

Langfristige Betriebsführung und Monitoring geothermischer Anlagen in Deutschland

¹Markus Wolfgramm, ¹Kerstin Rauppach, ²Andrea Seibt

¹Geothermie Neubrandenburg GmbH, ²BWG Geochemische Beratung GbR

Keywords: Betriebsführung, Geothermie, Geochemie

Zusammenfassung

In einem von 2004 – 2008 durchgeführten Verbundprojekt (gefördert durch das BMU, FKZ: 0329937B) wurden in Kooperation mit den Projektpartnern (Erdwärme Neustadt-Glewe GmbH, BGR Hannover/Berlin, VKTA Rossendorf e.V. und der BWG GbR) von der Geothermie Neubrandenburg GmbH überregionale Untersuchungen und Betrachtungen zum Scaling- und Korrosionspotenzial in geothermischen Anlagen durchgeführt. Diese hatten zum Ziel, durch Prognose und daraus abgeleiteten Abwehrmaßnahmen einen langfristigen Betrieb sicher zu stellen.

Ein Schwerpunkt der Arbeiten lag auf der Ursachenermittlung der Feststoffbildungen von elementarem Blei, bleihaltigen festen Phasen sowie Baryto-Cölestinen, wie sie in der Geothermieanlage in Neustadt-Glewe beobachtet wurden. Hierzu wurden neben der geochemischen Charakterisierung des Fluids bei unterschiedlichen Betriebszuständen Feststoffuntersuchungen von Ablagerungen im Thermalwasserkreislauf und im installierten Bypasssystem durchgeführt. Scaling als Resultat von Korrosionsvorgängen tritt besonders dort auf, wo galvanische Makroelemente vorliegen. Dieses Phänomen kommt besonders bei Materialübergängen vor. Aber auch raue Oberflächen sind für Ablagerungen prädestiniert. Als Ursache der Bildung der bleihaltigen Feststoffe sind vor allem elektrochemische Prozesse relevant, während die Erdalkalisulfatausfällungen auf eine Übersättigung der geothermalen Fluide durch Abkühlung der Wässer zurückzuführen sind.

Deutschlandweite Recherchen zu geothermalen Tiefenwässern, Feststoffbildungen und der mineralogisch-geochemischen Zusammensetzung der Tiefenwässer haben gezeigt, dass Blei- und Barytscales vor allem im Norddeutschen Becken und im Oberrheingraben ab Tiefenlagen >2000 m in Betracht gezogen werden müssen. Im Oberrheingraben sorgen hohe CO₂-Konzentrationen zusätzlich für massive Karbonatausfällungen, wenn keine ausreichende Druckhaltung im System gegeben ist. Im Molassebecken können die nachgewiesenen H₂S-Konzentrationen Korrosion verursachen. Allen diesen Prozessen kann sowohl durch die Betriebsführung als auch durch die Materialauswahl begegnet werden. Führen diese Maßnahmen nicht zum Erfolg, ist die Zugabe von Inhibitoren zu erwägen.

1. Einführung

1.1 Problemstellung

Im Jahre 2004 startete ein Forschungsprojekt, was die „Untersuchung spezifischer geochemisch-betriebstechnischer Prozesse in der Geothermieanlage Neustadt-Glewe – Aspekte der langfristigen Betriebssicherheit und der zukünftigen Technologie geothermischer Anlagen in Deutschland – Technisches Begleitprogramm“ zur Aufgabe hatte. Im Mittelpunkt der Forschung standen geochemisch-betriebstechnische Prozesse, die zur Entstehung von Schwermetallrückständen im Thermalwasserkreislauf führen. Des Weiteren wurden die Auswirkungen des infolge der Stromgewinnung veränderten Betriebsregimes auf den Thermalwasserkreislauf (permanent höherer Volumenstrom und höhere Drücke) untersucht. Aufgabenschwerpunkte waren (1) Zusammenstellung und Auswertung von Analysendaten, Erfassung der Art, Menge und Lokalisation von Scalings (2) Literaturrecherche zur Ausfällung von Schwermetallverbindungen aus Formationswässern und

zu möglichen elektrochemischen Prozessen in Förder- und anderen Bergbauanlagen, (3) Bewertung der Daten hinsichtlich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wässer und der Zusammensetzung des Speichergesteins sowie, wenn bekannt, der verwendeten Werkstoffe und Überzüge, (4) Ableitung regionaler Trends hinsichtlich einer Schwermetallführung anhand der geologischen Situation, (5) Ableitung von Kriterien zur Standortauswahl von Geothermieprojekten hinsichtlich der beschriebenen Schwermetallausfällungen. Daraus ergaben sich Schlussfolgerungen für den Langzeitbetrieb der Anlage mit Hinweisen für die dazu notwendigen technischen Umsetzungen. Die Bearbeitung der aufgeführten Schwerpunkte erfolgte in enger Kooperation der am Projekt beteiligten Firmen und Institutionen (Erdwärme Neustadt-Glewe GmbH, BGR Hannover, Geothermie Neubrandenburg GmbH (GTN), VKTA Rossendorf e.V., BWG GbR). Darüber hinaus (Forschungsprojekte „Planungswerkzeuge“ (FKZ: 0329951E) und „AquiScreen“ (FKZ: 0327634)) wurden die mineralogisch-geochemischen Zusammensetzungen der Aquifergesteine (vgl. auch Wolfgramm et al., dieser Band) und -wässer (Wolfgramm & Seibt 2008) deutschlandweit erfasst und anhand weiterer Untersuchungen ergänzt (s. Abb. 1).

