

GEOFORSCHUNGSZENTRUM POTSDAM
STIFTUNG DES ÖFFENTLICHEN RECHTS

Dirk Naumann

Salinare Tiefenwässer in Norddeutschland

Gas- und isotopengeochemische Untersuchungen
zur Herkunft und geothermischen Nutzung

Scientific Technical Report STR00/21

Dirk Naumann

Salinare Tiefenwässer in Norddeutschland

Gas- und isotopengeochemische Untersuchungen
zur Herkunft und geothermischen Nutzung

Dissertation
Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Mineralogie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

Potsdam, im Februar 2000

Scientific Technical Report STR00/21

Impressum

GeoForschungsZentrum Potsdam
Telegrafenberg
D-14473 Potsdam

e-mail: postmaster@gfz-potsdam.de
www: <http://www.gfz-potsdam.de>

Gedruckt in Potsdam
November 2000

„Das Gleiche läßt uns in Ruhe, aber der
Widerspruch ist es, der uns produktiv macht.“
Johann Wolfgang von Goethe

Inhalt

| | |
|--|-----|
| Zusammenfassung | II |
| Abstract | III |
| | |
| 1 Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 1.1 Geothermische Energiegewinnung in Norddeutschland..... | 1 |
| 1.2 Problem- und Aufgabenstellung | 4 |
| | |
| 2 Sedimentäre Tiefenwässer – Stand der Forschung und geologischer Rahmen der untersuchten Solen | 9 |
| 2.1 Sedimentäre Tiefenwässer – Zusammensetzung und Kenntnisstand | 9 |
| 2.2 Zur Geologie des östlichen Teils des Norddeutschen Beckens | 13 |
| 2.3 Salinare Tiefenwässer in Norddeutschland – Hydro- und gasgeochemischer Kenntnisstand | 16 |
| | |
| 3 Probenahme und analytische Methoden | 21 |
| 3.1 Probenahme | 21 |
| 3.2 Notation der Isotopenverhältnisse | 23 |
| 3.3 Bestimmung der gelösten Feststoffe..... | 24 |
| 3.4 Gasanalytik | 25 |
| 3.5 Bestimmung der H- und O-Isotopenverhältnisse des Wassers..... | 31 |
| 3.6 Analytik der Aquifergesteinsproben..... | 32 |
| | |
| 4 Herkunft der Solen – Ergebnisse und Diskussion | 33 |
| 4.1 Die gelösten Feststoffe..... | 33 |
| 4.2 Anwendung chemischer Geothermometer auf sedimentäre Tiefenwässer..... | 51 |
| 4.3 In den Wässern gelöste Gase | 55 |
| 4.4 Das Wasser als Lösungsmittel: D/H- und ¹⁸ O/ ¹⁶ O-Verhältnisse der Wässer | 71 |
| | |
| 5 Zum Verhalten von Gasen in geothermischen genutzten Solen am Beispiel der Anlage „Neustadt-Glewe“ | 79 |
| 5.1 „On-line“-Gasanalytik an einer Geothermie-Anlage..... | 79 |
| 5.2 Lösung und Entlösung der Gase im Thermalwasser der Anlage Neustadt-Glewe..... | 89 |
| | |
| 6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen | 99 |
| | |
| 7 Literaturverzeichnis | 101 |
| | |
| 8 Anhang | A-1 |

Zusammenfassung

Die im Norddeutschen Becken vorkommenden hochsalinaren, heißen Tiefenwässer besitzen ein beträchtliches Wärmepotential, das bisher in Neustadt-Glewe, Neubrandenburg und Waren zur Energiegewinnung genutzt wird. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand zum einen darin, die Herkunft und die Genese dieser Solen und der in ihnen gelösten Stoffe zu rekonstruieren. Ein zweiter Schwerpunkt bestand in der Ermittlung geochemischer Parameter, die für einen problemlosen Langzeitbetrieb geothermischer Anlagen und somit für deren Wirtschaftlichkeit von Bedeutung sind.

Die untersuchten Solen stammten aus Aquiferen, die durch fünf Bohrungen (Neubrandenburg, Waren, Rheinsberg, Neustadt-Glewe, Hamburg-Allermöhe) in Tiefen von 1250 bis 3250 m (54 bis 128°C) erschlossen wurden. Alle untersuchten Na-Cl-Solen wurden aus Sandsteinaquiferen des Keuper (Contorta/Postera-Schichten) gefördert, für die mit zunehmender Tiefe steigende TDS-Gehalte (134 bis 224 g/l) charakteristisch sind. Die Zusammensetzung der gelösten Feststoffe blieb über einen Zeitraum von 3 Jahren konstant. Die Br/Cl-Verhältnisse der Solen sind kleiner als in eingedampftem Meerwasser. Dies und $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von +23.8 ‰ bis +36.3 ‰ indizieren die Herkunft des Salzgehaltes durch Auflösung/Laugung von Salzen.

Das Gas-Wasser-Volumenverhältnis in Proben geothermisch genutzter Solen liegt bei max. 1:10. Die Gasphase wird von CO_2 , N_2 und CH_4 dominiert, wobei der Gehalt an CO_2 und CH_4 mit der Tiefe zunimmt. Als Spurengase treten He, Ar, H_2 und weitere Kohlenwasserstoffe auf (jeweils <1 Vol.-%). Die Gasphase des Thermalwassers Neustadt-Glewe zeigte über einen Zeitraum von 2 Jahren keine Änderung in ihrer Zusammensetzung. Periodische Schwankungen in sehr kleinen Konzentrationsbereichen während einer mehrtägigen Gasmesskampagne korrelieren mit den Erdzeiten. Die N_2 -Ar-He-Verhältnisse zeigen, daß es sich um tiefzirkulierende Oberflächenwässer handelt. Untermauert wird diese Interpretation durch die sehr niedrigen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse ($R/R_a \leq 0.01$), die keine Mantelheliumkomponente anzeigen, sowie die gegenüber Luft (295.5) leicht erhöhten $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse von bis zu 367.5. He-Akkumulationsalter als scheinbare Verweildauer der Solen von 20 bis 50 Ma wurden berechnet. Das Tiefenwasser von Neustadt-Glewe besaß gegenüber den anderen Lokationen erhöhte Kohlenwasserstoffgehalte. Die $\delta^{13}\text{C}_{1,2,3}$ -Werte weisen auf thermogenetische Kohlenwasserstoffe und auf ein marines Ausgangsmaterial mit einer Reife, die einer Vitrinitreflektion von etwa 1.2 % entspricht, hin. Die Herkunft aus C_{org} -reichen Zechstein-Sedimenten ist wahrscheinlich, organisches Material des wesentlich tiefer liegenden Karbons scheidet als Quelle aus.

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Wässer zeigen an, daß meteorisches Wasser bei der Genese eine bedeutende Rolle gespielt hat. Die ermittelte isotopische Zusammensetzung der meteorischen Komponente weicht von heutigen Niederschlagswässern ab und weist einen letztmaligen Kontakt mit der Atmosphäre zu einer Zeit deutlich wärmeren Klimas als das heutige nach.

Die in einem Thermalwasser vorhandenen Gase können die technologische Eignung der Sole und den Betrieb einer geothermischen Anlage maßgeblich beeinflussen (Scaling, Auftreten brennbarer Gase, Entlösung von Gasen). Bei Vorhandensein C_{org} -reicher Sedimente nimmt die Wahrscheinlichkeit des Auftretens brennbarer Gase in Wässern aus größerer Tiefe, die durch ihre höhere Temperatur wirtschaftlicher sind, zu. Um die Entgasung eines Tiefenwassers innerhalb einer Anlage zu verhindern und somit Scaling und unkontrolliertes Entgasen zu minimieren, wurde anhand Literaturdaten exemplarisch für den Thermalwasserkreislauf der Anlage Neustadt-Glewe (Sole mit den höchsten Gasgehalten) ein Mindestanlagendruck berechnet. Danach sind etwa 2 bar ausreichend, um ein Entgasen der Sole zu verhindern; Strömungseffekte erfordern jedoch eine Erhöhung des Anlagendrucks auf etwa 4 bar.

