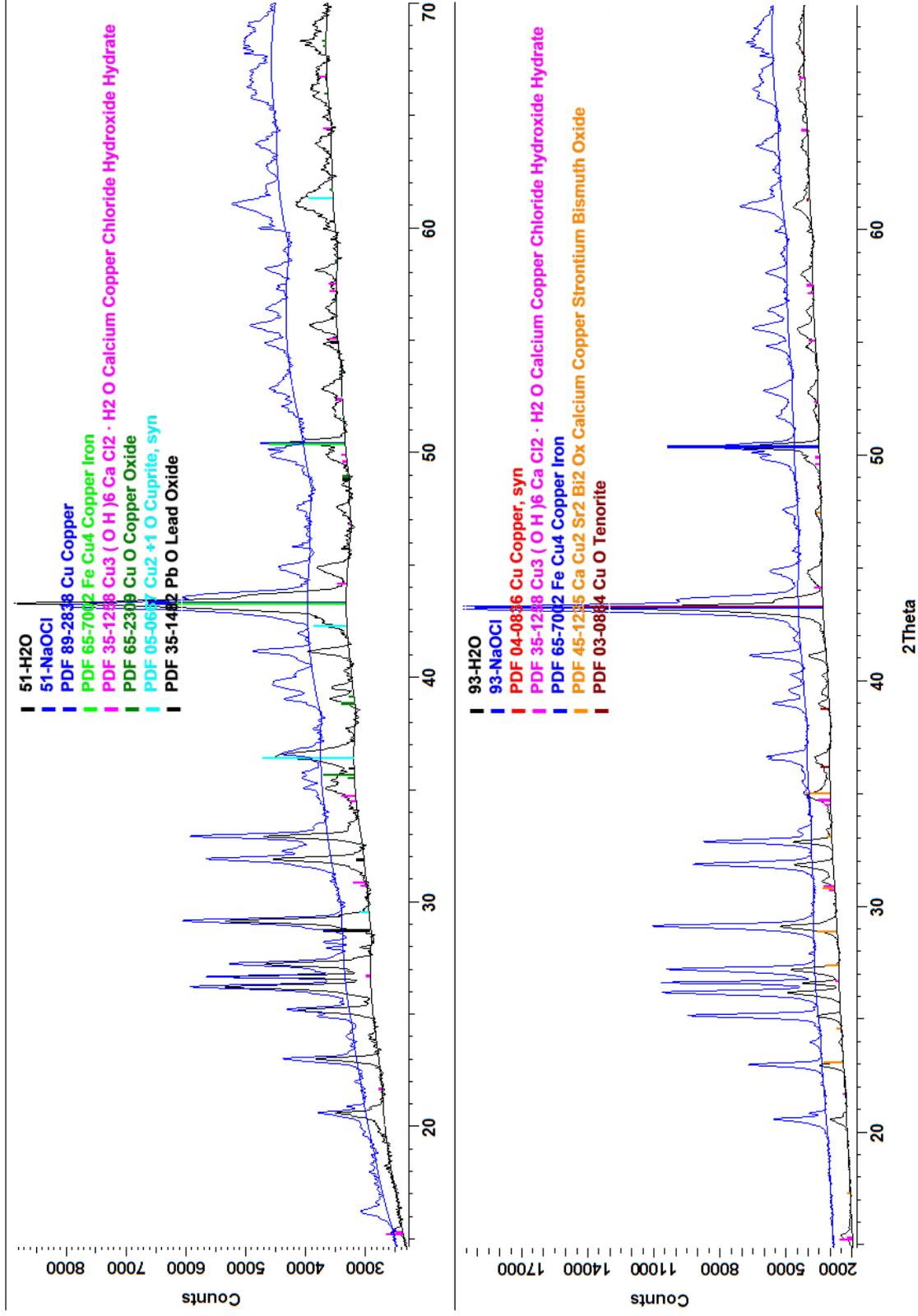
Probenahme Datum und Zeit	Temperatur an GrSk 4 [°C]	mmol · L <sup>-1</sup>														
		Formiat	Ammonium	Barium	Acetat	Fluorid	Cadmium	Arsen	Kupfer	Aluminium	Nickel	Germanium	Chrom	Cobalt	Quecksilber	Wolfram
17.04.2012 12:00	48	0,64	0,61	0,45	0,027	0,22	0,011	0,008	0,002	0,003	0,001	2,8 · 10 <sup>-4</sup>	1,1 · 10 <sup>-4</sup>	2,7 · 10 <sup>-5</sup>	2,3 · 10 <sup>-5</sup>	2,8 · 10 <sup>-5</sup>
17.04.2012 12:50	50,5	0,62	0,61	0,48	0,029	0,26	0,012	0,008	0,005	0,001	0,010	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	0,6 · 10 <sup>-4</sup>	11,9 · 10 <sup>-5</sup>	1,2 · 10 <sup>-5</sup>	2,7 · 10 <sup>-5</sup>
17.04.2012 13:40	54,9	0,64	0,62	0,49	0,025	0,26	0,012	0,007	0,004	0,001	0,005	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	8,9 · 10 <sup>-4</sup>	6,3 · 10 <sup>-5</sup>	1,5 · 10 <sup>-5</sup>	2,8 · 10 <sup>-5</sup>
17.04.2012 15:05	61,3	0,58	0,59	0,42	0,030	0,22	0,011	0,006	0,004	0,002	0,008	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	10,2 · 10 <sup>-4</sup>	5,5 · 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>-5</sup>	2,7 · 10 <sup>-5</sup>
17.04.2012 16:00	67	0,83	0,61	0,38	0,019	0,33	0,012	0,004	0,004	0,004	0,003	2,6 · 10 <sup>-4</sup>	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	3,6 · 10 <sup>-5</sup>	7,5 · 10 <sup>-5</sup>	2,9 · 10 <sup>-5</sup>
