

**Geochemische Aspekte zu Risiken in der Geothermie:
Korrosion und Scaling
- Entwicklung eines Monitoringsystems**

Regensburg S., Schmidt K., Saadat A.

Deutsches GeoForschungsZentrum (GFZ), Internationales Geothermiezentrum, Potsdam, Deutschland

Keywords: Geochemie, Korrosion, Scaling, Monitoring

Zusammenfassung

Die chemischen Eigenschaften geothermischer Tiefenfluide bestimmen maßgeblich den Betrieb von geothermischen Anlagen. So kommt es zur Korrosion der unterschiedlichen eingesetzten Materialien aufgrund der hohen vorliegenden Temperaturen, Redoxreaktionen zwischen Material und Fluid oder durch die oft hohen Chloridgehalte des Fluids. Wechselwirkungen der gelösten Bestandteile (Salze und Gase) mit den Materialien der Anlage und dem Reservoir können außerdem zur Bildung von Scalings (Mineralpräzipitation) führen, die die Rohre oder die Poren im Reservoir verengen oder völlig verschließen, was teure oder irreparable Schäden hervorrufen kann. Scalings sind auch zu erwarten, wenn sich die thermodynamischen Bedingungen im Bohrloch während des Betriebes verändern, da die Löslichkeitsprodukte von Mineralen Temperatur- und Druck -abhängig sind und zudem unterschiedliche Fließraten die Kinetik der Mineralbildung beeinflussen. Um die so entstandenen Schäden im Vorfeld zu erkennen, zu begrenzen oder zu verhindern ist ein detailliertes Prozessverständnis notwendig. Dieses kann u.a. durch ein geeignetes in-situ Fluidmonitoring innerhalb der obertägigen Anlagen erlangt werden. Diese in-situ gemessenen Daten können für eine Simulation der chemischen Prozesse verwendet werden, was schließlich eine Gefahrenabschätzung ermöglicht und die Auswahl geeigneter Materialien unterstützt.

Die Installation eines Monitoringsystems erfolgt derzeit im in-situ Geothermielabor Groß Schönebeck. Diese Anlage im Norddeutschen Becken besteht aus einer Brunnen-Dublette, die in den unteren Rotliegendesandstein (4400 m) reicht. Das geförderte Formationsfluid (ca. 150°C und 50 MPa) besitzt eine hohe Salinität (TDS = 265 g/l) vom Ca-Na-Cl-Typ, und enthält diverse Metalle und Verbindungen in Konzentrationen nahe Übersättigung, die für ein Scaling verantwortlich sein können (insbesondere Ca, Fe, Mn, Pb, Sr, SO₄, Si, Cu). Diese Zusammensetzung ist repräsentativ für viele Geothermiestandorte in Mitteleuropa. Aufgrund der hohen Temperaturen und Chloridgehalte ist das Fluid als höchst aggressiv zu bezeichnen. Das geplante Monitoringsystem zur potentiometrischen online Messung fluidchemo-physikalischer Eigenschaften wird zwischen dem Austritt aus der Produktionsbohrung und dem Eintritt des Fluids in die Injektionsbohrung (nach dem Wärmeaustauscher) installiert. Die gewonnenen Daten werden über die Bildung von Scaling (Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit), eventuell stattfindende Redoxreaktionen (Veränderung des pH- und Redox-Wertes), sowie dem (unerwünschten) Eintritt von Sauerstoff Auskunft geben. Zusätzlich sollen regelmäßig Proben entnommen werden und darin die Fluidzusammensetzung inklusiver gelöster Gase analysiert werden. Eine besondere Herausforderung dabei ist die Auswahl geeigneter Elektroden, da die vorliegenden hohen Temperaturen und Drücke und die hohe Reaktivität der Fluide spezielle Anforderungen an die Sonden stellen.

Auf einer zusätzlich in der Anlage installierten Teststrecke wird außerdem die Korrosion (allgemeine und lokale) unterschiedlicher Materialien durch das geförderte Fluid mittels Korrosionssonden überprüft.

1. Einleitung

Während des Betriebes geothermischer Anlagen kann es zu einer Reihe chemischer Reaktionen zwischen dem Fluid, den Anlagenkomponenten und dem Reservoirstein kommen, die den Betrieb der Anlagen stark beeinträchtigen können.

Das geothermische Fluid ist definiert als eine erwärmte Multiphasensubstanz, die überwiegend aus Gas und Flüssigkeit besteht und in den Poren geologischer Formationen fließt. Als Folge von Druck und Temperaturveränderungen während seiner Förderung, der Energiegewinnung und Reinjektion kommt es zu einer Reihe von chemischen und physikalischen Prozessen (Entgasung, Minerallösung und Mineralfällung) sowie zu Wechselwirkungen mit den umgebenden Materialien (Verrohrung, Gestein). Diese Reaktionen können die Anlage durch Korrosion und Scaling (=Fouling) schädigen sowie durch Verstopfen der Reservoir-Poren die Injektivität vermindern. Daher sollten die Eigenschaften der geothermischen Fluide hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Reaktivität gut charakterisiert sein und beim Design der Anlagen und der darin enthaltenen Komponenten (Produktionspumpe, Rohre, Wärmetauscher, Filter, Injektionspumpe) berücksichtigt werden.