Die zeitliche Konstanz in der Zusammensetzung der gelösten Feststoffe und der Gasphase über einen Zeitraum von 2 bzw. 3 Jahren zeugt von einer relativ großen räumlichen Homogenität der Aquifere, wodurch der Betrieb der Anlagen durch Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Solen kaum gefährdet zu sein scheint.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, daß sowohl bei der hydrodynamischen Vorerkundung als auch während des Betriebes eines geothermischen Heizwerkes die genaue Kenntnis der Gasmengen und der Gaszusammensetzung von entscheidender Bedeutung ist.

Abstract

Deep seated hydrothermal brines in the North German Basin have a considerable heat potential, which is currently used for geothermal energy recovery in Neustadt-Glewe, Neubrandenburg and Waren. One aim of this study was to reconstruct the origin of these brines and their dissolved substances. Another goal was to determine geochemical parameters which are critically influence the long-term operation, and hence the economic viability of geothermal plants.

The brines come from aquifers which have been accessed by 5 boreholes (Neubrandenburg, Waren, Rheinsberg, Neustadt-Glewe, Hamburg-Allermöhe) in depths from 1250 to 3250 m (54 to 128 °C). All investigated Na-Cl-brines were produced from sandstone aquifers of the Keuper (Contorta/Postera layers). Typically, TDS-values (134 to 224 g/l) increase with depth. The compositions of the dissolved solids were constant during 3 years. The Br/Cl ratios of the brines are lower than evaporated sea water. This, and $\delta^{11}\text{B}$ -values of +23.8 ‰ up to +36.3 ‰ indicate dissolution/leaching of salt as the origin of the salt content.

The gas-water volume ratio of samples from brines used for geothermal energy recovery are less than around 1:10. The gas phase is dominated by CO_2 , N_2 and CH_4 with higher CO_2 - and CH_4 contents with increasing depths. He, Ar, H_2 and other hydrocarbons exist as traces (<1 vol. % each). The gas phase of the thermal water from Neustadt-Glewe showed no changes in its composition during 2 years. Small periodical variations in the concentrations obtained from gas monitoring over several days correlate with the earth tides. The N_2 -Ar-He ratios show that the waters are deep-circulating meteoric waters. This interpretation is supported by very low $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios ($R/R_a \leq 0.01$), which show no mantle helium, and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios up to 367.5, which are slightly enhanced compared to air (295.5). He accumulation ages, taken as the apparent residence time of the brines, were calculated to be 20 to 50 Ma. Compared to the other locations the formation water from Neustadt-Glewe contained enhanced hydrocarbon contents. The $\delta^{13}\text{C}_{1,2,3}$ values point to thermogenic hydrocarbons and to a marine source rock with a maturity corresponding to about 1.2 % vitrinite reflectivity. An origin from C_{org} -rich Zechstein sediments seems probable, organic material from significantly deeper-seated Carboniferous formations can be ruled out.

The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of the waters confirm that meteoric water played an important role in the brine genesis. The determined isotopic composition of the meteoric component deviates from recent precipitation and indicates a last contact with the atmosphere at a time when climate conditions were significantly warmer than today.

Gases dissolved in thermal waters can significantly affect both the technological suitability of a brine and the operation of a geothermal heat plant (scaling, degassing, occurrence of flammable gases). If C_{org} -rich sedimentary rocks occur, the probability of the occurrence of flammable gases increases in waters from larger depths, which are more economic due to their higher temperature. The pressure needed to prevent degassing inside a plant and thus to minimize scaling and uncontrolled degassing was calculated for the example of the thermal water cycle at Neustadt-Glewe (brine with the highest gas content). About 2 bars are sufficient to prevent degassing; however, flow effects require increasing the pressure up to about 4 bars.

The constant composition of both the dissolved solids and gases over a period of 2 to 3 years is a sign of a relatively large spatial uniformity of the aquifers. Therefore the continuous operation of the plants seems unlikely to be endangered by a change in the chemical composition of the brines.

The results of this study have shown that during the hydrodynamic reconnaissance as well as during the operation of a geothermal heat plant, precise knowledge of the gas concentration is of essential importance.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Das Norddeutsche Becken ist hinsichtlich der Rohstoffressourcen für die Bundesrepublik Deutschland von besonderem Stellenwert. Von gegenwärtig wirtschaftlicher Bedeutung sind Erdöl- und Erdgaslagerstätten, Salzvorkommen sowie hochsalinare Tiefenwässer. Letztere treten an wenigen Stellen zu Tage, sind aber im Rahmen der Kohlenwasserstoffexploration in größeren Tiefen durch eine Vielzahl von Tiefbohrungen nachgewiesen worden. Diese Wässer besitzen durch ihre hohe Temperatur ein beträchtliches Wärmepotential, das für die Energiegewinnung aus Erdwärme genutzt werden kann.

Die Erdwärmegewinnung beschränkt sich global derzeit auf den Tiefenbereich bis 3 km, wobei 3 Nutzungsarten unterschieden werden (BGR, 1999): Die Stromerzeugung aus Heißdampf- oder Heißwasserreservoirs (hydrothermale Hochenthalpie-Vorkommen, >150 °C), die Direktwärmenutzung von Warm- und Heißwasseraquiferen (hydrothermale Niedrigenthalpie-Vorkommen, <150°C) und die Wärmenutzung aus der oberflächennahen Bodenschicht mittels Wärmepumpen.

Die weltweiten hydrothermalen Niedrigenthalpie-Ressourcen wurden auf 100000 Exajoule (1 EJ=10¹⁸ Joule) geschätzt und als eine bedeutende Energiequelle eingestuft (BGR, 1999). Die wirtschaftliche Nutzung ist aber durch die hohen Investitionskosten, die hohen Wärmeverteilungskosten und das Fündigkeitsrisiko z.Z. noch eingeschränkt. Demgegenüber steht die Umweltverträglichkeit dieser erneuerbaren Energiequelle durch den sehr niedrigen CO₂-Ausstoß sowie die mögliche sekundäre Nutzung des Thermalwassers für balneologische Zwecke. Für Deutschland beträgt das technisch nutzbare Potential hydrothermalen Erdwärmes 198 EJ (KAYSER & KALTSCHMITT, 1998). Dieses Gesamtpotential verteilt sich entsprechend auf die Gebiete mit hydrothermalen Energievorräten in Deutschland (Abb. 1.1): Süddeutsches Molassebecken (88 EJ), Norddeutsches Becken (50 EJ) und Oberrheingraben (60 EJ).

1.1 Geothermische Energiegewinnung in Norddeutschland

1.1.1 Existierende Heizwerke

In Mecklenburg-Vorpommern wird Erdwärme aus hydrothermalen Niedrigenthalpie-Vorkommen in Neustadt-Glewe, Neubrandenburg und Waren gewonnen. Die Lokationen dieser Geothermieanlagen sind aus Abb. 1.1 ersichtlich.

Abb. 1.2 zeigt das Schema einer Dubletten-Anlage, nach deren Prinzip die Anlagen in Mecklenburg-Vorpommern arbeiten. Aus einem geeigneten Aquifer wird Thermalwasser mittels einer Unterwasserpumpe gefördert. Nach Filterung wird die Wärme der Sole mit Wärmeübertragern auf das Wasser des Heizkreislaufs transferiert. Je nach Temperatur des geförderten Wassers ist zusätzlich eine Wärmepumpe eingebaut. Das erhitzte Heizwasser liefert Wärme für die angeschlossenen Haushalte und Betriebe. Das abgekühlte Salzwasser wird anschließend über eine zweite Bohrung in den Aquifer reinjiziert. Somit ist ein Druckausgleich im Aquifer gewährleistet. Hinzu kommt, daß die hochmineralisierten Wässer aus Gründen des Umweltschutzes nicht dem oberirdischen Wasserkreislauf zugeführt werden können. Die bei Wartungsarbeiten aus der Anlage austretenden Wässer (sog. Slopwässer) werden in Slopgruben zur Entsorgung aufgefangen. Eisenausfällungen durch den Eintrag von Luftsauerstoff schränken die mögliche Reinjektion dieser Slopwässer ein (SEIBT et al., 1997a). Um eine ge-

nerelle Kontamination des Thermalwassers durch den Eintritt von Luftsauerstoff zu verhindern, sind einige Geothermianlagen mit einer Inertgasbeaufschlagung ausgestattet.