17.04.2012 17:45	75,1	0,90	0,62	0,28	0,025	0,22	0,012	0,001	0,005	0,002	0,006	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	5,0 · 10 <sup>-5</sup>	4,6 · 10 <sup>-5</sup>	3,3 · 10 <sup>-5</sup>
17.04.2012 19:30	80,5	0,51	0,57	0,29	0,022	0,25	0,012	0,006	0,004	0,002	0,001	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	1,9 · 10 <sup>-5</sup>	7,5 · 10 <sup>-5</sup>	4,5 · 10 <sup>-5</sup>
17.04.2012 21:40	84,2	0,57	0,60	0,32	0,023	0,23	0,012	0,010	0,006	0,003	0,003	2,3 · 10 <sup>-4</sup>	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	4,1 · 10 <sup>-5</sup>	5,7 · 10 <sup>-5</sup>	3,6 · 10 <sup>-5</sup>
18.04.2012 03:35	91,4	0,53	0,60	0,42	0,019	0,24	0,012	0,012	0,012	0,001	0,013	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	2,3 · 10 <sup>-4</sup>	5,8 · 10 <sup>-5</sup>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	3,2 · 10 <sup>-5</sup>
18.04.2012 12:55	94,5	0,88	0,59	0,33	0,044	0,46	0,012	0,011	0,008	0,002	0,005	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	2,6 · 10 <sup>-4</sup>	4,8 · 10 <sup>-5</sup>	5,3 · 10 <sup>-5</sup>	3,1 · 10 <sup>-5</sup>
19.04.2012 10:55	96,7	0,74	0,57	0,30	0,036	0,30	0,012	0,010	0,006	0,002	0,005	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	0,5 · 10 <sup>-4</sup>	5,0 · 10 <sup>-5</sup>	4,4 · 10 <sup>-5</sup>	3,3 · 10 <sup>-5</sup>
20.04.2012 11:25	100,2	0,80	0,58	0,32	0,031	0,29	0,012	0,009	0,008	0,003	0,005	2,3 · 10 <sup>-4</sup>	1,7 · 10 <sup>-4</sup>	4,7 · 10 <sup>-5</sup>	0,6 · 10 <sup>-5</sup>	3,0 · 10 <sup>-5</sup>