In diesem Beitrag sollen die relevanten chemischen Parameter, die zu Scaling und Korrosion führen, erläutert werden und ein Konzept zum on-line Monitoring vorgestellt werden.

1.1 Zusammensetzung geothermischer Fluide

Die chemische Zusammensetzung geothermischer Fluide wird von der geologischen Beschaffenheit des Fluid-Muttergesteins sowie Wechselwirkungen des Fluids mit dem umgebenden Gestein während der Fluidmigration bestimmt. Während letzterer kommt es zur Trennung und Abscheidung der Komponenten aufgrund mikrobieller Prozesse, Mineralsättigung und -lösung, und Reaktionen mit organischem Material und anderen Mineralen, sowie zur Vermischung mit anderen Fluiden. Daher nimmt mit zunehmendem Alter und Tiefe des Fluid-Muttergesteins die Salinität der Fluide deutlich zu (z.B. durch Reaktionen mit Halit oder durch den Wasserverbrauch bei der Feldspatverwitterung; Kharaka and Hanor, 2004; Frape et al., 2004). Diese Korrelation zwischen der Tiefe und dem Gesamtsalzgehalt ist in Abbildung 1 für Sedimentbecken- und Kristallingesteinsfluide von insgesamt 76 Proben (weltweit) dargestellt (Daten aus Giehse et al., 2002; Frape et al., 2004; Wolfgramm et al., 2007; Hanor et al., 2004). Generell werden Fluide nach ihrer Herkunft typisiert. Man unterscheidet Sedimentbecken- (Frape et al., 2004), Kristallingestein - (Hanor, 1994; Kharaka and Hanor, 2004) und junge vulkanische Gestein (wie z.B. in Island; Carvalho et al., 2006 oder in Neuseeland; Reyes et al., 2003). Letzere weisen zwar eine geringe Salinität und einen hohen geothermischen Gradienten auf, kommen aber nicht sehr häufig vor und sind daher für die meisten Standorte an denen die geothermische Energiegewinnung zukünftig angestrebt wird, nicht repräsentativ. Geringe Salinitäten wurden aber auch in Evaporit-freien Regionen wie im Malm Kalkstein des Süddeutschen Molassenbeckens (z.B. Unterhaching in 3000-3200 m Tiefe) gefunden (Gesamtsalzgehalt (TDS): 0.6-1 g/L), in denen Karbonate von unverfestigten Sedimenten bedeckt sind (Wolfgramm et al., 2007). Die am häufigsten vorkommenden geothermischen Fluide werden jedoch als Brines (Sole) bezeichnet und sind wegen ihrer hohen Salzgehalte relativ korrosiv.