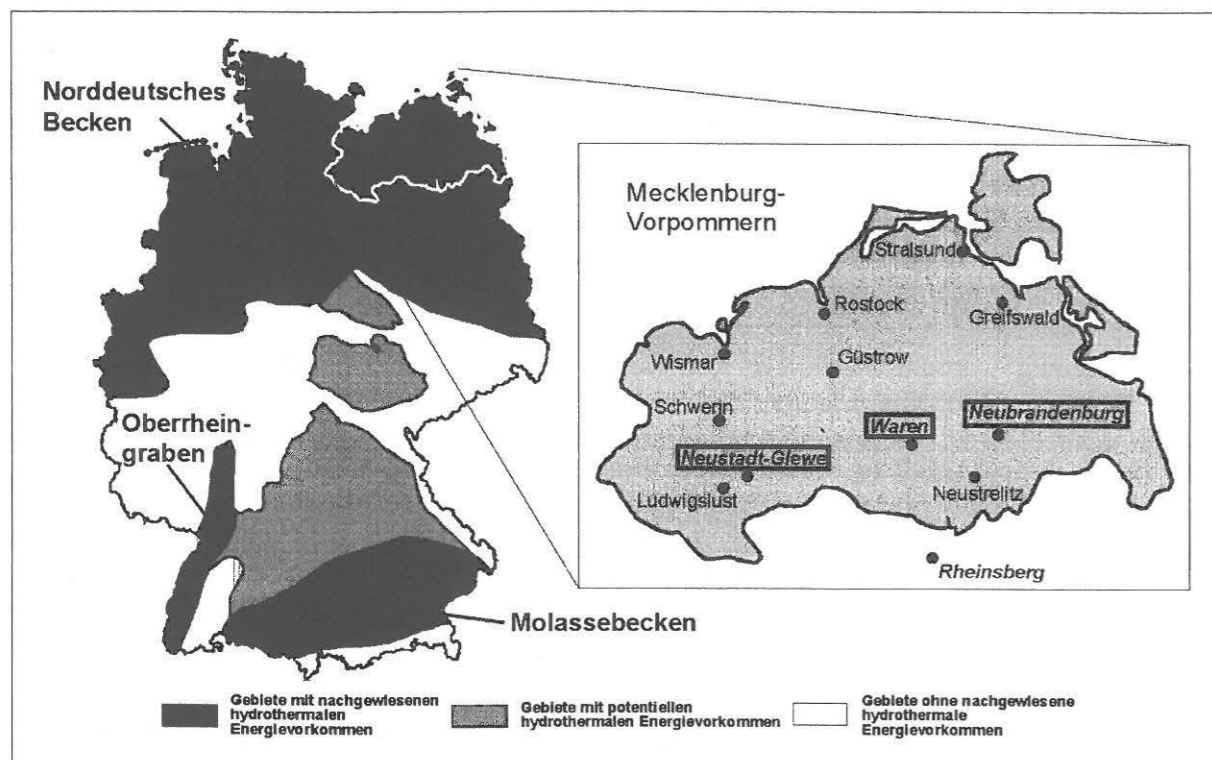


Abb. 1.1: Geographische Lage der Anlagen zur hydrothermalen Energiegewinnung von Neustadt-Glewe, Neubrandenburg und Waren innerhalb des Norddeutschen Beckens, ein Gebiet mit nachgewiesenen hydrothermalen Energievorkommen. Neben diesen Bohrungen wurden zusätzlich Wasser und Gesteine der Erkundungsbohrungen Rheinsberg (Brandenburg) und Hamburg untersucht (modifiziert nach KAYSER & KALTSCHMITT, 1998).

| Lokation | Neustadt-Glewe | Neubrandenburg | Waren |
|---|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Nutzhorizont | Keuper-Sandstein (Contorta-Schichten) | Keuper-Sandstein (Postera-Schichten) | Keuper-Sandstein (Contorta-Schichten) |
| Bohrung | Gt NG 1/88 | Gt N 1/86 | Gt Wa 1/81 |
| mittlere Teufe [m] | 2250 | 1250 | 1530 |
| Mächtigkeit [m] | 67 | 29 | 38 |
| Porosität [%] | 21.6-22 | 28.5-30 | 31 |
| mittlere Permeabilität ¹⁾ [10^{-13} m^2] | 7.0-8.2 | 8.2-9.5 | 15 |
| Fördertemperatur [°C] | 98 | 54 | 63 |
| Salinität [g/l] | 227 | 133 | 158 |
| Schichtwasserdichte [g/cm^3] | 1.147 | 1.089 | 1.105 |
| pH-Wert | 5.2 | 6.2 | 5.9 |

Tab. 1.1: Wichtige geologische Parameter der Anlagen in Nordostdeutschland, die nach dem Dubletten-Einschicht-Prinzip Wärme aus Thermalwässern gewinnen (SEIBT et al., 1997; ¹⁾ senkrecht zur Kernachse). Technologische und wirtschaftliche Aspekte der Anlagen sind bei HUENGES et al. (1998) und KALTSCHMITT et al. (1999) beschrieben.

Die Geothermianlagen in Norddeutschland sind teilweise schon seit Mitte der 80er Jahre in Betrieb. Ausgewählte Parameter der drei Anlagen sind in Tab. 1.1 zusammengestellt. Alle Anlagen fördern Salzwasser aus Formationen ähnlichen Alters (vgl. Abb. II, Anhang), unterscheiden sich z.B. in der Förderteufe (und somit auch Aquifertemperatur) und den speichergeologischen Eigenschaften zum Teil jedoch deutlich. In Neustadt-Glewe wird Wasser aus

einer Teufe von 2220 m gefördert; dies ist mit einer Formationstemperatur von 99 °C zugleich die heißeste und salzreichste Sole der drei Anlagen.

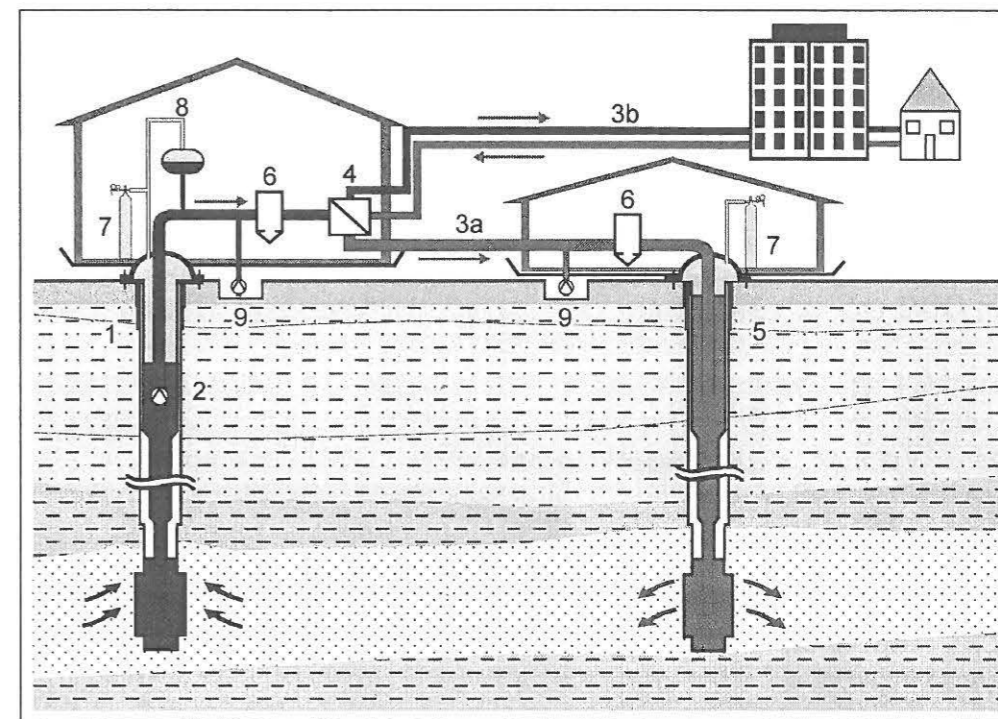


Abb. 1.2: Prinzip einer geothermischen Anlage, die nach dem Dubletten-Prinzip arbeitet: 1 Förderbohrung, 2 Förderpumpe, 3a Thermalwasserkreislauf, 3b Heizwasserkreislauf, 4 Wärmetauscher, 5 Injektionsbohrung, 6 Filter, 7 Inertgashaltungssystem, 8 Ausgleichsbehälter (Pufferungssystem), 9 Slopgruben (nach SEIBT et al., 1997a).