23.04.2012 13:05	98,6	0,55	0,54	0,35	0,028	0,32	0,012	0,008	0,009	0,003	0,005	2,3 · 10 <sup>-4</sup>	0,5 · 10 <sup>-4</sup>	5,1 · 10 <sup>-5</sup>	2,1 · 10 <sup>-5</sup>	2,9 · 10 <sup>-5</sup>
Mittelwert:		0,66	0,59	0,37	0,03	0,28	0,012	0,008	0,006	0,002	0,005	2,4 · 10 <sup>-4</sup>	2,9 · 10 <sup>-4</sup>	5,1 · 10 <sup>-5</sup>	3,6 · 10 <sup>-5</sup>	3,1 · 10 <sup>-5</sup>
Standardabweichung:		0,13	0,02	0,07	0,01	0,07	0,000	0,003	0,003	0,001	0,003	0,1 · 10 <sup>-4</sup>	3,1 · 10 <sup>-4</sup>	2,4 · 10 <sup>-5</sup>	2,4 · 10 <sup>-5</sup>	0,5 · 10 <sup>-5</sup>

**Tabelle A - 2. Ergebnisse der sequentiellen Extraktion (s. Kap. 4.3.2). Konzentration der Elemente in extrahierten Mineralphasen bezogen auf die Originalprobe.**

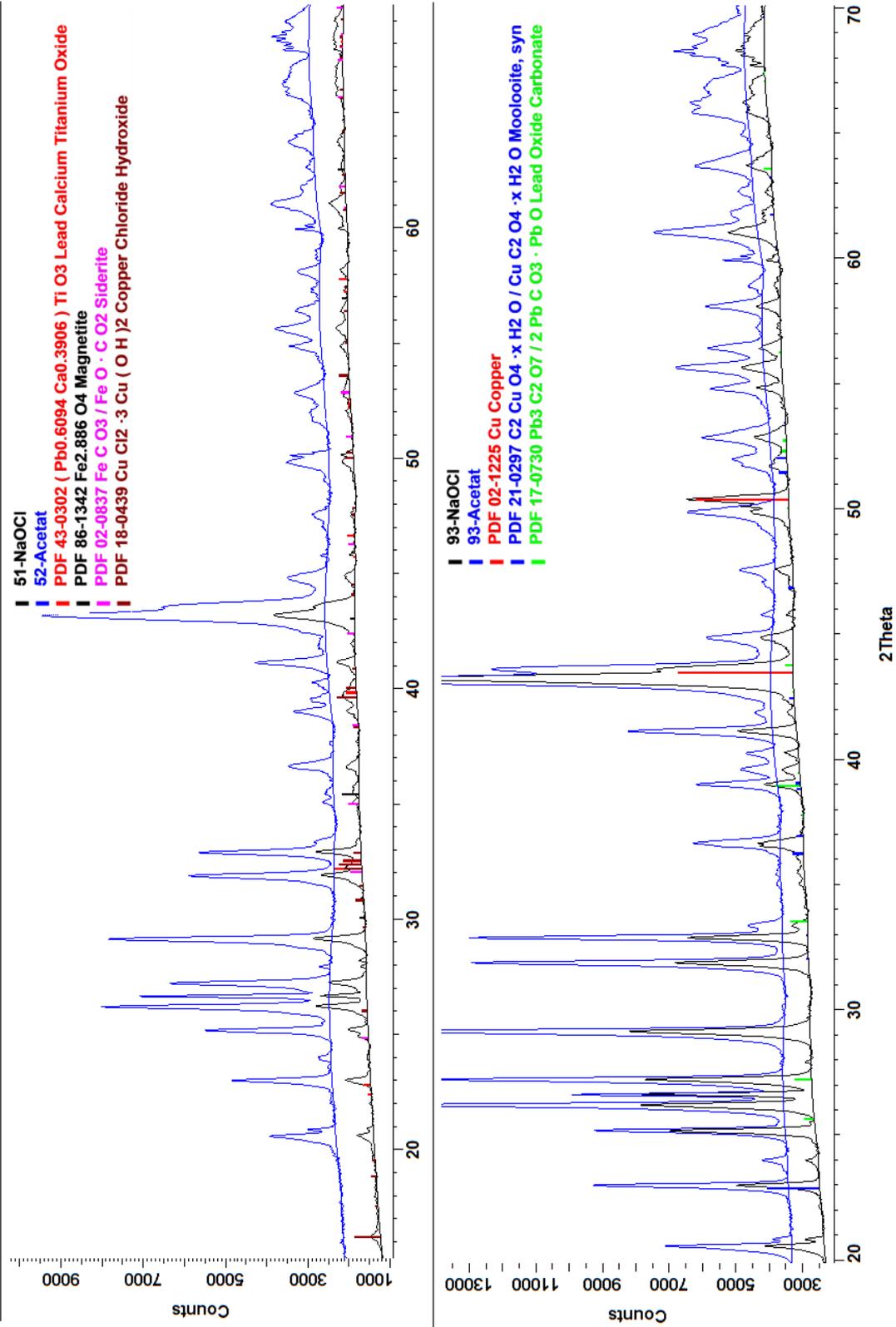
Probe	Phase	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Li	B	Si	Ti	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ag	Cd	Ba	Hg	Pb
51 - G [g·kg <sup>-1</sup> ]	wasserlösliche	162,59	1,14	43,28	4,28	58,65	0,17	0,01	0,23	0,002	0,12	0,14	0,16	0,0002	0,0003	0,0034	0,02	0,10	0,01	0,02	1,66	0,00003	0,001	0,22	0,0003	0,01
	organische	-	-	-	0,32	5,21	0,10	0,003	0,0006	0,02	0,05	0,03	0,37	0,0003	0,05	0,002	0,07	6,23	0,20	0,004	0,25	0,03	0,004	0,08	0,32	0,46
	Karbonate	-	-	-	0,08	1,69	0,27	6,80	0,36	0,36	1,25	0,04	0,02	1,18	0,0004	0,15	0,01	0,10	41,45	0,15	0,72	0,19	0,00002	0,002	0,20	0,0025