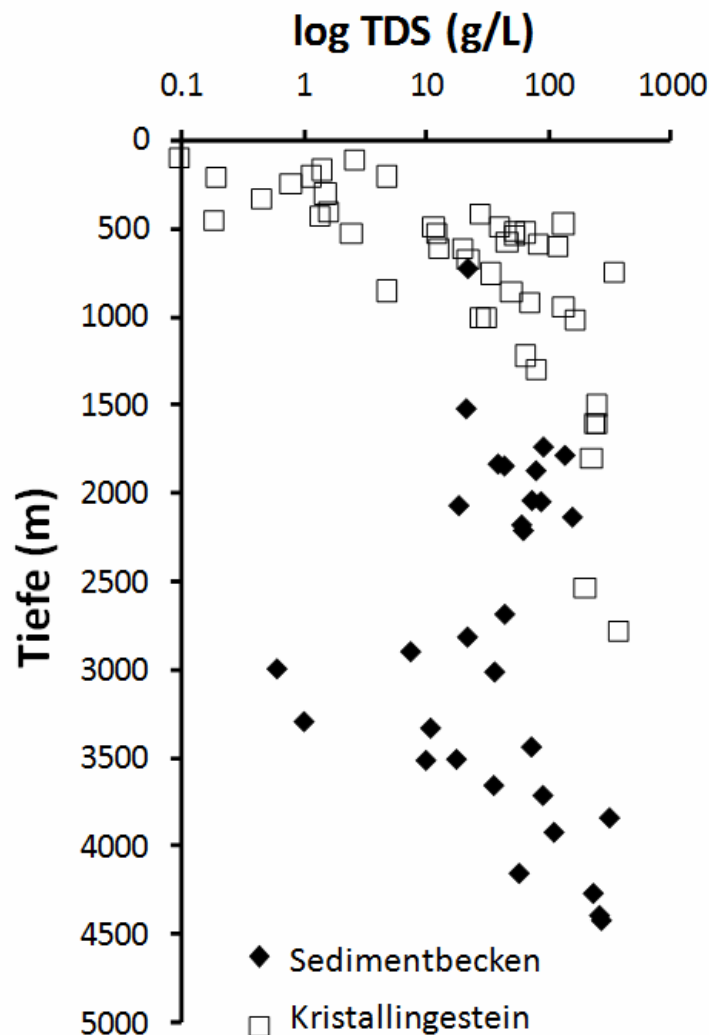


Abbildung 1. Tiefenverteilung von gelösten Salzen (TDS) von Sedimentbeckenfluiden (schwarze Rauten; Hanor et al., 2004; Giehse et al., 2002; Wolfgramm et al., 2007) und Kristallingesteinen (weisse Quadrate; Frapé et al., 2004).

1.2 Korrosion und Scaling

Zwei enorme Risiken für den Betrieb geothermischer Anlagen sind die Korrosion der verwendeten Materialien und die Verstopfung der Rohre bzw. des Reservoirs durch Mineralfällung (Scaling).

Für die Korrosion von Metallen und Legierungen sind im wesentlichen zwei Prozesse verantwortlich: Elektrochemische Korrosion und Oxidation (Cornell und Schwertmann, 1996). Die Oxidation von Eisen kann z.B. durch die anodische Reaktion: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ erfolgen. Hierbei wird das elementare Eisen (z.B. im Stahl) zum gelösten Eisen (Fe(II)) oxidiert. Diese Reaktion erfordert eine kathodische Gegenreaktion wie sie z.B. durch die Reduktion von Sauerstoff ($\text{H}^+ + \frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) oder Wasserstoff ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$) ermöglicht wird. Eine Vielzahl von Eigenschaften (im folgendem dargestellt) der geothermischen Fluide kann entsprechende Redoxreaktionen initiieren und beeinflussen.

pH Wert (H^+ Konzentration) Der pH Wert einer wässrigen Lösung beschreibt den Transfer von Hydrogenionen zwischen zwei chemischen Spezies. Bei niedrigem pH Wert (hoher H^+ Konzentration) liegen die meisten Metalle gelöst vor. Eine hohe Anzahl von Protonen (H^+ Ionen) ist reagiert ausserdem sehr reaktiv und bewirkt die Auflösung z.B. von Hydroxidkomponenten. Eine pH-Wert Abnahme kann z.B. durch CO_2 Entgasung oder Fällung bestimmter Minerale erfolgen.

Sauerstoff (O_2) Sollte O_2 in Kontakt mit dem Fluid kommen, würde er rasch reagieren und die reduzierten Spezies im Fluid wie z.B. Fe(II) or Mn(II) oxidieren, die dann als Fe(III)- oder Mn(IV) Oxid/Hydroxid ausfallen würden. Auch die Anlagenmaterialien könnten mit O_2 reagieren und somit korrodieren.

Redoxpotential (Eh-Wert) Dieses stellt die Tendenz einer Lösung dar Elektronen abzugeben oder aufzunehmen. Somit bestimmt (gemeinsam mit dem pH-) der Eh-Wert einer Lösung die Spezierung ihrer Komponenten (z.B. ob Eisen gelöst als Fe(II) oder als Fe(III)-Oxid) vorliegt). Eine Veränderung des Redoxpotentials kann durch Mineralausfällungen, Pumpen oder Entgasen erfolgen.

Hoch konzentrierte Salzgehalte (z.B. Chlorid) Bei hohen Salzgehalten kann die Fähigkeit einer Legierung einen Passivierungsfilm (dünne, harte, widerstandfähige Schicht aus Oxiden oder Nitriden, die Korrosion verhindern) zu bilden eingeschränkt werden. D.h. der Oxid-Film würde an einigen kritischen Stellen abgebaut werden und an dieser Stelle können lokal starke Korrosionserscheinungen auftreten.

Sulfide Manche Legierungen (insbesondere Stähle) reagieren mit Schwefelwasserstoff (H_2S) unter der Bildung von Metallsulfiden und elementarem Wasserstoff. Letzterer kann in die Metalmatrix diffundieren und das Material weiter schädigen (siehe pH Effekte). Diese Korrosionsform wird als sulfide stress cracking (SSC) bezeichnet und kann in Anwesenheit Sulfat-reduzierender Bakterien noch verstärkt werden.