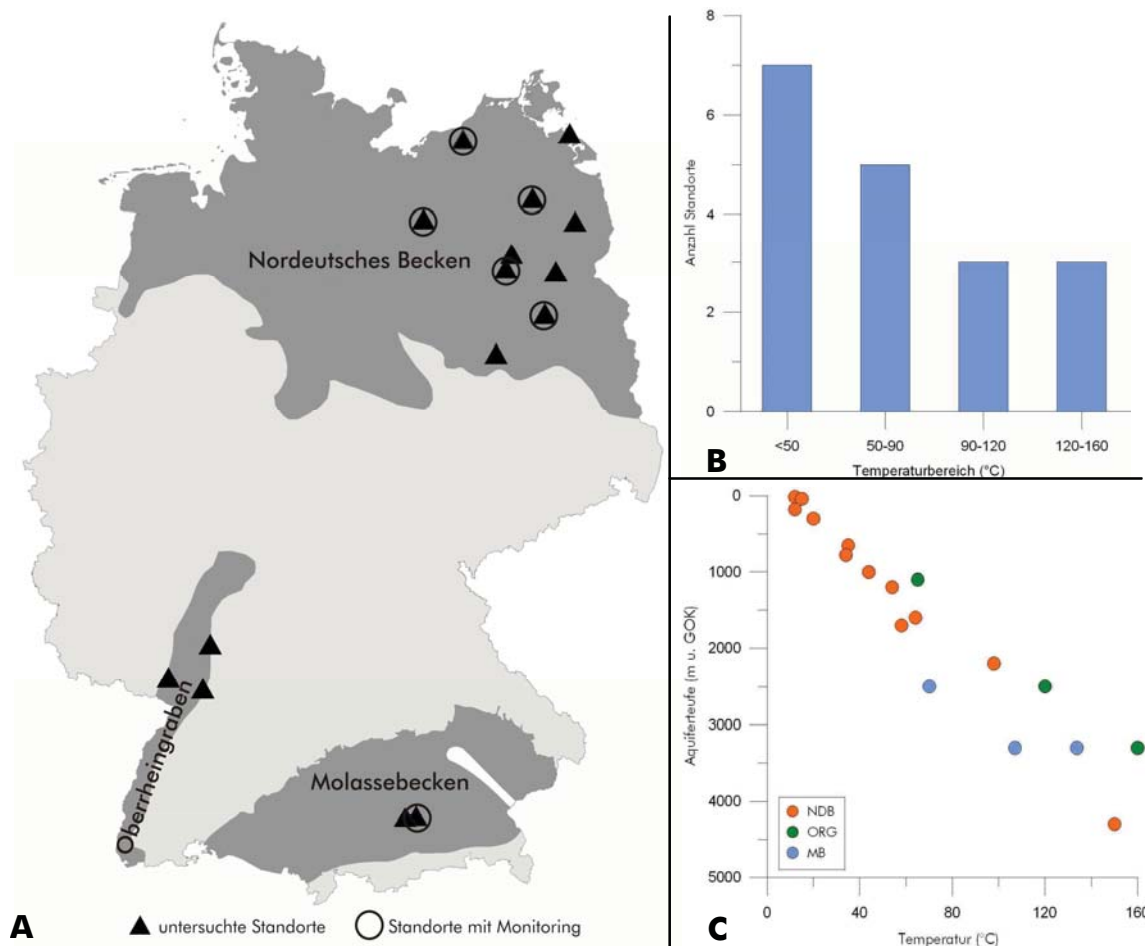


Abb. 1: Untersuchungsstandorte in Deutschland, A - Standorte mit Analysen von Feststoffen und Fluiden sowie Standorte, welche durch ein Monitoring begleitet werden, B - Histogramm zum Temperaturbereich der untersuchten Standorte, C - Temperatur vs. Tiefe der Untersuchungsstandorte

1.1 Geothermieregionen in Deutschland

Die Hauptgeothermieregionen in Deutschland (Abb. 1) sind das Norddeutsche Becken (NDB), der Oberrheingraben (ORG) und das Molassebecken (MB). Tiefengeothermische Projekte werden dabei vorwiegend in folgenden Schichtenfolgen realisiert:

- NDB: Sandsteine des (1) Rotliegend, (2) des Mittleren Buntsandsteins, (3) des **Rhät-Lias**, (4) des Doggers/Aalens und (5) der Unterkreide.
- ORG: (1) Sandsteine des **Rotliegendes und Buntsandsteins** zusammen mit den **Graniten** des Grundgebirges, (2) Kalksteine des Oberen Muschelkalks, (3) Kalksteine des Hauptrogensteins, (4) tertiäre Sandsteine, z. B. Pechelbronner Schichten, Hydrobienschichten etc.
- MB: Karbonate des **Malms**.

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf die genannten Bereiche und Gesteine, hauptsächlich aber auf die Geothermieanlage Neustadt-Glewe.

1.2 Betriebsführung geothermischer Anlagen und Ursachen von Scaling und Korrosion

Hinsichtlich der Betriebsführung einer geothermischen Anlage kann eine generelle Unterscheidung in drei Typen erfolgen:

1. Geothermieanlage im Dublettenbetrieb,
2. Wärmespeicher im Dublettenbetrieb und
3. Balneologische Bohrung.

Im normalen Dublettenbetrieb wird Thermalwasser mit der Temperatur T_E und der Rate Q gefördert und nach Abkühlung und der Temperatur T_A reinjiziert. Bei Wärmespeicheranlagen wird das Wasser im Sommerbetrieb von der „kalten Seite“ gefördert, obertägig erwärmt und auf der „warmen Seite“ deponiert. Im Winterbetrieb erfolgt die Förderung in umgekehrter Richtung. Für beide Betriebsformen sind als Förderrate im NDB ca. $100 \text{ m}^3/\text{h}$, im ORG $100 - 200 \text{ m}^3/\text{h}$ und im MB von $100 - 300 \text{ m}^3/\text{h}$ typisch. Die Temperaturen der Geothermieanlagen variieren dabei von $50 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_E) und $40 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_A). Von großer Bedeutung sind auch die Druckänderungen. Im jeweiligen Aquifer beträgt der Schichtdruck $100 - 400 \text{ bar}$ (Druckzunahme mit der Tiefe ca. $10 \text{ bar je } 100 \text{ m}$). In den obertägigen Anlagen erfolgt eine Reduzierung auf etwa $1 - 30 \text{ bar}$, wobei die geringsten Drücke durch turbulente Wasserströmung z. B. im Bereich der Tiefpumpen zu erwarten sind. Aus balneologischen Bohrungen werden zyklisch geringe Mengen an Thermalwasser gefördert. Aufgrund der Nutzung werden diese in ihren chemischen Eigenschaften so stark verändert werden, dass die Entsorgung nach Aufbereitung obertägig erfolgt. Die nachfolgend genannten Prozesse können Scaling und Korrosion provozieren, wobei ein Ereignis das andere auslösen kann:

- Temperaturänderung
- Druckänderung
- Entgasung
- Änderungen des pH- und Eh-Wertes (inkl. Zufuhr von O_2)
- mikrobielle Aktivität
- elektrochemische Reaktionen
- radioaktiver Zerfall bestimmter Isotope

1.3 Stand der Wissenschaft und Technik: Scaling und Korrosion in geothermischen Anlagen

In die Recherche zur Herkunft, Freisetzung, Transport und Abscheidung radioaktiver und Schwermetall-Scales sind auch Daten aus Erdöl- und Erdgaslagerstätten, Erzlagerstätten etc. einbezogen worden. Sekundäre Schwermineralbildungen in Bohrungen sind u. a. bei Holl et al. (2003), Jordan & Sjursäther (2000), Schmidt et al. (2000), Seibt et al. (1999) und Kaemmel et al. (1978) beschrieben.

Genannt werden dabei ^{210}Pb /Galenit, Eisen/Eisensulfide, Sphalerit, Vanadium, Nickel, Kupfer und als Begleitminerale Baryt und Calcit (Worden et al. 2000, Schmidt et al. 2000).