1.1.2 Erfahrungen und Kenntnisstand

Der Erkundung geothermisch nutzbarer Tiefenwässer wurde seit 1980 vor allem auf dem Gebiet der ehemaligen DDR Beachtung geschenkt (DIENER et al., 1984). Erste Erfahrungen im Betrieb von geothermischen Heizwerken stammen auch aus Nordostdeutschland. Die Ergebnisse sind nur zum Teil veröffentlicht worden und existieren oft nur als interne Berichte.

Als potentielle Speichergesteine für die Gewinnung von Erdwärme sind nur Gesteine mit bestimmten Eigenschaften nutzbar. Besonders geeignet sind poröse, hochpermeable Gesteine, deren Porenraum mit Schichtwasser gefüllt ist.

Die Eignung von Speichergesteinen wird anhand der Mächtigkeit und der speichergeologischen Eigenschaften beurteilt. Die speichergeologischen Eigenschaften Porosität und Permeabilität sind dabei von wesentlicher Bedeutung. Diese werden durch die charakterisierenden Eigenschaften wie Korngrößen- und Porenradialverteilung, Schichtgefüge sowie Bindemittel- und Zementanteil des Speichergesteins bestimmt. Letztere können dazu beitragen, daß ein primär guter Porenspeicher durch sekundäre Zementation (z.B. Abscheidung von Mineralen durch in den Poren zirkulierendes Wasser) unbrauchbar wird. Als Richtwerte eines guten Porenspeichers für die Nutzung niedrigerthermalen Wässers gelten (ROCKEL & SCHNEIDER, 1992): Porosität >20 %, Permeabilität > $5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$, Mächtigkeit >20 m. Porosität und Permeabilität können zwar im Probenmaßstab im Labor bestimmt werden, gesicherte Aussagen über die Nutzbarkeit eines Speichers sind jedoch nur zusammen mit Förder- und Injektionstests möglich.

Mit diesen den Aquifer betreffenden Aspekten können folgende geologische Voraussetzungen für die Nutzung hydrogeothermaler Energie definiert werden (SCHÖN & ROCKEL, 1991):

- Auftreten einer geeigneten porösen, wasserführenden Gesteinschicht
- ausreichende vertikale und laterale Verbreitung der betreffenden Schicht
- möglichst hohe Temperatur der Schicht bzw. des Porenwassers
- Eignung des Thermalwassers (Chemismus, Gasgehalt) für das technologische Verfahren

Für die Nutzung von Schichtwässern zur geothermischen Energiegewinnung kommen in Norddeutschland hauptsächlich Sandsteine in Frage. Durch die intensive Forschung in der ehemaligen DDR auf dem Gebiet der geothermischen Nutzung von Tiefenwässern und der Kohlenwasserstofferkundung in Norddeutschland (z.B. BOIGK, 1981), sind bestimmte Horizonte als Aquifere mit ausgesprochen guten Speicher- und Nutzeigenschaften für dieses Feld ausfindig gemacht worden. Diese treten hauptsächlich in folgenden Formationen auf (SCHÖN & ROCKEL, 1991): mittlerer Buntsandstein, Keuper (Contorta, Postera, Rhät), Lias (Hettang) und Dogger (vgl. Abb. II, Anhang). Eine Übersicht über potentiell nutzbare Aquifere geben DIENER et al. (1984).

Die Eignung des Thermalwassers (Chemismus, Gasgehalt) für das technologische Verfahren ist Gegenstand der Arbeiten und Sammelwerke von SCHNEIDER (1990), SCHÖN & ROCKEL (1991), HOLLDORF et al. (1992), ROCKEL & SCHNEIDER (1992), HOTH et al. (1997), ROCKEL et al. (1997), SEIBT et al. (1997a) und SCHALLENBERG et al. (1999). Auf diese Arbeiten wird im Rahmen der Problem- und Aufgabenstellung näher eingegangen.

1.2 Problem- und Aufgabenstellung

1.2.1 Betriebstechnische Aspekte

Durch die erforderliche Reinjektion der Solen können sich die geochemischen und mikrobiologischen Milieus der Wässer bedingt durch Druck- und Temperaturvariationen sowie Änderungen in der chemischen Zusammensetzung verändern. Um mögliche Folgereaktionen abzuschätzen zu können, muß die stoffliche Zusammensetzung der Salzwässer bekannt sein. Hinzu kommen technologische Aspekte, die die übertägige Anlage zur Energiegewinnung betreffen. Um die Lebensdauer einer geothermischen Anlage zu prognostizieren und den langzeitlichen Betrieb einer Anlage zu gewährleisten, muß die chemische Zusammensetzung des geförderten Thermalwassers bekannt sein. So können direkte Konsequenzen für den Betrieb einer Anlage (z.B. durch Korrosion) und mögliche Folgereaktionen durch Eingriffe in das hydrochemische Milieu abgeschätzt werden. Als Folgen der Veränderungen des hydrochemischen und mikrobiologischen Milieus sind zu nennen¹:

- Fällungsreaktionen
- Scaling-Bildung (Abscheidungen)
- Freisetzung von Gasen
- verändertes Langzeitverhalten der Fluide

Diese Prozesse werden von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Dabei sind Temperatur, Druck, Konzentrationen gelöster Feststoffe, mikrobiologische Aktivität und nicht zuletzt die

¹ Manche Autoren unterscheiden nicht zwischen der Ausfällung und dem Abscheiden der Ausfällungsprodukte („Scaling“) und bezeichnen beide Prozesse als Scaling.

Konzentration und das Verhalten von in den Wässern freien und gelösten Gasen von wesentlicher Bedeutung.

Konzentrationsänderungen von Gasen wie CO₂ und H₂S (z.B. durch Gasfreisetzung) bewirken eine Störung des hydrochemischen Gleichgewichtes und eine Änderung des pH-Wertes. Dadurch kann es zur Ausfällung und Abscheidung von Carbonaten (GARAGUNIS, 1980; GIESE, 1997; SEIBT et al., 1999), Sulfaten (COLLINS, 1975), Sulfiden (CRIAUD & FOUILLAC, 1989) und Silikaten (STEFÁNSSON, 1997) innerhalb der Verrohrung einer Anlage und/oder im Aquifer kommen. Innerhalb der Anlage und im Speicher selbst besteht unter diesen Voraussetzungen die Gefahr der Blockierung (HOLLDORF et al., 1992).

Die Erniedrigung der Temperatur eines Thermalwassers durch den Wärmeentzug kann zum Überschreiten des Löslichkeitsproduktes von Salzen führen, so daß es z.B. zu Ausfällungen von Sulfaten wie BaSO₄ oder SrSO₄ kommt. KÜHN (1997) hat gezeigt, daß solche Ausfällung innerhalb der Anlagen in Neubrandenburg und Neustadt-Glewe nicht zu erwarten sind. Fällungsreaktionen können auch durch mikrobiologische Aktivitäten hervorgerufen werden. Ausfällungen von Sulfiden nach Reduktion von Sulfat durch Bakterien können daraus resultieren. Sulfatreduzierende und andere Mikroorganismen sind von KÖHLER et al. (1996) im geothermisch genutzten Thermalwasser der Anlage in Neustadt-Glewe nachgewiesen worden. Der Eintrag von Luftsauerstoff verursacht die Ausfällung von Eisenverbindungen (SEIBT et al., 1997a).

Auch das Freisetzen von Gasen infolge von Druckerniedrigung selbst kann zu technologischen Problemen führen (SCHÖN & ROCKEL, 1991). Gase, die bei Aquiferbedingungen in Lösung sind, werden durch Druckentlastung übertage freigesetzt. Dadurch kann es innerhalb einer Anlage zu strömungstechnischen Problemen auf Grund des entstandenen Zweiphasengemischs kommen (RINKE, 1999). Handelt es sich bei den freigesetzten Gasen um brennbare Gase, können entzündliche Gasgemische entstehen, deren Entflammbarkeits- bzw. Explosionsrisiko es abzuschätzen gilt.