Scaling

Als Scaling bezeichnet man die Bildung einer Festphase aus einer Lösung als Folge von Redoxreaktionen oder Übersättigung von einem bestimmten Salz. Die Sättigung wiederum hängt nicht nur von den chemischen Komponenten, bzw. ihrer Konzentrationen sondern auch vom pH- und Eh-Wert, der Temperatur und dem Druck der Lösung ab. Häufig ist die Kinetik der Präzipitation aber sehr langsam, so dass selbst in gesättigten Lösungen keine Feststoffbildung zu beobachten ist. Eine Beschleunigung kann in Anwesenheit von Katalysatoren (z.B. Partikeloberflächen oder Mikroorganismen) erwartet werden.

Scales, die sich direkt auf der Verrohrung geothermischer Anlagen abscheiden, können verheerende Effekte auf den Anlagenbetrieb haben, da sie den Thermalwasserdurchfluss vermindern oder verhindern können. Ein anderer Effekt ist die Bildung von kolloidalen Partikeln die im Wasser suspendiert vorliegen und über weite Strecken transportiert werden können, sich dann aber in bestimmten Bereichen in der Anlage oder sogar erst im Reservoir akkumulieren.

Die Art des Scalings hängt von der Zusammensetzung des Fluids ab: In karbonatischen Lösungen stellen $CaCO_3$ (Kalzit, Aragonit) und $FeCO_3$ (Siderit), in Sulfat-reichen Lösungen Gips ($CaSO_4$) und Barit ($BaSO_4$) und in Silizium-reichen Fluiden (amorphe) Silica Scales die Hauptprobleme dar.

Ein besonderes Problem stellen auch Sulphid-haltige Wässer dar, da Sulphide mit allen möglichen Schwermetallen reagieren und schwerlösliche Präzipitate bilden (z.B. Galenit (PbS), Sphalerit (ZnS)).

Auch der Eintrag von Sauerstoff (O_2) führt zur Bildung von Scales. Beispielsweise würde die Reaktion von Sauerstoff mit Eisenionen auch über einen sehr grossen pH-Bereich zur Bildung von Eisenoxiden führen.

Veränderungen der Druck- und Temperaturbedingungen verschieben das chemische Gleichgewicht und bewirken somit ebenfalls Scaling. Veränderungen der p-, T Bedingungen können ausserdem zur Entgasung von CO_2 (häufig im Fluid enthalten) führen, was zu einen Anstieg des pH Wertes und somit wiederum die Ausfällung bestimmter Minerale (insbesondere Hydroxide) bewirkt.

2. Geochemisches Monitoring

Durch die genaue Kenntnis bestimmter Fluidparameter, die an repräsentativen Punkten innerhalb der geothermischen Anlagen gemessen wurden, sowie deren Veränderung über die Zeit kann man chemische Prozesse abschätzen und gegebenenfalls Massnahmen zur Verhinderung von Korrosion und Scaling ergreifen.

Die gemessenen Daten können ausserdem für eine geochemische Modellierung verwendet werden. Eine erfolgreiche Modellierung der stattfindenden chemischen Prozesse kann wiederum Auskunft über Korrosion und Scaling geben und so eine diesbezügliche Risikoabschätzung ermöglichen.

Ein geeignetes Monitoringprogramm ist Standort-spezifisch und wird im folgenden anhand des Beispiels der geplanten Geothermieanlage in Groß Schönebeck erläutert.

2.1 Monitoring am Geothermiestandort Groß Schönebeck

Die Installation eines Monitoringsystems erfolgt derzeit im in-situ Geothermielabor Groß Schönebeck durch das Deutsche Geoforschungszentrum Potsdam. Diese Anlage im Norddeutschen Becken besteht aus einer Brunnen-Dublette, die in den unteren Rotliegendesandstein (4400 m) reicht. Das zu fördernde Formationsfluid (ca. 150°C und 50 MPa) besitzt eine hohe Salinität (TDS = 265 g/l) vom Ca-Na-Cl-Typ, und enthält diverse Metalle und Verbindungen in Konzentrationen nahe Übersättigung, die für ein Scaling verantwortlich sein können (siehe Abbildung 2).

Der Gasanteil ist relativ hoch (50 %) und setzt sich überwiegend aus Stickstoff (~ 80 %) und Methan (~15 %) zusammen. In Spuren finden sich außerdem H_2 , He und CO_2 . Diese Zusammensetzung ist repräsentativ für viele Geothermiestandorte in Mitteleuropa. Aufgrund der hohen Temperaturen und Chloridgehalte ist das Fluid als relativ aggressiv zu bezeichnen.