66 - F [g·kg <sup>-1</sup> ]	Fe- und Mn-Oxide	-	-	0,46	0,03	0,58	0,45	7,73	0,16	1,16	0,01	0,01	0,91	0,0001	0,08	0,001	0,03	1,35	0,11	0,10	0,32	0,0003	0,0001	0,21	0,0002	0,27
	Sulfate	-	-	-	-	9,48	0,39	6,13	0,09	0,66	0,002	0,02	0,28	0,13	0,004	0,0003	0,003	0,00	0,06	0,01	11,30	0,0001	0,0000	75,26	0,00001	0,00
	wasserlösliche	78,16	1,98	18,77	1,95	26,68	0,14	0,03	0,05	0,01	0,08	0,09	0,21	0,0002	0,001	0,0003	0,01	0,04	0,01	0,005	1,14	0,00003	0,0004	0,06	0,03	0,02
66 - F [g·kg <sup>-1</sup> ]	organische	-	-	-	0,52	4,22	0,11	0,01	0,0003	0,12	0,03	0,02	0,45	0,0003	0,09	0,004	0,11	12,15	0,18	0,002	1,37	0,01	0,01	0,05	0,25	0,66
	Karbonate	-	-	-	0,08	0,74	0,06	5,13	0,32	0,31	0,02	0,01	0,61	0,0003	0,05	0,004	0,01	1,22	0,04	0,44	0,75	0,00003	0,0003	0,07	0,0003	7,34
	Fe- und Mn-Oxide	-	-	0,40	0,03	0,82	0,15	6,68	0,11	0,53	0,01	0,01	0,66	0,00003	0,04	0,002	0,04	0,33	0,06	0,09	1,04	0,0001	0,0001	0,04	0,0003	0,03
93 - G [g·kg <sup>-1</sup> ]	Sulfate	-	-	-	1,72	22,25	0,19	8,29	0,07	1,03	0,0004	0,002	1,82	0,02	0,01	0,0003	0,02	0,04	0,09	0,003	42,87	0,0001	0,0001	217,06	0,00003	0,85
	wasserlösliche	56,56	0,33	16,31	1,52	17,70	0,07	0,005	0,03	0,00	0,06	0,07	0,05	0,0002	0,0004	0,001	0,03	0,04	0,02	0,01	1,04	0,00001	0,001	0,52	0,0003	0,04
	organische	-	-	-	0,38	12,02	0,13	0,01	0,0003	0,06	0,03	0,03	0,46	0,0003	0,03	0,004	0,07	26,00	0,59	0,003	0,87	0,06	0,02	0,04	1,05	3,82