Bei der Erkundung und Nutzung sedimentärer Becken kommen geochemische Methoden zum Einsatz, die auch im Rahmen der hydrothermalen Energiegewinnung Anwendung finden. Einige der bereits beschriebenen Probleme sind mit denen, die bei der Behandlung von Ölfeldwässern auftreten, vergleichbar. Ölfeldwässer sind zumeist stark salzhaltige Tiefenwässer, die bei der Gewinnung von Kohlenwasserstoffen anfallen (z.B. COLLINS, 1975) und zur Aufrechterhaltung des Lagerstättendrucks und zur Entsorgung wieder in den Untergrund reinjiziert werden müssen. Weiterhin werden unter dem Einsatz von geochemischen Methoden potentielle Formationen auf ihre Eignung z.B. als Gasuntergrundspeicher hin überprüft (MISSBACH et al., 1981). Bei der Eignungsprüfung von Salzstöcken zur Lagerung von Sonderabfällen (insbesondere radioaktive Stoffe) werden die in dieser Arbeit eingesetzten geochemischen und gasgeochemischen Methoden ebenfalls angewandt (z.B. MÜHLENWEG, 1990; GELLERMANN et al., 1991; OSENBRÜCK et al., 1998), da das Verhalten der dort auftretenden Fluide die Eignung eines Salzstockes maßgeblich beeinflusst (vgl. KNAUTH et al., 1980; ROEDDER & BASSETT, 1981; POSEY & KYLE, 1988).

1.2.2 Geowissenschaftliche Aspekte

Fluide sind für viele chemische, physikalische, mechanische und dynamische Prozesse in der Erdkruste verantwortlich. Durch sie werden das rheologische Verhalten der Gesteine, die Seizmitizität, Schmelz- und Kristallisationsprozesse, Metamorphosereaktionen und Redoxverhältnisse beeinflusst. Zirkulierende Fluide sind beispielsweise ein wichtiges Medium für den Stoff- und Wärmetransport innerhalb der Kruste. Eine wesentliche Rolle spielen dabei H₂O und CO₂.

Etwa 20 Vol.-% der meisten Sedimentbecken bestehen aus Porenwässern, die eine große Variationsbreite an Drücken, Temperaturen und chemische Zusammensetzungen besitzen (HANOR, 1994). Die Zusammensetzung dieser Fluide liefert bedeutende Informationen für die geochemische, hydrologische, thermische und tektonische Evolution der Erdkruste sowie Einblicke in eine Reihe von anwendungsspezifischen Fragestellungen wie die Entstehung von Erz- und Kohlenwasserstofflagerstätten oder deren Nutzungspotential.

Spurengase wie die Edelgase und Stickstoff können wichtige geochemische Hinweise zur Klärung fluidgenetischer Fragestellungen liefern. Da sie chemisch inert sind, eignen sie sich als Indikator für die Genese von Fluiden, die eine komplexe geochemische Geschichte durchlaufen haben. Dies trifft im besonderen für die Edelgase und deren Isotope zu, da ihre Verteilung sowie ihre Produktion nur durch physikalische Prozesse gesteuert wird.

Die Untersuchung von Kohlenwasserstoffen (KW) und deren Isotope kann Aufschluß darüber geben, ob ihre Entstehung thermogenetisch oder bakteriell ist. Bei thermogenetischen KW ist es möglich, durch Isotopenuntersuchungen Hinweise auf das Ausgangsmaterial zu erlangen und so die Migrationswege der KW zu rekonstruieren.

Bestimmte Elemente eignen sich dazu, den Einfluß der Laugung von Salzen und/oder von Restlösungen aus der Meerwasserevaporation auf den Salzgehalt einer Sole festzustellen. So verhält sich z.B. Brom bei der Entstehung von Salzvorkommen konservativ. Dies bedeutet, daß Brom erst in einem sehr weit fortgeschrittenen Stadium der Meerwasserevaporation eigene Salzminerale bildet und nur untergeordnet in andere Salze eingebaut wird.

Bisher konnte die Entwicklung sedimentärer Tiefenwässer noch nicht zufriedenstellend geklärt werden. Die Rekonstruktion der Genese mit Hilfe der genannten Methoden kann einen bedeutenden Beitrag dazu liefern. Die Tiefenwässer Norddeutschlands stellen dabei ein ideales Untersuchungsgebiet dar, da, bedingt durch die rasche Förderung aus großer Tiefe, ihr physiko-chemischer Zustand an der Oberfläche die Lagerstättenbedingungen reflektiert.

1.2.3 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit setzt sich aus einem anwendungsbezogenen und einem grundlagenorientierten Teil zusammen. Beide Schwerpunkte basieren zum Teil auf denselben Methoden. Diese Verknüpfung wird in Abb. 1.3 deutlich und im folgenden erläutert.

Die für die Behandlung der betriebstechnischen und geowissenschaftlichen Fragen wichtigen Parameter wie Druck, Temperatur und chemische Zusammensetzung des Wassers (insbesondere die gelösten Gase) haben, wie oben dargelegt, weitreichende Konsequenzen für den Betrieb einer geothermischen Anlage. Die Kenntnis dieser Parameter sind sowohl bei der geowissenschaftlichen Vorerkundung als auch bei der Planung und nicht zuletzt während des Betriebes einer geothermischen Anlage von besonderer Bedeutung. So war die Bestimmung des Gasphase und deren Zusammensetzung zwar sowohl im Rahmen der Vorerkundung als auch nach der Inbetriebnahme der geothermischen Anlage Neustadt-Glewe vorgenommen worden. Nach diesen ersten Ergebnissen wurden im Thermalwasser der Anlage größere Mengen an brennbaren Gasen vermutet, eine zuverlässige Aussage bzgl. der Entflammbarkeit und des Explosionsrisikos war mit dem bis dahin vorhandenen Datenmaterial jedoch nicht möglich. Auf Initiative des Betreibers der Anlage sollte eine Überprüfung der Daten anhand neuerlicher Analysen und Langzeitbeobachtungen erfolgen.

Für die Beurteilung des Verhaltens der geothermisch genutzten Wässer im Thermalwasserkreislauf ist die Kenntnis bestimmter geochemischer Parameter von großer Bedeutung. Um die oben genannten Problem- und Fragestellungen (z.B. Scaling) behandeln zu können, müssen neben den allgemeinen geochemischen Daten vor allem das Gas-Wasser-Verhältnis und die Zusammensetzung der Gasphase bekannt sein. Die Bestimmung dieser Parameter war

daher eine wesentliche Aufgabe dieser Arbeit. Die Beobachtung der geochemischen- und gasgeochemischen Zusammensetzung über lange und kurze Zeiträume durch zeitlich wiederholte periodische chemische Analysen und ein mehrtägiges „Gas-Monitoring“ sollten diese Kenntnisse vertiefen.

Neben diesem anwendungsbezogenen Schwerpunkt war die Herkunft der Wässer und ihrer gelösten Bestandteile zu klären. Festzustellen war, ob die verschiedenen Fluide eine ähnliche Genese durchlaufen haben, die im Untergrund Norddeutschlands befindlichen Salzvorkommen mit den Tiefenwässern in Zusammenhang stehen und ob die in N-Deutschland vorkommenden Kohlenwasserstoffreservoirs mit den in den Solen gelösten Kohlenwasserstoffen in Verbindung gebracht werden können. Weiterhin galt es, die Verweilzeit der Wässer abzuschätzen. Um diese Ziele zu verwirklichen, sollten folgende geochemische Methoden, die sich zum Teil schon als Tracer bewährt haben und zum Teil neuartige Methoden darstellen, eingesetzt werden:

- ⇨ $^2\text{H}/^1\text{H}$ - und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verteilung im Wasser (als „Lösungsmittel“) zur Rekonstruktion des Entwicklungspfad des Fluids;
- ⇨ aussagekräftige Ionenverhältnisse (z.B. Br/Cl) sowie $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ - und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verteilung zur Erlangung von Hinweisen für die Herkunft der gelösten Feststoffe und deren Entwicklung;
- ⇨ Gasverhältnisse, Edelgasisotopenverteilung (insbesondere He und Ar) und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse der leichten Kohlenwasserstoffe zur Bestimmung der Herkunft der Gaskomponenten, deren Entwicklung und zur Abschätzung der Verweilzeit der Wässer anhand der radiogenen He-Akkumulation.

Ziel war es, anhand der so erhaltenen Hinweise schließlich ein Gesamtbild zur Rekonstruktion der Genese der untersuchten sedimentären Tiefenwässer und ihrer Komponenten zu skizzieren.