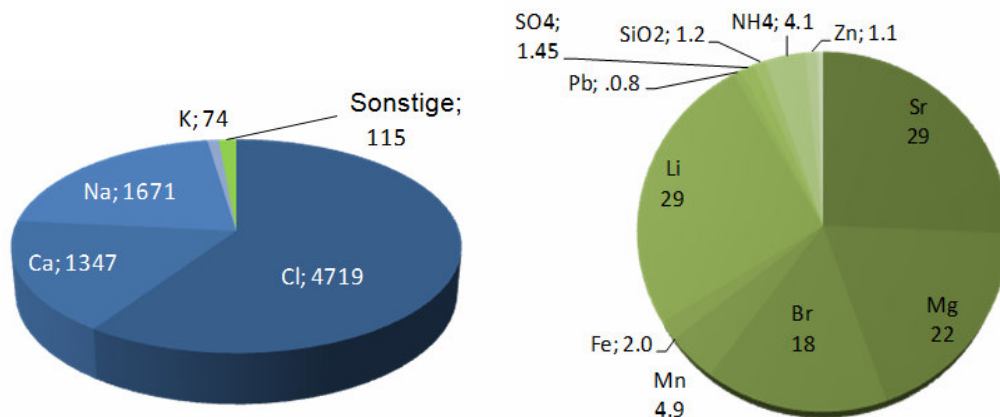


Abbildung 2. Mittlere chemische Zusammensetzung (in mM) des Groß Schönebeck Fluids
 Links: Hauptkomponenten
 Rechts: Nebenkomponenten (Sonstige)

Das geplante Monitoringsystem zur potentiometrischen online Messung physikochemischer Eigenschaften des Fluids wird zwischen dem Austritt aus der Produktionsbohrung und dem Eintritt des Fluids in die Injektionsbohrung (nach dem Wärmeaustauscher) installiert. Die gewonnenen Daten werden über die Bildung von Scaling durch Übersättigung (z.B. durch Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit), eventuell stattfindende Redoxreaktionen (Veränderung des pH- und Redox-Wertes), sowie dem (unerwünschten) Eintritt von Sauerstoff Auskunft geben. Zusätzlich sollen regelmäßig Proben entnommen werden und darin die Fluidzusammensetzung inklusiver gelöster Gase analysiert werden. Eine besondere Herausforderung dabei ist die Auswahl geeigneter Elektroden, da die vorliegenden hohen Temperaturen und Drücke und die hohe Reaktivität der Fluide spezielle Anforderungen an die Sonden stellen.

Auf einer zusätzlich in der Anlage installierten Teststrecke wird außerdem die Korrosion (allgemeine und lokale) unterschiedlicher Materialien durch das geförderte Fluid mittels Korrosionssonden überprüft.

2.2 Druck- und Temperaturbedingungen

Da Druck- und insbesondere Temperaturveränderungen stark die Löslichkeit von Mineralen beeinflussen werden diese beiden Parameter an mehreren Stellen in der geothermischen Anlage gemessen und online aufgezeichnet. Im Reservoir von Groß Schönebeck liegt die Temperatur etwa bei 150 °C und der Druck bei 500 bar. Langfristig ist geplant durch Wärmetausch das Fluid letztlich bei 70-80 °C wieder ins Reservoir zu injizieren. D.h. in der Anlage wird es zu einem Temperaturabfall von 70 bis 80 °C kommen. Der Druck hingegen sollte in der Anlage auf ca. 15 bar konstant gehalten werden, damit das CO₂ in Lösung verbleibt. Diese Bedingungen gemeinsam mit der hohen Ionenstärke stellen enorme Herausforderungen an die zu installierenden Sonden dar.

2.3 Monitoring von pH- und Redoxwert

Wie bereits erwähnt geben pH- und Redoxwert, bei bekannten p-,T Bedingungen Auskunft über die dominanten Spezies in der eine Komponente (z.B ein Metall) in Lösung vorliegt. Diese Information ist sehr wichtig um abzuschätzen, ob diese Komponente (von bestimmter Konzentration) in Lösung verbleibt, oder mineralisch ausfällt.

Im Allgemeinen nimmt der pH Wert mit zunehmendem Chloridgehalt und zunehmender Tiefe im Reservoir zu. pH Wert Messungen von Tiefenfluiden werden meist an der Erdoberfläche (und nicht

unter in-situ Bedingungen im Bohrloch) durchgeführt. Durch Veränderungen der p-,T Bedingungen und Entgasung kommt es dabei allerdings zu einer Verschiebung des pH-Wertes um 1-2 Einheiten nach oben (Kharaka et al., 1985). Leider gibt es bisher noch kaum Möglichkeiten den pH-Wert in-situ (d.h. im Bohrloch) zu bestimmen. In den obertägigen Anlage ist die potentiometrische pH- und Eh-Wert on-line Messung jedoch meist auch bei relativ hohen Temperaturen möglich. Glas pH-Elektroden messen oft bis zu etwa 120°C stabil. Fes tstoffelektroden hingegen funktionieren meist ab 150°C. D.h. die geeignete Auswahl von Elektroden ist hier besonders wichtig und nur wenig kommerzielle Anbieter kommen in Frage.