Das ^{210}Pb wird dabei als Zerfallsprodukt der ^{238}U -Reihe angesehen. Das Uran selbst soll im Aquifer vorkommen, in den Muttergesteinen der Erdöl- und Erdgaslagerstätten. So tritt UO_3 paragenetisch mit Bitumen in den Sandsteinen (als Porenraumzement) oder aber in den hangenden bzw. liegenden Tonsteinen auf. In Bohrungen, wo kein Hydrogensulfid beobachtet wird, und in „trockenen“ Gasbohrungen wurde die Bildung von elementarem Blei mit Raten von z. T. 10 g/d und mehr angegeben (Hartog et al. 2002).

Weitere Schwermetalle sind in Spuren in den verschiedenen Gesteinen und Mineralen enthalten. Besonders hohe Konzentrationen finden sich in Magmatiten und magmatitischen Lithoklasten. Für die Mobilisierung von Schwermetallen sind verschiedene Prozesse bekannt, wie z. B. Oxidations- und Reduktionsreaktionen, Änderungen der p/T/x-Bedingungen, Änderungen im Eh- und pH-Wert, elektrochemische Prozesse, radioaktive Reaktionen, mikrobielle Aktivität etc., welche in einer Alteration und „Auslaugung“ der Gesteine münden. Der Transport der Schwermetalle erfolgt selten in der Gasphase, wie dies beim Quecksilber bekannt ist (Kaemmel et al. 1978), sondern sie werden in der wässrigen Phase gelöst in Form ihrer niedrigsten Oxidationsstufe als Kation oftmals als Metallkomplex transportiert. Wahrscheinlich ist im Fall des Bleis in hochsalinaren Fluiden der $(\text{PbCl}_4)^{2-}$ -Komplex vorwiegend anzutreffen (Kaemmel et al. 1978). Als weitere Liganden können auftreten: HS^- oder H_2S und OH^- (Barnes 1979). Prozesse, die zur Abscheidung der Schwermetalle führen, sind Adsorptions-, Coadsorptions-, Chemisorptionsvorgänge, Ausfällungs- und Lösungsreaktionen, Redoxphänomene, eng verbunden mit elektrochemischen Prozessen.

Zu ähnlichen Erkenntnissen gelang Lebedev 1972, der Abscheidung von elementarem Blei und Zink als auch Baryt und Calcit in Erdölbohrungen auf der Cheleken Halbinsel (Kaspisches Meer) analysiert hat. Auch in Erdölförderanlagen anderer Gebiete, wie die vom Salton Sea (White 1968), dem roten Meer (Degens & Ross 1969), dem zentralen Mississippigebiet (Carpenter 1974) aber auch geothermaler Felder in Japan (Yoshimura et al. 1985) sind entsprechende Mineralbildungen beobachtet worden.

1.4 Datenbasis

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden in der Geothermieranlage Neustadt-Glewe und weiteren Standorten im Oberrheingraben und Molassebecken Gas- und Wasserproben entnommen und diese analysiert (Wolfgramm & Rauppach 2009, Schröder & Hesshaus 2009). Die Probenahmen erfolgten dabei an unterschiedlichen Positionen der obertägigen Anlagen. In einem Bypass wurden Materialuntersuchungen durchgeführt. Es wurden weiterhin die Gesteine des Aquifers mineralogisch-geochemisch bewertet.

Um eine deutschlandweite Regionalisierung durchführen zu können, wurde für die Bewertung der Tiefenwässer eine Datenbank verwendet, in welcher mehr als 4200 Wasseranalysen der Hauptgeothermieregionen enthalten sind (Wolfgramm & Seibt 2008). Zur Regionalisierung der mineralogisch-geochemischen Zusammensetzung der Aquifergesteine wurden ca. 270 Bohrkernproben und -präparate (vgl. u. a. Wolfgramm 2005, Wolfgramm et al. 2008) sowie eine Reihe von in der Literatur zitierten Analysen verwendet.

Vergleichsdaten zu Scaling und Korrosion wurden im Rahmen des Forschungsprojektes Aquiscreen und verschiedener Monitoringprojekte gewonnen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden mehr als 200 Proben von 18 Standorten untersucht (Abb. 1).

2. Geochemie

2.1 Geochemie der Tiefenwässer

Untersuchungen zur Zusammensetzung von Tiefenwässern wurden umfangreich bei Wolfgramm & Seibt (2008) dargestellt und sollen hier nur kurz zusammengefasst werden. Demnach können

grundsätzlich für die Hauptgeothermieregionen in Deutschland zwei Hauptwassertypen unterschieden werden:

Typ I: Infiltrationswässer „Malm“ (MB): Diese Wässer sind durch geringe Lösungsinhalte <1 g/l gekennzeichnet. Verfahrenstechnisch relevant sind H_2S -Gehalte bis 25 mg/l und Gasgehalte bis zu $250 \text{ ml}_{\text{Gas}}/\text{l}_{\text{Fluid}}$, wobei hauptsächlich CO_2 - und/oder CH_4 vorkommen.

Typ II: Basinale Wässer (ORG, NDB): Es handelt sich um hochsalinare Wässer, deren Salzgehalt im NDB um 10 – 15 g/l je 100 m Tiefenzunahme steigt, so dass die Salzgehalte im Wasser in 1000 m Tiefe bereits 100 – 150 g/l betragen. Es handelt sich um Na-Cl-dominierte Wässer, ab Tiefen von ca. 2 km nimmt der Calcium-Anteil gegenüber Natrium zu (Wolfgramm & Seibt 2008). Die Salinitäten im ORG sind ebenfalls hoch, im Vergleich zum NDB aber geringer. So werden in 2 – 3 km Tiefe Salinitäten von 100 – 150 g/l erreicht. Im ORG sind die Gasgehalte bis zu $2 \text{ l}_{\text{Gas}}/\text{l}_{\text{Fluid}}$ relevant, besonders, weil das Gas überwiegend CO_2 -dominiert ist. Für die tiefen Aquifere des NDB ist bei vergleichbaren Gasgehalten eine N_2 -Dominanz typisch. Beide Tiefenwässer sind durch hohe SiO_2 -, Sulfat- und Schwermetallgehalte charakterisiert. Detaillierte Informationen sind u. a. in Wolfgramm & Seibt (2008) und Naumann (2000) dokumentiert.

2.2 Petrographie, Mineralogie und Geochemie relevanter Gesteine

Als geothermische Aquifere können in den Hauptgeothermieregionen in Deutschland lithologisch unterschieden werden:

- siliziklastische Gesteine, Magmatite (ORG, NDB);
- Karbonatgesteine: Dolomit- und Kalkstein, Mergelstein (MB).

Lithologisch-geochemisch ist eine weitere detaillierte Untergliederung möglich, welche aber entsprechend der Aufgabenstellung nur von bedingter Relevanz ist.