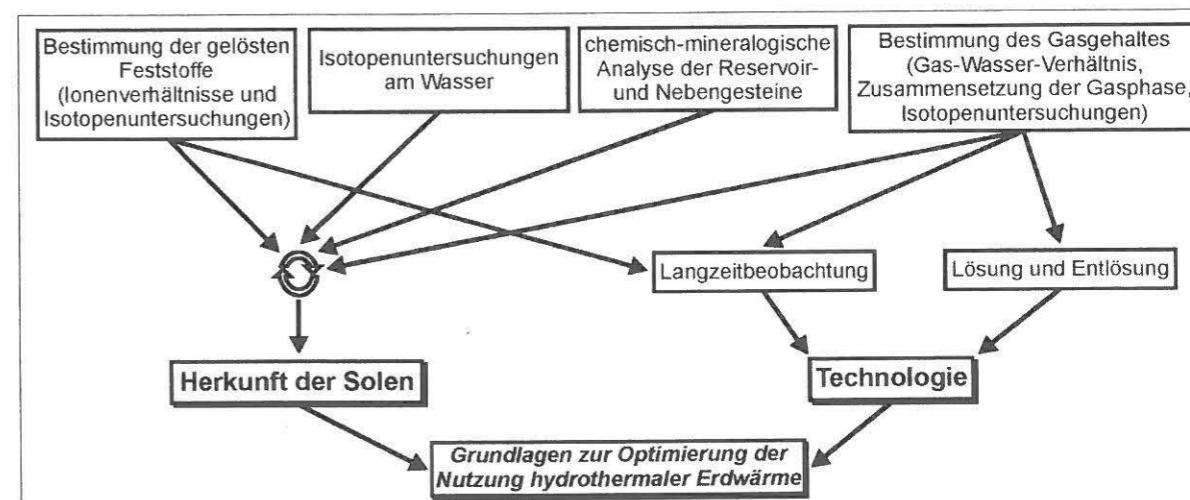


Abb. 1.3: Darstellung des Zusammenhangs zwischen den analytisch-geochemischen Methoden und den beiden Aufgabenschwerpunkten der vorliegenden Arbeit „Herkunft der Solen“ und „technologische Aspekte“.

2 Sedimentäre Tiefenwässer – Stand der Forschung und geologischer Rahmen der untersuchten Solen

2.1 Sedimentäre Tiefenwässer – Zusammensetzung und Kenntnisstand

Die Bezeichnungen für salinare Wässer aus größerer Tiefe, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, sind uneinheitlich und beruhen zum Teil auf verschiedenen Klassifikationen. Es werden zahlreiche Begriffe verwendet, die hier jedoch alle als Synonyme benutzt werden: Tiefenwässer, Porenwässer, Thermalwässer, Solen, Brines (engl.), Formationswässer, Schichtwässer u.a.

Während die meisten sedimentären Tiefenwässer Salinitäten besitzen, die deutlich größer als die des Meerwassers (35 g/l) sind, kennt man auch sedimentäre Becken, die keine hochsalinaren Fluide besitzen. In diesen Becken treten meist auch keine Evaporite auf (z.B. Süddeutsches Molasse-Becken). In vielen Becken nimmt die Salinität mit zunehmender Tiefe zu, gegenteilige Verhältnisse sind aber auch nicht selten (z.B. JONES et al., 1994). Insbesondere, wenn Evaporite vorhanden sind, besitzen die Solen mit zunehmender Tiefe höhere Salzgehalte. Dieses Phänomen ist jedoch nicht allgemein gültig. Die Ursachen für den Tiefen-Salinitätstrend sind nicht genau bekannt (POSEY & KYLE, 1988; KLINGE, 1991). Mineralauflösung (insbesondere Evaporite), Membranfiltration, Diffusion und Dichteschichtung werden als ursächliche Prozesse genannt (s. HANOR, 1987; POSEY & KYLE, 1988; KLINGE, 1991; sowie Verweise darin). HANOR (1987a) hat gezeigt, daß die Umschichtung von Porenwässern nach Laugung von Salzen (Dichteschichtung) in sehr großen Maßstäben vorstellbar ist.

Die Zusammensetzung des Gesamtlösungsinhaltes (TDS = Total Dissolved Solids) wird bei Salinitäten >10 g/l bei den Anionen zu 95 Gew.-% von Chlorid bestimmt. Weiterhin treten Bromid, Sulfat, Hydrogencarbonat und Carbonat als Hauptanionen auf. Bei niedrig-salinaren Wässern sind oft Hydrogencarbonat oder Sulfat neben Chlorid die dominierenden Anionen (HANOR, 1994). CAROTHERS & KHARAKA (1978) berichten sogar von außergewöhnlich hohen Acetatgehalten (>90 % Anionenanteil) in relativ niedrig salinaren Ölfeldwässern. Dies kommt jedoch vergleichsweise selten vor.

Im Gegensatz zu den Anionen ist die Variation der Kationenzusammensetzung sehr viel größer. Mit zunehmender Salinität nimmt die Dominanz von Natrium ab und die Gehalte an K, Mg und Ca steigen. Am größten ist dabei die Zunahme an Ca, das bei Solen, die 300 g/l TDS und mehr erreichen, die Kationenzusammensetzung dominiert.

2.1.1 Die Herkunft und Entwicklung von Formationswässern

Die Herkunft und Entwicklung von Formationswässern, insbesondere die Ursachen für die z.T. sehr hohen Salinitäten sind noch nicht ganz geklärt. Allgemein ist die Anreicherung/Verarmung eines gelösten Stoffes (oder eines bestimmten Isotops) im Wasser das Resultat mehrerer Prozesse, dessen Anfangskonzentration additiv und subtraktiv verändert werden kann (HANOR, 1987b): (1) Wasser-Gestein-Reaktionen, (2) Vermischung mit anderen Fluiden und (3) verschiedene Differenzierungsprozesse. Als Lösungsmittel (und somit Ausgangsfluid) werden sowohl eingeschlossenes Meerwasser („connate water“) als auch eingedrungenes Niederschlagswasser oder eine Mischung von beiden diskutiert.

Die Herkunft der hohen Salinität eines Tiefenwassers kann oft durch einen einzigen Prozeß nicht erklärt werden, wenn auch für die Genese vieler sedimentärer Tiefenwässer die Evapo-

ration von Meerwasser und/oder die Auflösung von Evaporiten eine entscheidende Rolle gespielt hat. Ausgesprochen hohe Salinitäten wie die bei CASE (1945) beschriebene CaCl_2 -Sole (643 g/l TDS) sind jedoch mit gewöhnlicher Meerwassereindampfung oder Evaporitauflösung nicht erklärbar. Meist spielen noch Austauschprozesse mit dem koexistierenden Nebengestein eine Rolle. Diese Prozesse sind sehr vielfältig (z.B. Dolomitisierung, Albitisierung, Adsorption und Ionenaustausch an Tonmineralen u.a.) und können einen signifikanten Teil zur Änderung der Zusammensetzung der Salinitäten und der Elementverteilung beitragen.

Hohe Salinitäten können auch durch die Evaporation kontinentaler Wässer erreicht werden. Diese Wässer unterscheiden sich jedoch in der Zusammensetzung des Salzgehaltes signifikant von den Solen, die durch eingedampftes Meerwasser entstanden sind: Bei eingedampften kontinentalen Wässern ist Na generell das am häufigsten auftretende Kation und als Hauptkomponente bei den Anionen können neben Chlorid auch Sulfat, Hydrogencarbonat und Carbonat in beträchtlichen Mengen auftreten.

Als Ursache für hohe Cl-Gehalte in salinaren Wässern kristalliner Herkunft wird die Hydrolyse von Cl-führenden Silikaten angenommen. Dieser Prozeß kann nach HANOR (1994) auf Grund von Massenbilanzierungsargumenten nicht als Quelle hoher Chloridgehalte in Wässern sedimentärer Becken herangezogen werden.

Die Reaktion von Wasser oder Meerwasser mit Silikaten oder Carbonaten unter hoher Temperatur und hohem Druck alleine kann derartige Salinitäten, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, nicht erzeugen, da das dominierende Anion Chlorid ist und andere Sedimentminerale außer Halit, Sylvit und Carnalit nicht ausreichend Chlorid führen (HANOR, 1987b). Nachfolgend werden die Prozesse, die für die Entwicklung und die hohen Salinitäten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Wässern verantwortlich sein können, in ihren Grundzügen beschrieben.