93 - G [g·kg <sup>-1</sup> ]	Karbonate	-	-	-	0,08	0,40	0,06	4,83	0,28	0,40	0,01	0,01	0,55	0,001	0,26	0,01	0,02	71,35	0,11	1,25	0,24	0,0004	0,003	0,12	0,0007	19,3
	Fe- und Mn-Oxide	-	-	0,25	0,02	0,36	0,08	3,13	0,07	0,22	0,003	0,005	0,25	0,0001	0,14	0,001	0,03	0,53	0,08	0,11	0,30	0,0002	0,0001	0,13	0,0004	0,56
	Sulfate	-	-	-	2,49	21,99	0,20	7,00	0,04	1,45	0,001	0,001	2,03	0,02	0,01	0,0002	0,01	0,23	0,13	0,002	27,89	0,0001	0,0001	155,79	0,00003	1,44
98 - F [g·kg <sup>-1</sup> ]	wasserlösliche	127,67	1,09	33,14	3,00	42,11	0,11	0,01	0,07	0,003	0,11	0,18	0,13	0,0002	0,002	0,0004	0,005	0,06	0,02	0,01	1,37	0,00002	0,003	0,20	0,0007	0,02
	organische	-	-	-	0,30	6,19	0,15	0,002	0,00005	0,11	0,04	0,08	0,50	0,0003	0,17	0,01	0,06	23,19	1,45	0,001	0,25	0,05	0,05	0,06	0,90	1,14
	Karbonate	-	-	-	0,07	0,76	0,15	23,40	0,56	1,95	0,03	0,06	2,09	0,001	1,70	0,01	0,04	53,46	0,65	0,46	0,14	0,0001	0,03	0,07	0,0022	18,3
98 - F [g·kg <sup>-1</sup> ]	Fe- und Mn-Oxide	-	-	0,32	0,01	0,28	0,09	7,29	0,12	0,48	0,01	0,02	0,48	0,00004	1,00	0,001	0,01	1,15	0,23	0,04	0,13	0,0004	0,0003	0,31	0,0005	5,17
	Sulfate	-	-	-	-	10,81	0,28	10,13	0,15	0,44	0,001	0,04	0,78	0,15	0,003	0,001	0,003	0,001	0,10	0,01	15,07	0,0001	0,0000	97,89	0,00000	0,01



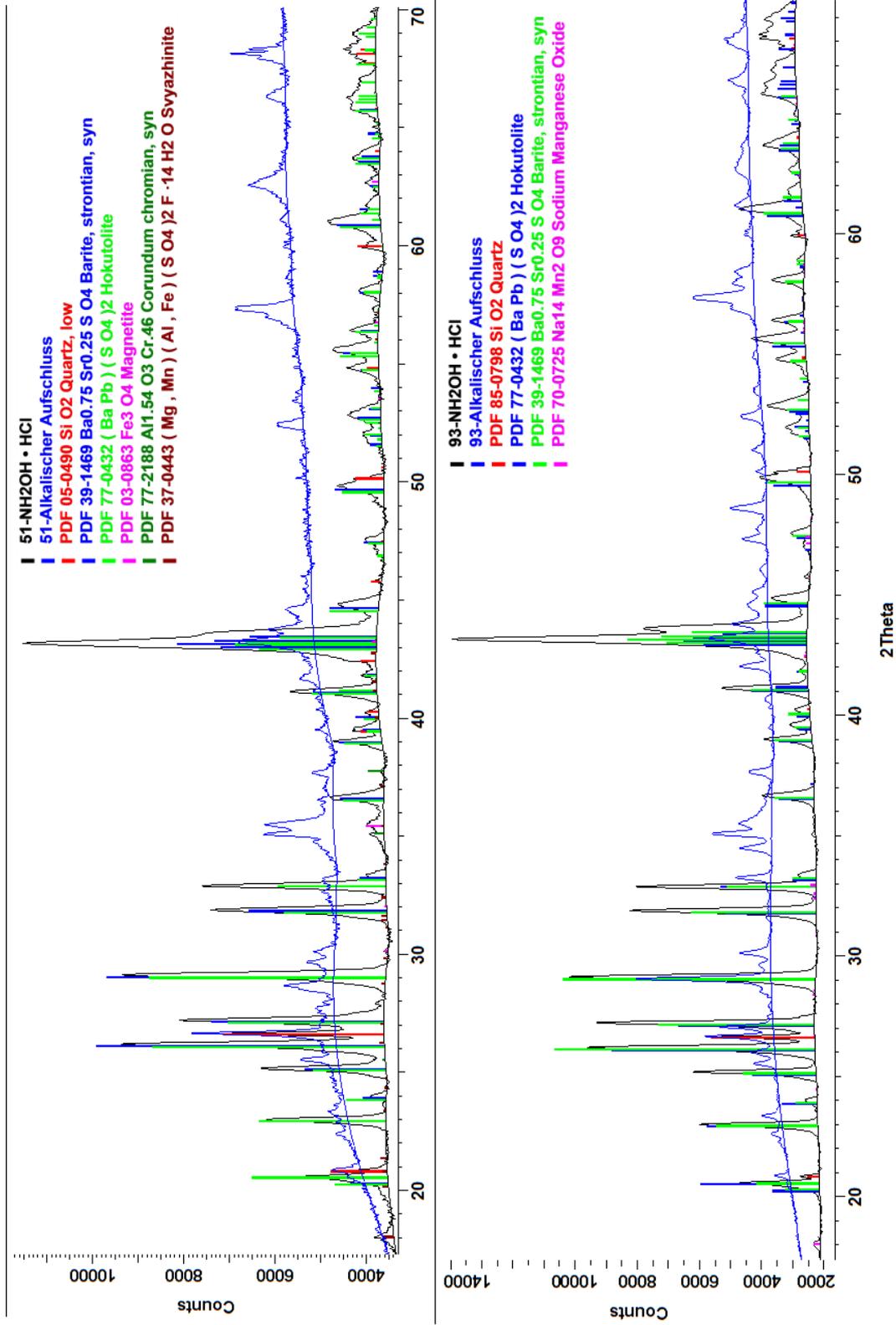
**Bild A - 2.** Beispiel-Diffraktogramme der Originalproben 51 (oben) und 93 (unten) im Vergleich zum festen Rückstand nach dem ersten Extraktionsschritt mit Wasser 51 - H<sub>2</sub>O (oben) und 93 - H<sub>2</sub>O (unten). S. Kap. 4.3.2.2.