2.2.1 Siliziklastische Gesteine, Magmatite

Entsprechend der Becken-/Grabenentwicklung können im ORG und NDB ganz ähnliche Eigenschaften festgestellt werden. Unterhalb der hydrogeothermalen Aquifere finden sich so Vulkanite/Magmatite und teilweise Gneise. Während des Rotliegend und jüngerer geologischer Zeitalter wurden zuerst siliziklastisch-fluviatile Sedimente des Rotliegend akkumuliert. Diese setzten sich zu 30 – 90 % aus Quarz und zu 10 -70 % aus Feldspäten und Gesteinsbruchstücken zusammen, welche u. a. den Abtragungsschutt der genannten Vulkanite und Gneise bilden. Auch im weiteren Verlauf der Beckenentwicklung dienen die das jeweilige Sedimentationsgebiet umlagern den „Gebirge“ als Quelle der in den Sandsteinen enthaltenen Partikel.

Während der Quarz im Prinzip frei von Nebenbestandteilen und Spurenelementen ist, enthalten die Lithoklasten und Feldspäte ein reichhaltiges Inventar an Spurenelementen und u. a. auch von Schwermetallen. Diese sind in den Mineralen (Pyroxene, Amphibole, Olivin, Muskovit, Biotit etc.) enthalten, welche für die jeweiligen Magmatite (z. B. Rhyolit, Basalt, Granit etc.) charakteristisch sind. In Abb. 2 sind exemplarisch Spurenelementgehalte mesozoischer quarzreicher Sandsteine dargestellt. Die Konzentrationen an den einzelnen Elementen sind für die feldspat- und lithoklastreichen Sandsteine des Buntsandsteins als auch des Rotliegend (ORG, NDB) deutlich höher.

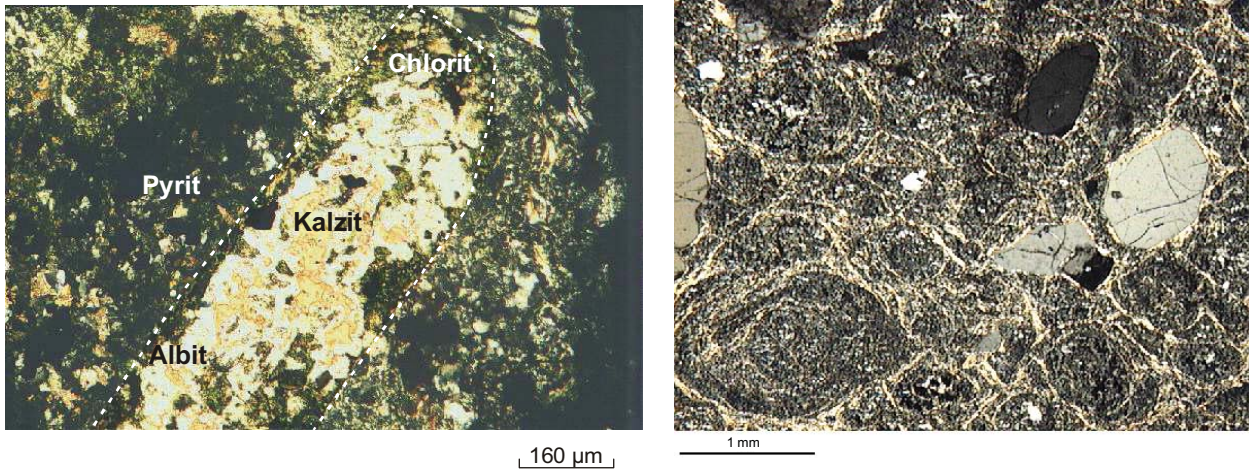


Abb. 2: Alterierte Gesteine: links - ehemaliges Feldspatmineral (gestrichelter Umriss) ist vollständig durch authigene Bildungen ersetzt worden; Durchlichtaufnahme mit gekreuzten Polarisatoren, rechts - fein verteilte Matrix-Illite in einer ursprünglichen Matrix aus vulkanischem Glas. Die ehemalige Perlittextur wird durch die Illite nachgezeichnet; Durchlichtaufnahme mit gekreuzten Polarisatoren

Im Zuge der Beckenentwicklung gelangen die Sedimentgesteine in Bereiche erhöhter Drücke und Temperaturen, sie unterliegen einer Diagenese (vgl. Wolfgramm 2005) und sogar beginnenden Metamorphose, durch welche die Gesteine alteriert werden. Dabei werden Feldspäte, Glimmer und mafische Minerale z. T. vollständig gelöst und durch Mineralneubildungen ersetzt (Abb. 2). Bei diesen Reaktionen werden Ionen frei (vgl. Abb. 3) und einige verbraucht (vgl. Wolfgramm & Schmidt Mumm 2000). Verstärkt wird die Alteration durch die hohen Chloritgehalte und Temperaturen der Tiefenwässer.

Spurenelemente mesozoischer Sandsteine (26 Proben aus 5 Bohrungen)

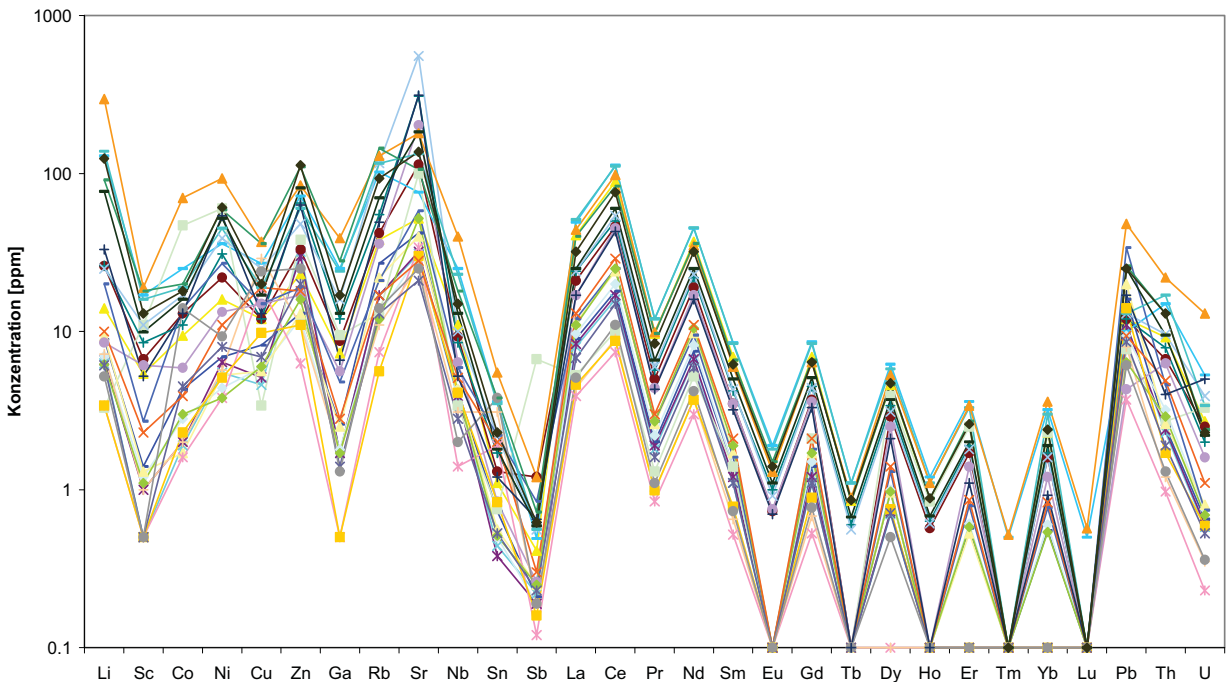


Abb. 3: Spurenelementverteilung mesozoischer Sandsteine im Norddeutschen Becken (Proben aus den Geothermiebohrungen Neustadt-Glewe, Neubrandenburg, Rheinsberg)