Evaporation von Meerwasser

Dieser Prozeß ist einer der wichtigsten bei der Erklärung der Entstehung der Zusammensetzung sedimentärer Fluide. Das Verdampfen von H_2O bei fortschreitender Evaporation führt nicht nur zu Solen, denen es möglich ist, durch Infiltration in tieferliegende sedimentäre Abfolgen einzudringen, sondern resultiert auch in der Ausfällung einer Abfolge von evaporitischen Na-, Ca-, Mg-, K- und Cl-Mineralen. Diese Fällungsprodukte können wieder während der Versenkung mit umgebenden Fluiden reagieren und somit deren Zusammensetzung beeinflussen. Die allgemeinen Prinzipien für die Entwicklung von Solen, die aus der Evaporation von Meerwasser hervorgehen, sind bei CARPENTER (1978) dargelegt, während MCCAFFREY et al. (1987) die Meerwasserevaporation im Detail untersucht haben.

Bei der Evaporation von Meerwasser entstehen zwei Typen von Fluiden: Bis zu einer Salinität von 330 g/l wird das Fluid von Na-Cl dominiert, bei höheren Salinitäten geht es durch den Verlust von Na bei der Halit-Fällung kontinuierlich in eine Mg-K-Cl- SO_4 -Sole über. Zwar entstehen durch Meerwasserevaporation Solen, deren Salinitäten den Gehalten natürlicher vorkommender Fluide ähnlich sind, doch kann nach HANOR (1994) Meerwasserevaporation alleine die Hauptkomponentenzusammensetzung eines sedimentären Tiefenwassers nicht herbeiführen. Durch eingedampftes Meerwasser entstehen Wässer mit Sulfat als Hauptkomponente, dieses tritt aber in den meisten Tiefenwässern nur als Nebenbestandteil auf. Außerdem sind hochsalinare Wässer, die durch die Meerwasserevaporation entstanden sind, Mg-dominierte Wässer, jedoch ist bei den meisten hochsalinaren Tiefenwässern Ca die Hauptkationenkomponente. Daher ist anzunehmen, daß zwar für eine Reihe von Solen Meerwasserevaporation als Vorläufer für die Entstehung der Salinität verantwortlich war, daß aber andere

Prozesse an der Bildung der Zusammensetzung der Hauptkomponenten beteiligt gewesen sein müssen (z.B. Mg-Entzug durch Dolomitisierung).

Auflösung von Evaporiten

Eine weitere Möglichkeit hochsalinare unterirdische Solen zu erhalten ist das Auflösen von Evaporiten durch meteorische Wässer aber auch durch Meerwasserrestlösungen. Entsprechende Lösungen sind nicht nur in der unmittelbaren Umgebung eines Diapirs zu finden, sondern können über mehrere Kilometer vertikal und sogar mehrere 10er Kilometer lateral transportiert werden (BRAY & HANOR, 1990).

Evaporite enthalten Abfolgen mehrerer verschiedener Minerale. Die Art und Weise der Auflösung dieser Abfolgen kann zu Solen führen, deren Zusammensetzung die inkongruente Löslichkeit eines Evaporits widerspiegelt.

Bei der Auflösung von Salzdomen in der Nähe von meteorischen Fließsystemen (also relativ oberflächennah), wird Halit bevorzugt aufgelöst, während Anhydrit zurückbleibt (POSEY & KYLE, 1988). Letzterer kann aber wiederum zu Gips hydratisiert werden („Gipshut“). In tieferen, salinaren Regimen ist die gleichzeitige Lösung von Halit und Anhydrit möglich (MCMANUS & HANOR, 1988). Die Löslichkeit von Anhydrit wird durch umgebende hochsalinare Fluide erhöht. Für die Auflösung von Evaporiten bedeutet dies, daß in geringen Teufen Na-Cl-Solen entstehen und in tieferen Regionen NaCl-Wässer mit einem deutlich höheren Anteil an gelöstem Calcium und Sulfat vorherrschen (HANOR, 1994).

Ein weiteres Beispiel für inkongruentes Auflösen beruht auf dem Verhalten von Na-K-Mg-Cl-Mineralabfolgen während ihrer fortschreitenden Subsidenz. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit der meisten Chloride in Wasser zu. Die Löslichkeit von Halit steigt jedoch im Temperaturbereich von 25–200 °C deutlich weniger stark an als die Löslichkeit von K-, Mg- oder Ca-Salzen (Ausnahme: Anhydrit fällt bei >150 °C aus). Wird ein mit verschiedenen Cl-Mineralen gesättigtes Fluid erhöhter Temperatur ausgesetzt, kann es zum Auflösen von K-, Mg- und Ca-Salzen kommen und dafür Halit ausgefällt werden.

Bei der Differenzierung zwischen den beiden Bildungsprozessen Meerwasserevaporation und Auflösung von Evaporiten kommt dem Bromid-Chlorid-Verhältnis als Merkmal der Entwicklung einer Sole eine große Bedeutung zu. Dieser Zusammenhang ist in Kap. 4.1.1 näher erläutert.

Membranfiltration

Hintergrund für die Untersuchung dieses Entstehungsprozesses sedimentärer Solen ist der Versuch, hohe Salinitäten in Wässern zu erklären, die aus evaporitarmen Becken stammen. Der Prozeß der Membranfiltration (Ultrafiltration, umgekehrte Osmose) betrifft den hydraulisch bedingten Fluß eines Fluids durch einen semipermeablen Tonstein. Neutrale Wassermoleküle können Tonsteine leichter durchdringen als Ionen, die als Folge einer elektrischen Doppelschicht um die Tonmineraler Körner „elektrostatisch“ abgewiesen werden. Dadurch steigt auf der einen Seite solch einer natürlichen „Membran“ die Salinität. Obwohl dieser Prozeß in Laborexperimenten dargestellt und physikochemisch erklärt werden kann, gibt es nach HANOR (1994) kein überzeugendes „Feldbeispiel“ für die Entstehung von Solen durch Membranfiltration. Daß Membranfiltration während der Genese von Solen doch eine entscheidende Rolle spielen könnte, wird durch den Einfluß dieses Prozesses auf die O- und H-Isotopenzusammensetzung des Wassers deutlich (s. Kap. 4.4 und Diskussion bei KHARAKA & CAROTHERS, 1986).

2.1.2 Gase in sedimentären Tiefenwässern

Allgemein werden bei der geochemischen Untersuchung von sedimentären Tiefenwässern den gelösten und freien Gasen gegenüber anderen gering konzentrierten Komponenten nur relativ wenig Beachtung geschenkt (z.B. ANDREWS & WILSON, 1987; BALLENTINE & O'NIONS, 1994; COLLINS, 1975). Dies hängt vermutlich mit der schwierigen Probenahme zusammen. Viele Tiefenwässer treten auf natürlichen Wege zu Tage oder fallen als Nebenprodukt bei der Erdöl-Erdgas-Exploration oder dem Salzbergbau an. Dabei ist eine kontaminations- und störungsfreie Probenahme oft nicht mehr möglich. Es sei denn, es besteht die Möglichkeit, in einer Bohrung eine Tiefenprobenahme oder einen Pumpstest durchzuführen.

Zur Interpretation von Gasdaten sedimentärer Thermalwässer können jedoch Arbeiten über reine Gasquellen vor allem im Zusammenhang mit der Kohlenwasserstoffexploration herangezogen werden, da die potentiellen Quellen der Gase gleicher Natur sind. Oft sind tiefe Solen mit Erdöl- und Erdgasen assoziiert. Insbesondere die Edelgase und deren Isotope stellen dabei ein wichtiges Hilfsmittel dar, da diese Spurengase Hinweise über Herkunft und Genese liefern können (z.B. HOOKER et al., 1985; MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984; OXBURGH et al., 1986; CASTRO et al., 1998). Abb. 2.1 zeigt ein prinzipielles Schema, wie Gase in ein Speichergestein und somit auch in sedimentäre Wässer gelangen können. Gase mit einem radiogenen Anteil (z.B. He, Ar) können beim natürlichen Zerfall von U, Th und K im Aquifer selbst oder in tiefer liegenden Schichten radiogen bzw. nukleogen produziert werden und anschließend aufsteigen. Andere Gase können aus dem Erdmantel hinzuwandern (z.B. He, CO₂). Eine weitere Möglichkeit ist der Eintrag von atmosphärischen Gasen durch Grundwässer meteorischen Ursprungs.