Zusammen mit dem pH-Wert bestimmt der Redoxwert massgeblich die Spezierung der chemischen Komponenten. Die Messung gibt Hinweise ob eine Lösung eher reduzierend oder oxidierend ist. Eine Veränderung des Redoxzustandes weist auf stattgefundene Redoxreaktionen hin. Die meisten geothermischen Fluide sind, wie z.B. auch das Gross Schönebeck Fluid, leicht reduzierend. D.h. manche Komponenten, wie z.B. das Eisen liegen reduziert (als gelöstes Fe(II)), und andere, wie der Schwefel, kommen überwiegend in ihrem oxidiertem Zustand vor (als S(VI), gelöstes Sulfat). In diesem Fall würde eine Verschiebung zu negativeren Werten eine Reduktion des Sulfats und somit Ausfällung von Sulfid (z.B als FeS) bewirken und eine Erhöhung würde zur Oxidation des Fe(II) zu Fe(III) führen, das dann sofort als Eisenhydroxid (z.B FeOOH) ausfallen würde.

2.4 Monitoring des Sauerstoffgehaltes

Der Eintritt von Sauerstoff in eine geothermische Anlage (bzw. der Kontakt von Sauerstoff mit dem Fluid) ist in jedem Falle zu vermeiden, da gelöste, reduzierte Metalle sofort als Oxide ausfallen würden. Das permanente Monitoring von Sauerstoff dient daher lediglich zur Kontrolle, dass das Fluid Sauerstoff-frei ist. Ein bis zwei Messtellen, am Anfang und Ende der Anlage, sollten ausreichend sein. Wichtig ist, dass die Nachweisgrenze der Elektroden für Sauerstoff ausreichend niedrig ist, damit auch Spurenanteile erkannt werden (< 0.1 ppm). Es gibt bisher (nach unserem Wissen) noch keine kommerziell erwerblichen, potentiometrischen Sauerstoffsonden, die bei Temperaturen > 80 °C permanent in einer hochsalinaren Flüssigkeit installiert werden können. Daher muss die Elektrode in einen gesonderten Bypass eingebaut werden, der eine entsprechende Kühlung (auf 50-80 °C) ermöglicht.

2.5 Monitoring der elektrischen Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermöglicht Aussagen über den Gesamtsalzgehalt und damit auch der Dichte des Fluids. Eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit deutet auf Mineralausfällungen hin. Da aber bei den in Groß Schönebeck erwarteten hohen Salzgehalten selbst bei starkem Scaling nur mit einer geringen Veränderung der Leitfähigkeit gerechnet wird, ist hier die Installation einer Sonde ausreichend. Bei niedrigeren Leitfähigkeiten empfiehlt es sich vor und nach dem Wärmetauscher Sonden anzubringen, so dass eventuell stattfindendes Scaling (wird besonders im Bereich des Wärmetauscher erwartet) online quantifiziert werden kann.

2.6 Filtrat- und Filtrerrückstandsanalyse

Trotz eines permanent installierten, potentiometrischen Monitoringsystems, das online jegliche chemische Veränderungen erfasst, ist es wichtig, regelmässig oder bei Bedarf Fluid und Filterproben zu entnehmen und diese hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, sowie der gelösten Gase und der kristallinen Bestandteile zu untersuchen. Die wichtigsten Bestandteile und ihre Signifikanz werden im folgenden erläutert:

A) Kationen

Natrium und Kalzium stellen i.A. die am höchsten konzentrierten Kationen in geothermischen Fluiden dar. Von grösserer Bedeutung sind allerdings Eisen und Mangan, da sie nicht nur ubiquitär und in relative hohen Konzentrationen (meist mehrere hundert mg/L) auftreten, sondern auch redoxaktiv sind (d.h. sie kommen in mehreren Redoxzuständen vor) und bilden schwer lösliche Scalings mit Sauerstoff (O₂), Karbonat (CO₃²⁻, HCO₃⁻), oder Sulphid (S²⁻). Schwermetalle wie Blei, Zink, Kupfer oder Quecksilber kommen normalerweise nur in Spuren vor (< 1 mg/l), sind aber sehr reaktiv und würden rasch als schwerlösliche Minerale ausfallen (z.B. als Sulphid). Sollten sie in höheren Konzentrationen vorkommen liegen sie vermutlich als wässriger Komplex – in Verbindung mit Chloriden oder organischen Material vor. Häufig stellen Barium oder Strontium ein grosses Problem dar, weil diese Kationen in Anwesenheit von Sulfat als schwerlösliches BaSO₄ (Barit) oder SrSO₄ (Coelestin) ausfallen würden. Im Fall von Groß Schönebeck müssen insbesondere die Gehalte an Blei, Strontium, Eisen und Mangan beobachtet werden (siehe Abbildung 2).