Durch veränderte Mineral-Fluid-Gleichgewichte erfolgt der radioaktive Zerfall von z. B. Thorium und Uran. Es werden verstärkt die Elemente der jeweiligen Zerfallsreihen freigesetzt (²³⁸Uranreihe, ²³²Thorium-Reihe), wie z. B. Blei.

2.2.2 Karbonate

Der Hauptaquifer des Molassebeckens wird durch die Karbonate des Malms gegeben. Als Gesteine sind Kalk- und Dolomitsteine relevant, welche sich aus Calcit (CaCO_3) und Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ zusammensetzen. In geringen Spuren kommen Quarz bzw. SiO_2 -Minerale, Pyrit und organische Partikel vor. In den eher mergeligen Bereichen kommt neben Tonmineralen auch Quarz vor. Die im Süden des Molassebeckens befindliche „helvetische Fazies“ ist für eine geothermische Nutzung nicht relevant, so dass die dort abweichenden mineralogisch-geochemischen Daten hier nicht diskutiert werden.

2.3 Geochemie und Mineralogie von Mineralneubildungen/Scales

Als Mineralneubildungen in geothermischen Anlagen des NDB (Fototafel 1) konnten als Hauptanteile vor allem Eisensulfide (Pyrit bzw. Mackinawit), Chalkopyrit und Calcit nachgewiesen werden. Akzessorisch kommen sekundär gebildete Eisensulfate, Kupferkarbonate und Nickelsulfide, Chromate und Schwefel vor. Bei geothermischen Anlagen, in denen die Aquifere in Tiefen >1800 m und Temperaturen >90 °C erschlossen wurden, wie es bei Neustadt-Glewe der Fall ist, sind zusätzlich Barium-Strontium-Sulfate (Baryto-Cölestin) und Bleiausfällungen (elementares Blei, Bleisulfide/Galenit) nachgewiesen worden. Akzessorisch wurde auch elementares Kupfer beobachtet. Zu bemerken ist, dass sowohl die Sulfat- als auch die Bleibildungen Alphastrahler sind.

Im Oberrheingraben (Fototafel 1, 2) sind als Hauptanteile vor allem Calciumkarbonate, Eisen- und Kupfersulfide (Pyrit, Chalkopyrit) und bei Temperaturen >90 °C ebenfalls Bleiverbindungen (Galenit) und Barium-Strontium-Sulfate nachgewiesen worden. Akzessorisch wurden Arsenate, Arsenite, elementares Kupfer, Rhodochrosit und elementarer Schwefel bestimmt.

Die Mineralbildungen im Molassebecken (Fototafel 2) sind hauptsächlich durch Calciumkarbonate, Eisensulfide (Pyrit, Pyrrhotin) und Kupfersulfide (Chalkopyrit, Chalkosin, Covellin) charakterisiert. Akzessorisch konnten Siderit, Malachit und Schwefel beobachtet werden.

3. Diskussion

3.1 Ursachen und Abwehr von Scaling und Korrosion

Für das Auftreten von Scalings sind unabhängig vom jeweiligen Standort verschiedene Ursachen zu nennen. So sind die massiven Karbonatausfällungen überwiegend auf Druckentlastung und damit die Entlösung des CO_2 in Folge der Fluidförderung aus größeren Tiefen zurückzuführen. Üblicherweise werden die statischen Entlösungsdrücke der einzelnen Gasphasen berechnet und der Anlagendruck entsprechend eingestellt. Da es aber in der Geothermieanlage technisch bedingt immer Bereiche mit verringerten Drücken geben wird, lässt sich die Karbonatbildung zwar minimieren, aber nie ganz ausschließen.

Für die Bildung elementarer Schwermetallscales (Blei, Kupfer) sind überwiegend elektrochemische Prozesse verantwortlich. Zwischen Materialien mit unterschiedlichen Potenzialen bildet sich ein Spannungsfeld. Die hochsalinaren Wässer wirken dabei als Elektrolyte, welche einen Ladungstransport über mehrere 10er Meter ermöglichen. In Folge z. B. der Stahlkorrosion wird Eisen oxidiert und Fe^{2+} gelangt ins Thermalwasser (vgl. Schröder et al. 2007). An geeigneten Positionen (nach z. B. Materialwechsel) nimmt das im Wasser enthaltene Pb^{2+} die Elektronen auf und Bleiscales werden gebildet. Um diese Prozesse zu minimieren, ist die Materialauswahl aller verwendeten Komponenten von größter Bedeutung. So sind die Wässer im MB aufgrund des enthaltenen H_2S neben der generell bedeutsamen galvanischen Korrosion besonders anfällig für die SSC-Korrosion („sulphide stress cracking“), während die Wässer des NDB und ORG aufgrund der enthaltenen Halogenide und des niedrigen pH-Wertes besonders für Loch- und Muldenfraßkorrosion anfällig sind.

Durch Sulfatreduktion einerseits, auch unter geeigneten Randbedingungen mikrobiell gesteuert, bilden sich Schwermetallsulfide, wie Galenit oder Mackinawit.

Die nachgewiesenen Erdalkalineubildungen (Baryt, Baryto-Cölestin) sind auf eine Übersättigung der Mineralphase in Folge der Abkühlung während des Betriebes zurückzuführen. Aufgrund der chemisch ähnlichen Eigenschaften des Radiums muss ein Einbau von diesem in das Kristallgitter in Betracht gezogen werden.

Mikrobiell induziertes Scaling und Korrosion sind vor allem in Geothermieranlagen relevant, wo Fluidtemperaturen $< 90\text{ °C}$ auftreten. Dabei können neben der obertägigen Anlage auch die Injektionsbohrungen betroffen sein.

Besonders im ORG und NDB sind in den Thermalwässern Schwermetallionen enthalten. Durch Sauerstoffzufuhr (Leckagen etc.) besteht die Gefahr der Bildung von u. a. Schwermetallhydroxiden, so dass eine Beaufschlagung der Bohrungen mit N_2 erfolgen muss. Ebenfalls ist es notwendig, eine lokal angepasste Filtration durchzuführen, um Feststoffeinträge zu minimieren und die Injektivität der Bohrung zu erhalten.