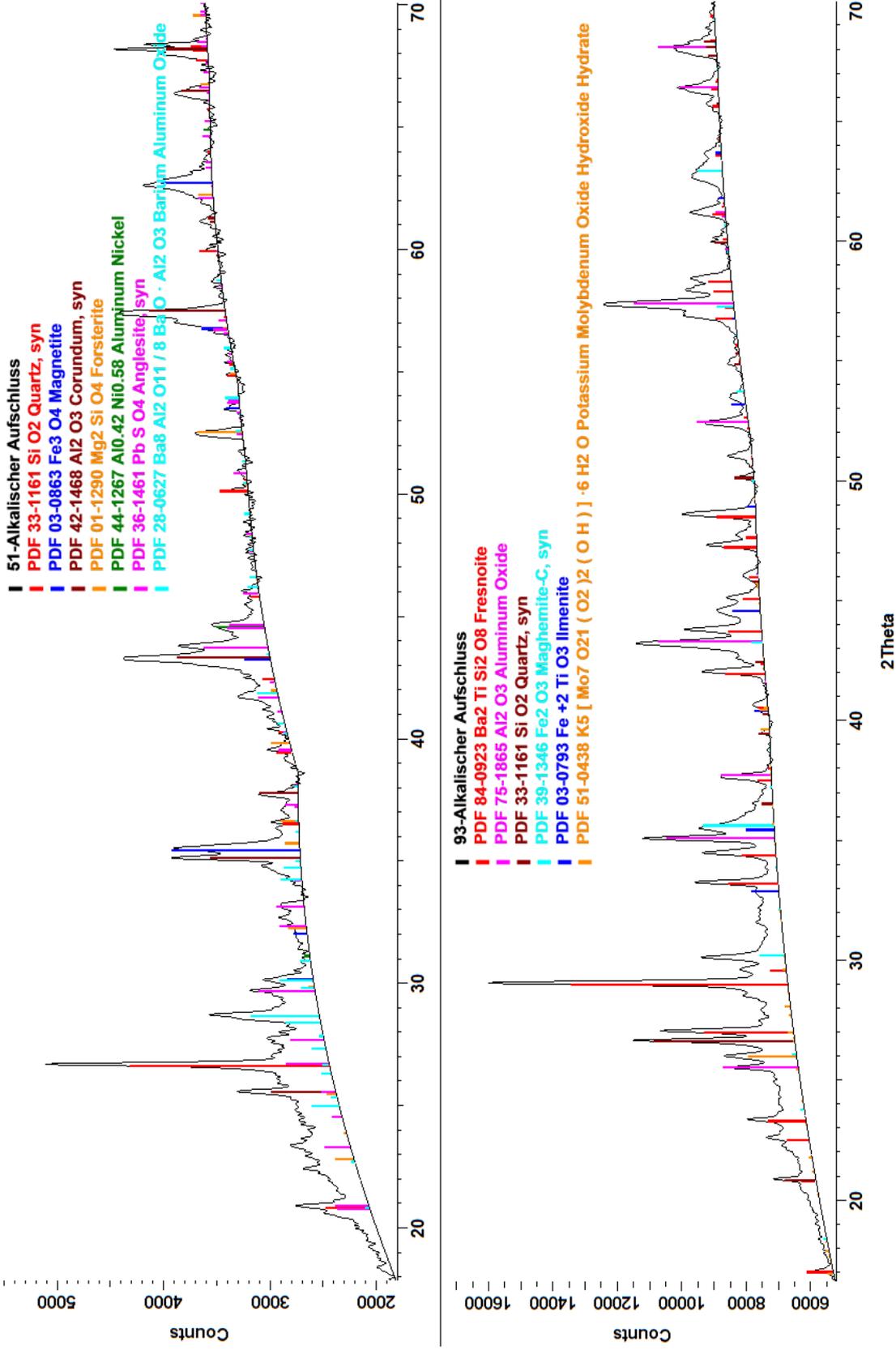
**Bild A - 3.** Beispiel-Diffraktogramme der Proben nach dem ersten Extraktionsschritt 51 - H<sub>2</sub>O (oben) und 93 - H<sub>2</sub>O (unten) im Vergleich zum festen Rückstand nach der Extraktion organischen Phase 51 - NaOCl (oben) und 93 - NaOCl (unten). S. Kap. 4.3.2.3.



**Bild A - 4.** Beispiel-Diffraktogramme der Probe nach dem zweiten Extraktionsschritt 51 - NaOCl (oben) und 93 - NaOCl (unten) im Vergleich zum festen Rückstand nach der Extraktion der Karbonatphase 51 - Ac (oben) und 93 - Ac (unten). S. Kap. 4.3.2.4.



**Bild A - 5.** Diffraktogramme der Probe nach dem vierten Extraktionsschritt 51 - NH<sub>2</sub>OH · HCl (oben) und 93 - NH<sub>2</sub>OH · HCl (unten) im Vergleich zum Rückstand nach der alkalischen Schmelze 51 - Alkalischer Aufschluss (oben) und 93 - Alkalischer Aufschluss (unten). S. Kap. 4.3.2.6.



**Bild A - 6.** Diffraktogramme der Rückstände nach sequentiellen Extraktion; Rückständen nach der alkalischen Schmelze 51 - Alkalischer Aufschluss (oben) und 93 - Alkalischer Aufschluss (unten). S. Kap. 4.3.2.7.