B) Anionen

Chlorid (Cl⁻) ist das am höchsten konzentrierte Anion in den meisten geothermischen Fluiden (so auch in Groß Schönebeck), da es häufig in Salzen und Mineralen vorkommt und eine hohe Löslichkeit besitzt. Aufgrund seiner korrosiven Eigenschaften benötigt es, bereits vor der Inbetriebnahme der geothermischen Anlage, besondere Aufmerksamkeit bei der Materialauswahl der Anlagenkomponenten. Schwefel kommt, wie bereits erwähnt, meist als Sulfat (Redoxstufe +6) und in Konzentrationen von bis zu 1000 mg/L vor (Kontrolle durch Anhydritlöslichkeit). Karbonat und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen liegen meist etwas niedriger (ein paar hundert mg/L in Lösungen mit Salinitäten > 30 g/L, da die Zunahme von H⁺ mit zunehmender Salinität des Fluids das Gleichgewicht [HCO₃⁻ + H⁺ = H₂CO₃] in Richtung der Kohlensäure verschiebt. Sulfat und Karbonat stellen ein Problem dar, wenn die Lösungen mit Sulfat- und Karbonatmineralen übersättigt wird, weil dann z.B. CaSO₄, (Gips), BaSO₄ (Barit), FeCO₃ (Siderit), MnCO₃ (Rhodochrosit), oder CaCO₃ (Kalzit oder Aragonit) ausfallen.

B) Organische Bestandteile

Die in geothermischen Fluiden häufig gefundenen organische Säuren entstehen durch thermische Veränderungen von Kerogen (= chemisch umgewandelte natürliche Substanzen wie z.B. Pflanzenreste) im Muttergestein. Meistens handelt es sich dabei um Mono- und Dikarboxylsäuren wie z.B. Azetat, Propionat, Malonat, Oxalat etc. (Kharaka et al., 1985; 2000) und um Phenole (Lundegard and Kharaka, 1994). Ihre Konzentrationen liegen meist im Bereich von wenigen bis ein paar Tausend mg/L. Organische Bestandteile spielen für viele chemische Reaktionen eine wichtige Rolle, da sie als Protonendonator für pH-Wert abhängige Reaktionen agieren können (insbesondere für mikrobiell induzierte Reaktionen). Ferner wirken sie als pH-, Eh- Puffer und als Komplexbildner für viele Metalle (insbesondere Schermetalle), die so in Lösung gehalten werden. Die gemessenen Werte repräsentieren häufig Minimalwerte, da viele organische Komponenten durch Bakterien oder thermale Dekarboxilierung degradiert werden, was zu einem Anstieg des gelösten CO₂ führt. Über die organischen Bestandteile in Gross Schönebeck gibt es derzeit noch wenig Information..

D) Gelöste Kieselsäure

Die Konzentration von gelöstem SiO₂ wird durch die Löslichkeit von Quarz kontrolliert und liegt meist zwischen 10 und 200 mg/L in Formationsfluiden (wie z.B. auch in Gross Schönebeck (80

mg/L)). Aufgrund langsamer Fällungskinetik von Quarz sind viele Fluide nicht im Gleichgewicht mit Quarz und stark übersättigt (Land und Macpherson, 1992). Quarz Gleichgewicht wird meist bei Temperaturen oberhalb 70 bis 120°C erreicht (Bjorlykke et al., 1995; Bazin et al., 1997). SiO₂ Präzipitation ist ziemlich unerwünscht in den Anlagen, da es kaum ausser mit HF wieder entfernt werden kann.

E) Gelöste Gase

Fluide enthalten unterschiedliche Arten und Anteile gelöster Gase (0.05-1 Liter Gas pro Liter Fluid), die nicht nur von Reservoir zu Reservoir, sondern auch innerhalb desselben Reservoirs in unterschiedlichen Brunnen stark variiert. Sie bestehen meist aus einer Mischung von Stickstoff (N₂) und Kohlendioxid (CO₂), gelegentlich kommen aber auch Schwefelwasserstoff (H₂S), Methan (CH₄) und Helium (He) vor. Von besonderem Interesse für das Anlagendesign ist der Gehalt nicht-kondensierbarer Gase (NCG) wie CO₂ und N₂, die nicht durch Kühlung kondensieren und daher nicht ohne weiteres zurück ins Reservoir injiziert werden können. In Abhängigkeit der lokalen Fließbedingungen würden die NCG in den Installationen des geothermischen Kreislaufes akkumulieren (z.B. im Wärmetauscher, oder Injektionsbohrung). Daher sollten, zur Vermeidung von Reaktionen der Gase mit den Anlagenmaterialien, die Gase entfernt werden (z.B. über einen Gasabscheider). Von besonderer Bedeutung ist das Hydrogensulphid (H₂S), da Sulphid mit Metallen reagieren kann was zum Scaling von Sulphiden und Korrosion durch freie Protonen (H⁺) führt. Weitere Gase die berücksichtigt werden sollten sind die Treibhausgase CO₂ und CH₄ und Massnahmen sollten ergriffen werden, dass sie nicht in die Atmosphäre gelangen.