Für die Betriebssicherheit einer Geothermieranlage ist es also notwendig, die Betriebsweise entsprechend zu planen und zu regeln als auch die Auswahl der ober- und untertägig genutzten Materialien sorgfältig zu planen. Dies ist lokal sehr verschieden und muss entsprechend angepasst werden. Daneben ist es zur Verhinderung von Scales und Korrosion technisch möglich, Inhibitoren einzusetzen, welche aufgrund ihrer hohen Adsorptionsfähigkeit und komplexbildenden Eigenschaften die Korrosion deutlich reduzieren und die Scalebildung von Calciumkarbonat, Gips Ba, Sr-Sulfaten und Schwermetallen stark hemmen können. Bei hohen Temperaturen $> 60\text{ °C}$, hohen Volumenströmen und extremen Fluidzusammensetzungen haben sich organische Polymerverbindungen mit Amino-, Phosphonat- und Carboxylatgruppen bewährt (Ralston (1969), Vetter (1972), Smith & Hammons (2008)). Zur Hemmung der Scalebildung reichen dabei zumeist geringe Inhibitorkonzentrationen aus, die dem Förderstrom permanent zugeführt werden müssen. Zur Reduzierung der Korrosion sind zumeist deutlich höhere Inhibitorkonzentrationen notwendig. Im Einzelnen muss aber für jeden Standort in Abhängigkeit von der Fluidchemie, den Fördermengen und Druck- und Temperaturbedingungen sowie der Aquiferausbildung der geeignete Inhibitor und seine Dosierung ermittelt werden.

3.2 Herkunft der Scales und ihre Radioaktivität

Prinzipiell entstammen alle Elemente, welche die Scales bilden, aus dem vom Thermalwasser durchflossenen Gestein. Gestein und Thermalwasser stehen dabei in einem Gleichgewicht, welches in Folge des geothermischen Betriebes bedingt gestört wird. Im Malm des Molassebeckens können niedrig salinare Wässer (Abschnitt 2.1) erwartet werden, welche aufgrund der Zusammensetzung der Gesteine (Abschnitt 2.2.1) meist HCO_3^- -dominiert sind. Im Zuge der Versenkung der Gesteine und die damit stattgefundenen Diagenese wurden u. a. die in Spuren enthaltenen organogenen Bestandteile z. T. mikrobiell umgewandelt und somit CH_4 und H_2S gebildet. Das Gestein und somit auch das Fluid weisen Spurenelemente nur in sehr geringen Konzentrationen auf. Als Eisenquelle wird überwiegend die Bohrungsverrohrung gesehen, was vor allem in der generellen Abnahme von Sulfidbildungen und von Eisensulfiden im Gegensatz zu z. B. Kupfersulfiden im Speziellen geschlossen wird.

Die Scales (außer die Karbonate) im NDB und ORG unterscheiden sich sehr deutlich von denen des MB. Die geochemische Zusammensetzung der Gesteine ist durch die in den u. a. Sandsteinen enthaltenen Lithoklasten sehr vielfältig (Abschnitt 2.2.1). Zudem sind im Gegensatz zum MB in verschiedenen Schichtenfolgen salinare Gesteine enthalten (vgl. Salinarröt, Zechstein, Anhydritfolge im Muschelkalk etc.). Somit sind die Schichtwässer generell an Salzen angereichert, was sich bei der Versenkung der Sedimentbecken und der damit verbundenen Temperaturerhöhung auf die Diagenese auswirkt. Besonders zu nennen ist die Alteration der Feldspäte, Tonminerale und weiterer mafischer Minerale, welche für zunehmende Konzentrationen an Neben- und Spurenelementen im Schichtwasser verantwortlich sind. Im Verlaufe der jeweiligen Diageneseentwicklung habe sich teil-

weise bereits verschiedene und u. a. auch radioaktive Zemente gebildet (Hartog et al. 2002). Durch den geothermischen Betrieb wird das Sekulargleichgewicht von ^{238}U und ^{232}Th , welche in Spuren in den Mineralen der Lithoklasten enthalten sind, gestört und radioaktive Zerfallsprozesse in Gang gesetzt. Hartog et al. (2002) zeigt auf, dass entsprechend der ^{238}U -Reihe insbesondere ^{226}Ra mit dem Fluid transportiert wird, während es bei der ^{232}Th -Reihe ^{224}Ra und ^{228}Ra sind. In den Fluiden von Neustadt-Glewe wurden 7,4 Bq/L ^{226}Ra , 8,6 Bq/L ^{228}Ra , 4,8 Bq/L ^{224}Ra und immerhin 0,3 Bq/L ^{210}Pb bestimmt, die Aktivitätskonzentration von ^{238}U und ^{232}Th waren sehr gering. In den Scales, welche aus den Filtern der Anlage gewonnen wurden, wurden ^{226}Ra , ^{228}Ra und mit spezifischen Aktivitäten bis 10^2 Bq/g nachgewiesen (Schröder et al. 2007), wobei ^{210}Pb als elementares Blei und Bleisulfid (Galenit) und Radium in den Baryto-Cölestinen vorkommen. Neben der „natürlichen“ Herkunft der radioaktiven und anderen Elemente/Isotope in den Scales ist auch im ORG und NDB Korrosion von Bohrungs- und Anlagenteilen als Schwermetallquelle zu sehen.

3.3 Betriebsführung & Monitoring

Scaling und Korrosion sind als „normale“ Prozesse in geothermalen Anlagen zu sehen, deren Minimierung eine der wichtigsten Aufgaben bereits während der Planung und dann auch im Betrieb der geothermalen Anlagen ist. Eine auf die relevanten Parameter (Förderrate, Temperatur, Fluid- und Gaschemismus, Reservoirtyp etc.) abgestimmte Auslegung der obertägigen Anlage (Material, Filtration, Druckhaltung, N_2 -Beaufschlagung etc.) bildet die wichtigste Grundlage für den späteren störungsfreien Betrieb. Darüber hinaus ist es besonders umfassend nach der Inbetriebnahme der jeweiligen Geothermieanlage aber auch langfristig notwendig, ein Monitoring durchzuführen. Dazu gehören neben den Betriebsdaten besondere geochemische und mikrobielle Untersuchungen. Nur so lassen sich rechtzeitig Störungen des Betriebes erkennen und geeignete Abwehrmaßnahmen planen. Andernfalls kann es zu irreversiblen Schädigungen führen, wie es beispielsweise die Bildung von SiO_2 - oder Barytscales in Sandsteinen des bohrungsnahen Umfeld der Injektionsbohrungen der Fall sein würde.