**Tabelle A - 3.** Ergebnisse der Extraktion (s. Kap. 4.4.3). Konzentration von NaCl und organischer Verbindung in der Extraktionslösung. Konzentration der Schwermetalle im Extrakt. Messergebnisse: Originalkonzentration im Extrakt mit Angabe der relativen Messfehler.

Anteil NaCl [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Anteil organischer Substanz [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Cr [mg·L <sup>-1</sup> ]	V [mg·L <sup>-1</sup> ]	Ni [mg·L <sup>-1</sup> ]	Pb [mg·L <sup>-1</sup> ]	Zn [mg·L <sup>-1</sup> ]	Cu [mg·L <sup>-1</sup> ]
<b>Deionisiertes Wasser*</b>							
0	0	0,04	1,68	0,001	0,001	0,09	1,25
<b>4 M Natriumchlorid*</b>							
4000	0	0,03	0,15	0,001	0,73	0,36	0,10
<b>4 M Natriumchlorid + Essigsäure*</b>							
3999,9	0,1	0,02	0,16	0,05	0,66	0,32	0,10
3999,5	0,5	0,03	0,17	0,05	0,67	0,35	0,17
3999	1,0	0,03	0,20	0,001	0,02	0,28	0,987
3990	10,0	0,02	0,14	0,001	0,02	0,30	0,987
<b>4 M Natriumchlorid + Pyrrrol*</b>							
3999,9	0,1	0,02	0,11	0,20	0,74	0,23	1,6
3999,5	0,5	0,02	0,04	0,17	0,67	0,15	1,8
3999	1,0	0,02	0,07	0,17	0,62	0,11	2,9
3990	10,0	0,08	0,01	0,32	0,59	0,29	3,4
<b>4 M Natriumchlorid + Natriumbenzoat *</b>							
3999,9	0,1	0,010	-	0,42	0,43	0,14	6,3
3999,5	0,5	0,010	-	0,34	0,49	0,18	4,5
3999	1,0	0,008	-	0,41	1,99	0,19	4,3
3995	5,0	0,012	-	0,31	0,76	0,25	4,5
3990	10,0	0,006	-	0,44	1,51	0,33	4,9
<b>Messunsicherheiten*</b>		<b>± 6 %</b>	<b>± 5 %</b>	<b>± 5 %</b>	<b>± 5 %</b>	<b>± 5 %</b>	<b>± 5 %</b>
<b>4 M Natriumchlorid + Dibenzothiophene**</b>							
4000	0,5	≤0,001	-	≤0,01	≤0,01	1,9	≤0,08
4000	1,0	≤0,001	-	≤0,01	≤0,01	1,5	≤0,08
4000	5,0	≤0,001	-	≤0,01	≤0,01	1,6	≤0,08
4000	10,0	≤0,001	-	≤0,01	≤0,01	1,4	≤0,08
<b>4 M Natriumchlorid + Dibenzofuran**</b>							
4000	0,5	≤0,001	-	≤0,01	1,9	6,5	≤0,08
4000	1,0	≤0,001	-	≤0,01	≤0,01	1,7	≤0,08
4000	5,0	≤0,001	-	≤0,01	≤0,01	2,4	≤0,08
4000	10,0	≤0,001	-	≤0,01	≤0,01	1,8	≤0,08
<b>4 M Natriumchlorid + Stearinsäure**</b>							
3999,5	0,5	≤0,001	-	≤0,01	0,79	2,5	≤0,08
3999	1,0	≤0,001	-	≤0,01	0,74	1,9	≤0,08
3995	5,0	≤0,001	-	≤0,01	0,80	2,0	≤0,08
3990	10,0	≤0,001	-	≤0,01	0,84	2,4	≤0,08
<b>4 M Natriumchlorid + Bernsteinsäure**</b>							
3999,9	0,1	≤0,001	-	≤0,01	0,82	2,9	≤0,08
3999,5	0,5	≤0,001	-	≤0,01	0,72	1,9	≤0,08
3999	1,0	≤0,001	-	≤0,01	0,76	2,2	≤0,08
3990	10,0	≤0,001	-	≤0,01	0,90	3,1	≤0,08
<b>4 M Natriumchlorid + Natriumsuccinat**</b>							
3999,5	0,5	-	-	-	0,65	1,7	≤0,08
3999	1,0	-	-	-	0,63	1,6	≤0,08
3990	10,0	-	-	-	0,49	1,6	≤0,08
<b>4 M Natriumchlorid + Natriumacetat**</b>							
3999,5	0,5	-	-	-	0,69	1,7	1,7
3999	1,0	-	-	-	0,74	2,1	1,8
3990	10,0	-	-	-	0,71	1,8	≤0,08
<b>Messunsicherheiten**</b>		-	-	-	<b>± 9,3 %</b>	<b>± 0,3 %</b>	<b>± 7,5 %</b>

\* Graphitrohr-AAS

\*\* ICP-OES

**Tabelle A - 4.** Sammlung literaturbekannter Daten der Löslichkeit für die Mobilisierung der Schwermetalle relevanter Salze (s. Kap. 4.4.3).