2.7 Korrosionsmonitoring

Neben dem Monitoring herkömmlicher Fluid-chemophysikalischer Eigenschaften empfiehlt es sich in geothermischen Anlagen außerdem die Korrosionsbedingten Materialveränderungen zu überwachen. Dies ist z.B. durch Ultraschall-Wanddickenmessung in der Verrohrung möglich. Ein permanentes Monitoring kann durch Installation von Korrosionssonden erfolgen. Hier werden meist drei Sonden (Arbeitselektrode, Gegenelektrode, Bezugselektrode), von gleichen Materialtyp, wie die zu untersuchende Anlagenkomponente an unterschiedliche Lokalitäten der Anlage (optimal bei jeder Veränderung von Material oder Volumenstrom) installiert so dass Kontakt zum Fluid besteht. Durch eine Kombination elektrochemischer Messverfahren (Widerstandsmessungen, elektrochemisches Rauschen) können diese korrosionsbedingte elektrochemische Prozesse online Messen und direkt auswerten. Das Endergebnis ist die Darstellung der Abtragsrate für allgemeine (Flächen-) Korrosion und (eingeschränkt auch) für Lochkorrosion.

Quellenangaben

Bjorlykke, K., Aagaard, P., Egeberg, P.K., Simmons, S.P. (1995). Geochemical constraints from formation water analyses from the North Sea and the Gulf Coast basins on quartz, feldspar, and illite precipitation in reservoir rocks. *Geol. Soc. Spec. Pub.* 86, 33-50.

Carvalho, M.R., Fojaz, V.H., Almolda, C. (2006). Chemical composition of deep hydrothermal fluids in the Ribeira Grande geothermal field (Sao Miguel, Azores). *JOURNAL OF VOLCANOLOGY AND GEOTHERMAL RESEARCH* 156 (1-2), 116-134.

Cornell, R. M. and U. Schwertmann (1996). The iron oxides R.M. Cornell, U. Schwertmann. New York, Vch.

Frape, S.K., Blyth, A., Blomkvist, R., McNutt, R.H., Gascoyne, M. (2004) Deep Fluids in the Continents: II. Crystalline Rocks. In Drever, J.I., Holland, H.D., Turekian, K.K. (eds.): Treatise on geochemistry vol 5 Surface and Groundwater, Weathering, and soils, 541-580. Giese, L.B., Seibt, A., Wiersberg, T., Pekdeger, A. (2002) Geochemistry of the Formation fluid. GFZ Scientific Technical Report STR02/14, 145-169.

Hanor J. S. (1994) Origin of saline fluids in sedimentary basins. In Parnell, J. (ed.) 1994, Geofluids: Origin, Migration and evolution of Fluids in Sedimentary Basins, Geological Society Special Publication No 78, 151-174.

Kharaka, Y.K., Hanor, J.S. (2004) Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins. In Drever, J.I., Holland, H.D., Turekian, K.K. (eds.): Treatise on geochemistry vol 5 Surface and Groundwater, Weathering, and soils, 499-540.

Kharaka Y.K., Hull, R.W., Carothers, W.W. (1985) Water rock interactions in sedimentary basins. In: Gautiers, D.L., Kharaka Y.K, Surdam, R.C. (eds.) relationship of organic matter and mineral diagenesis: Society of Economic Geologists: American Journal of Science 288, 19-98.

Kharaka Y.K.,Lundegard, P.D., Giordano, T.H. (2000). Distribution and origin of organic ligands in subsurface waters from sedimentary basins. Rev. Econ. Geol. 9, 119-132

Land, L.S., MacPherson, G.L. (1992) Geothermometry from brine analysis – lessons from the Gulf-Coast, USA. Applied Geochemistry 7(4), 333-340.

Lundegard, P.D., Kharaka, Y.K. (1994) Distribution of organic acid in subsurface waters. In: Organic acids in geological Processes Pittman, E.D., Lewan, M.D. (eds.) Springer, Berlin, pp40-69.

Reyes, A.G., Trompeter ,W.J., Britten, K., Searle, J. (2003) Mineral deposits in the Rotokawa geothermal pipelines, New Zealand. JOURNAL OF VOLCANOLOGY AND GEOTHERMAL RESEARCH 119 (1-4), 215-239.

Wolfgramm, M., Bartels, J., Hoffmann, F., Kittl, g., Lenz, G., Seibt, p., Schulz, R., Thomas, Rr., Unger, H.J. (2007) Unterhaching geothermal well doublet: structural and hydrodynamic reservoir characteristic; Bavaria (Germany). Proceedings European Geothermal Congress 2007; Unterhaching, Germany, 30 May-1 June 2007, 1-6.

Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Telegrafenberg, D-14473 Potsdam
regens@gfz-potsdam.de