Danksagung

Die Untersuchungen wurden gefördert vom Bundesministerium für Umweltschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Kurztitel: -„Langfristige Betriebssicherheit“ (FKZ: 0329937B), „Planungswerkzeuge“ (FKZ: 0329951E) und „AquiScreen“ (FKZ: 0327634).

Quellenangaben

BARNES, H. L.: Solubility of ore minerals.- In: H. L. BARNES (ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed.: Wiley, New York (1979): 404-460.

CARPENTER, A. B.: Interim report on Lead and Zinc in Oilfield brines in the Central gulf Coast in Southern Michigan, Society of mining engineers of AIME, (1974).

DEGENS, E. T., ROSS, D. A.: Hot brines and recent heavy metal deposits in the red sea.- Springer-Verlag, New York, (1969; ED.).

HARTOG, F. A., JONKERS, G., SCHMIDT, A. P., SCHULLING, R. D.: Lead deposits in Dutch natural gas system.- SPE 78147 (2002), 122-128.

HOLL, H.-G., HURTER, S., SAADAT, A., KÖHLER, S., WOLFGRAMM, M., ZIMMERMANN, G., TRAUTWEIN, U., WINTER, H., LEGARTH, B., HUENGES, E.: First hand experience in second hand borehole: Hydraulic experiments and scaling in the geothermal well Groß Schönebeck after reopening.- Proceeding of IGC in Reykjavik 14 – 17.9, S01, paper 060, (2003): 8-13.

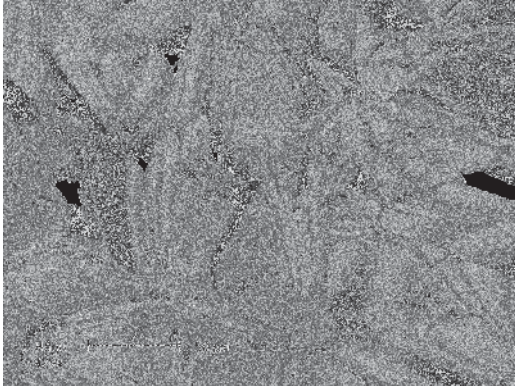
JORDAN, M. M., SJURSAETHER, K., EDGERTON, M. C., BRUCE, R.: Inhibition of lead and zinc sulphides scale deposits formed during production from high-temperature oil and condensate reservoirs.- SPE 64427, (2000).

KAUFMANN-KNOKE, R.: Zur Problematik von Mineralausfällungen - insbesondere von $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ -Mischkristallen bei der Erdölförderung.- Ber.-Rep. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel, 53 (1992): 110 S.

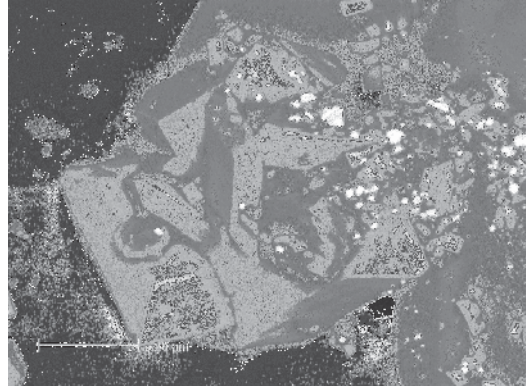
- KAEMMEL, T., MÜLLER, E. P., KROSSNER, L., NEBEL, J., UNGER, H., UNGETHÜM, H.: Sind HgPb₂ und (Hg, Pb), gebildet aus natürlichen Begleitkomponenten der Erdgase der Lagerstätten der Altmark, Minerale? Zeitschrift für angewandte Geologie, 24, 2 (1978): 90-96.
- LEBEDEV, L. M.: Minerals of contemporary hydrotherms of Cheleken.- Geochem. Int., 9 (1972): 485-504.
- NAUMANN, D.: Salinare Tiefenwässer in Norddeutschland – Gas- und isotopengeochemische Untersuchungen zur Herkunft und geothermischen Nutzung.- GFZ Potsdam Scient. Techn. Rep., STR00/2 (2000): 1-116.
- RALSTON, P.H.: Scale control with Aminomethylenphosphonates.- Journal of Petroleum Technology, Vol. 8, Issue 3, p. (1969): 1029-1036.
- SCHMIDT, A. P., HARTOG, F. A., VAN OS, B. J. H., SCHUILING, R. D.: Production of ²¹⁰Pb from Slochteren Sandstone gas reservoir.- Applied geochemistry, 15 (2000): 1317-1329.
- SCHRÖDER, H., TESCHNER, M. KÖHLER, M., SEIBT, A. KRÜGER, M. FRIEDRICH, H.-J., WOLFGRAMM, M.: Long term reliability of geothermal plants – Examples from Germany. Proceedings European Geothermal Congress 2007m Unterhaching, Germany, 30 May-1 June 2007, 137 (2007): 1 – 7.
- SCHRÖDER, H., HESSHAUS, A. (HG.): Langfristige Betriebssicherheit geothermischer Anlagen, BGR Bericht, B3.3 10703/09 (2009): 1-134.
- SEIBT, A., NAUMANN, D., HOTH, P.: Lösung und Entlösung von Gasen in Thermalwässern – Kosequenz für den Anlagenbetrieb.- GFZ-Report, STR 99/04 (1999): 63-86.
- SMITH, K., HAMMONS, J.: Performance of scale inhibitors under Car-bonate and Sulfide Scaling.-SPE 9th international Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, (2008):329-346.
- VETTER, O.J.: An evaluation of scale inhibitors.- Journal of Petroleum Technology, Vol. 24, August, (1972): 997-1006.
- WHITE, D. E.: Enviroments of generation of some base-metal ore deposits: Econ. Geol., 63 (1968): 301-355.
- WOLFGRAMM, M., RAUPPACH, A.: Untersuchung und Bewertung von Schwermetallausfällungen.- GTN Bericht 5075, unpubl., (2009): 1 - 145.
- WOLFGRAMM, M., RAUPPACH, K., SEIBT, P.: Reservoir-geological characterization of Mesozoic sandstones in the North German Basin by petrophysical and petrographical data.- Z. geol. Wiss, 36, 4-5 2008): 249-265.
- WOLFGRAMM, M., SEIBT, A.: Zusammensetzung von Tiefenwässern in Deutschland und ihre Relevanz für geothermische Anlagen.- GTV-Tagung in Karlsruhe 2008, (2008): 503 – 516.
- WOLFGRAMM, M.: Fluidentwicklung und Diagenese im Nordostdeutschen Becken – Petrographie, Mikrothermometrie und Geochemie stabiler Isotope.- Hallesches Jahrb. Geowiss., B, BH 20 (2005): 1-143.
- WOLFGRAMM, M., SCHMIDT MUMM, A.: Der Einfluss von Subsidenz und Diagenese auf die geo-chemische Zusammensetzung von Beckenfluiden am Beispiel des NO-deutschen Beckens.- Zbl. Geol. Paläont., I, ½ (2000): 211-231.
- WHITE, D. E.: Enviroments of generation of some base-metal ore deposits: Econ. Geol., 63 (1968): 301-355.
- WORDEN, R. H., MANNING, D. A. C., LYTHGO, P. R.: The origin and production geochemistry of radioactive lead (²¹⁰Pb) in NORM-contaminated formation water.- Journal of Geochemical Exploration, 69-70 (2000): 695-699.