Verbindung	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O	Literaturquelle
Blei(II)-acetat Trihydrat	41,7 g/100 g (15 °C)	Gmelin Handbook: Pb: MVol.C2, 191, 749 - 751.
Blei(II)-benzoat	0,14 g/100 g (18 °C)	Keller 1932 (Studie über Inkompatibilitäten von Arzneimitteln. ETH Zürich)
Blei(II)-chlorid	0,97 g/100 g (25 °C)	Goulden & Hill 1945 (Journal of the Chemical Society, 447 - 448)
Blei(IV)-chlorid	löslich nur in konz. HCl	Gmelin Handbook: Cl: SVol.B1, 78, 206 - 208.
Blei(II)-stearat	unlöslich in Wasser	Römpp Online. Georg Thieme Verlag 2002.
Blei(II)-succinat	0,228 g · L <sup>-1</sup> (18 °C)	Auerbach & Weber 1925 (Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 147, 75)
Chrom(II)-acetat	löslich nur in konz. Alkalikarbonaten	Gmelin Handbook: Cr: MVol.A2, 7.1, 642 - 645.
Chrom(III)-acetat	675 g · L <sup>-1</sup> (20 °C)	GESTIS-Stoffdatenbank, IFA 2014
Chrom(II)-chlorid	gut löslich in Wasser	Gmelin Handbook: Cr: MVol.B, 96, 197 - 199.
Chrom(III)-chlorid	unlöslich in Wasser	Gmelin Handbook: Cr: MVol.B, 132, 272 - 274.
Kupfer(II)-acetat Monohydrat	72 g · L <sup>-1</sup> (20 °C)	GESTIS-Stoffdatenbank, IFA 2014
Kupfer(I)-benzoat	unlöslich in Wasser	Gmelin Handbook: Cu: MVol.B2, 46, 719 - 722 .
Kupfer(II)-benzoat	0,9987 g · L <sup>-1</sup> (20 °C)	Gmelin Handbook: Cu: MVol.B2, 46, 719 - 722.
Kupfer(I)-chlorid	0,236 g · L <sup>-1</sup>	Kunio et al. 1988 (Journal of the Chemical Society of Japan, 63, 149 - 152)
Kupfer(II)-chlorid	630,58 g · L <sup>-1</sup>	Gmelin Handbook: Cu: MVol.B1, 146, 318 - 320.
Kupfer(II)-stearat	7 · 10 <sup>-9</sup> g/100 g (25 °C)	Dobry 1954 (Journal of Physical Chemistry, 58, 576)
Kupfer(II)-succinat	0,2874 g · L <sup>-1</sup> (21 °C)	Gmelin Handbook: Cu: MVol.B2, 56, 743 - 746.
Nickel(II)-acetat Tetrahydrat	182 g · L <sup>-1</sup> (20 °C)	GESTIS-Stoffdatenbank, IFA 2014
Nickel(II)-chlorid	39,6 Gew. - % (25 °C)	Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 1979,. 24, 219 - 222.
Vanadium(III)-acetat	sehr schlecht löslich in Wasser	Calderazzo et al. 2005 (Journal of Organometallic Chemistry, 690, 14, 3321 - 3332)
Vanadium(II)-chlorid	löslich in Wasser	Römpp Online. Georg Thieme Verlag 2014.
Vanadium(III)-chlorid	gut löslich in Wasser; Zersetzung	Gmelin Handbook: V: MVol.B1, 77, 210 - 213
Vanadium(IV)-chlorid	löslich in Wasser, Bildung von VOCl <sub>2</sub>	Römpp Online. Georg Thieme Verlag 2014.
Vanadium(II)-oxide	löslich nur in verdünnten Säuren	Gmelin Handbook: V: MVol.B1, 13, 30 - 32.
Zink(II)-acetat	23,37 Gew. - % (20 °C)	Stoilova 1981 (Russian Journal of Inorganic Chemistry, 26, 904 - 907)
Zink(II)-benzoat	2,47 g/100 g (20 °C)	Keller 1932 (Studie über Inkompatibilitäten von Arzneimitteln. ETH Zürich)
Zink(II)-chlorid	81,1 g/100 g	Gmelin Handbook: Zn: SVol., 261, 857 - 860.
Zink(II)-stearat	unlöslich in Wasser	Römpp Online. Georg Thieme Verlag 2002.
Zink(II)-succinat	3,2 g/100 g (30 °C)	Murugakoothan et al. 2011 (Int. J. ChemTech Res., 3 (3))