Geothermie Neubrandenburg GmbH, Seestraße 7 A, 17033 Neubrandenburg
gtn@gtn-online.de

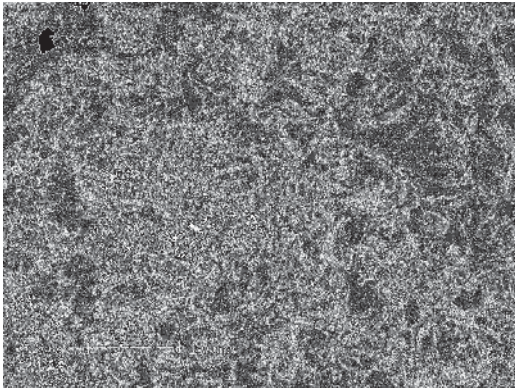
Fototafel 1: Scales aus Geothermianlagen des NDB (a – f)



a) Calcitscales



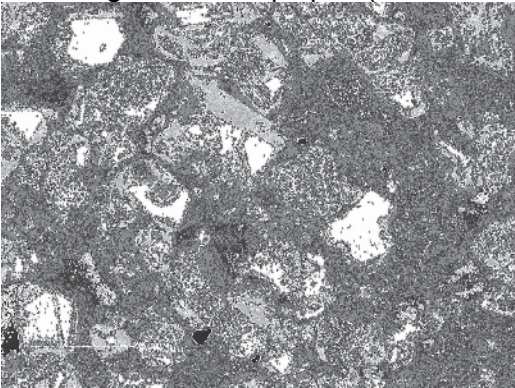
b) Baryto-Cölestine (grau) neben Galenit (weiß)



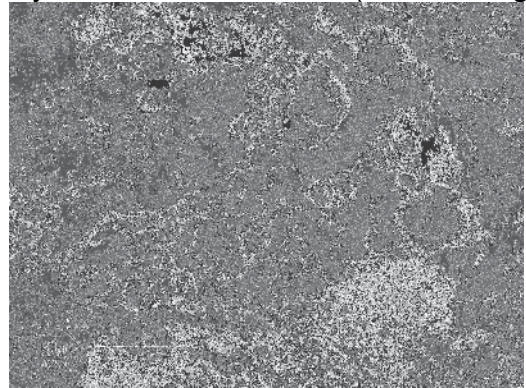
c) sekundär gebildete Copiapite (Eisensulfate)



d) Baryto-Cölestin und Galenit (Foto obertage)

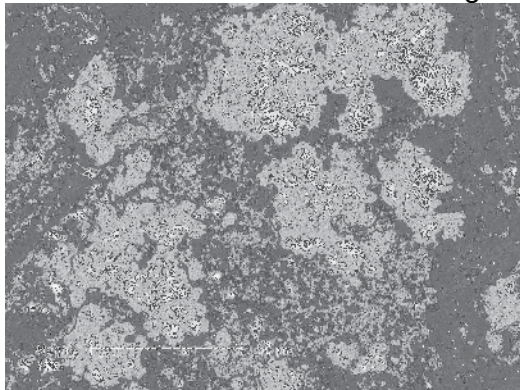


e) Cölestine (grau), Galenit (weiß) NaCl (d.grau)

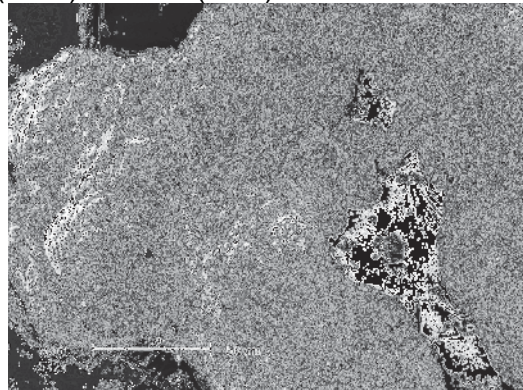


f) amorphes Eisensulfid (Mackinawit)

Fototafel 2: Scales aus Geothermianlagen des ORG (a – c) und MB (d - h)



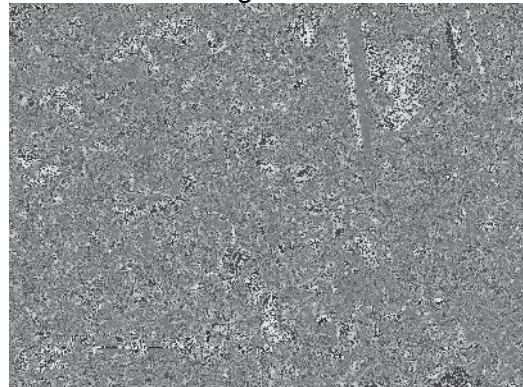
a) Kupfersulfide (hell) auf Baryt & Calcit



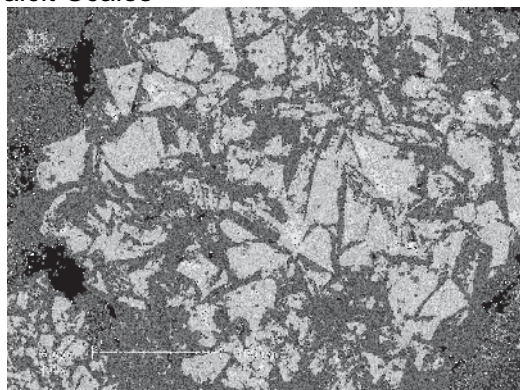
b) Rhodochrositbildungen



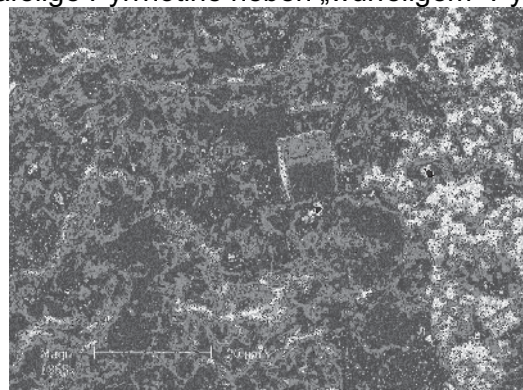
c) Calcit-Scales



d) tafelige Pyrrhotine neben „würfeligem“ Pyrit



e) Chalkopyrit-Tetraeder



f) sekundärer „filziger“ Malachit neben Pyrit



g) Chalkopyrit (gelb), Covellin (blau) Chalkosin



h) Calcit/Aragonit-Scales