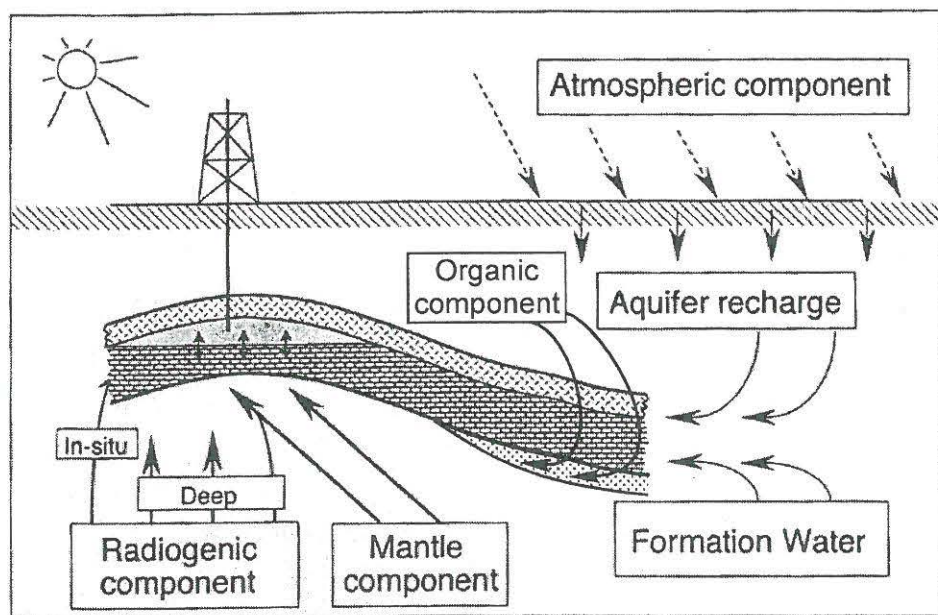


Abb. 2.1: Schema der Möglichkeiten zur Herkunft von Gasen in einem Aquifer (modifiziert nach BALLENTINE & O'NIONS, 1994).

Die Gase, die in Thermalwässern frei oder gelöst vorkommen, können in zwei Gruppen unterteilt werden: (1) reaktive Gase wie CO₂, H₂S, NH₃, H₂ und Kohlenwasserstoffe (wie z.B. CH₄, C₂H₆, usw.), die zusammen mit N₂ in der Regel die Hauptbestandteile der Gasphase bilden und an chemischen Gleichgewichtsreaktionen teilnehmen; (2) inerte Gase wie die Edelgase und N₂. Die Zusammensetzung der Gasphase ist von mehreren Faktoren abhängig, wie z.B. Druck und Temperatur im Reservoir, stoffliche Zusammensetzung der Mutter- und Speichergesteine sowie die Löslichkeit der einzelnen Gase im Fluid: He und N₂ zählen bei-

spielsweise zu den relativ schlecht löslichen Gasen; Ar und CO₂ sind dagegen weitaus besser löslich (z.B. FOGG & GERRARD, 1990; s. auch Kap. 5.2).

2.2 Zur Geologie des östlichen Teils des Norddeutschen Beckens

Das Norddeutsche Becken stellt einen Teil einer WNW-ESE-streichenden Senkungszone dar, die sich von England bis Polen erstreckt: die Mitteleuropäische Senke (Abb. 2.2). Dieses Tiefland ist den Mittelgebirgen vorgelagert und reicht in Deutschland im Süden etwa bis zur Linie Rheine-Hannover-Braunschweig-Magdeburg-Cottbus. Oft wird das Norddeutsche Becken selbst wiederum als Teilsenke der Norddeutsch-Polnischen Senke angesehen, die zusammen mit der Dänisch-Polnischen- und der England-Nordsee-Senke die Mitteleuropäische Senke bilden. Die entsprechenden Begriffe werden in der Literatur jedoch nicht einheitlich gebraucht. Die Entwicklung dieser Teilsenken ist vornehmlich durch die spät-tektonische Heraushebung des variszischen Morphogens, die Öffnung und Weitung des Nordatlantik und durch die alpidische Kollisionstektonik geprägt worden.

Nach Osten und Nordwesten existieren keine festen Grenzen des Norddeutschen Beckens: Im Nordwesten geht das Norddeutsche Becken in die Nordsee-Senke und im Osten in die Polnische Senke über.

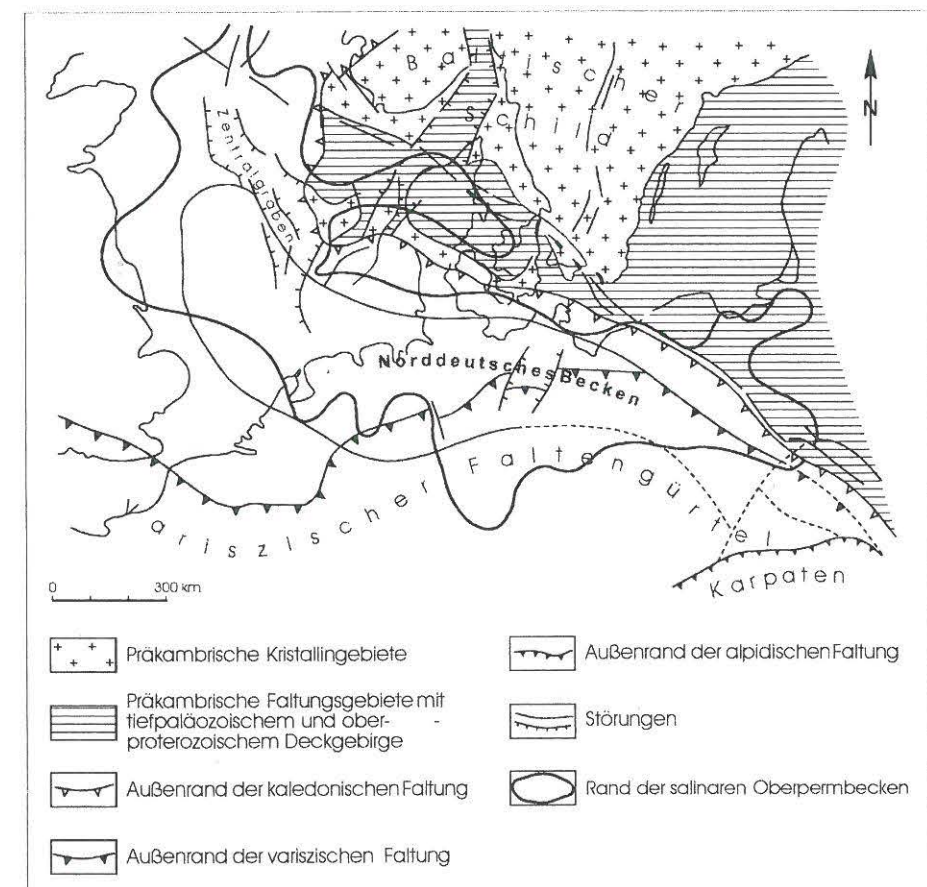


Abb. 2.2: Lage des Norddeutschen Beckens innerhalb der Mitteleuropäischen Senke (nach HOTH, 1997).

Struktur und Entwicklung des östlichen Teils des Nordostdeutschen Beckens

Das kristalline Grundgebirge des Oststeils des Norddeutschen Beckens ist präkambrischen bis variszischen Alters und wurde während seiner erdgeschichtlichen Entwicklung tief abgesenkt. Die Vorstellungen über den geologischen Tiefenbau Norddeutschlands sind je nach Autor verschieden (vgl. zusammenfassende Darstellung bei HOTH, 1997). Die Absenkung des Beckens erfolgt seit dem Mittleren Paläozoikum. Die Sedimentfolgen erreichen in den zentralen Bereichen Mächtigkeiten über 10 km (FRANKE et al., 1989) und bestehen aus Gesteinsfolgen paläozoischen bis känozoischen Alters mit eingeschalteten Vulkanitablagerungen. Etwa 55 Vol.-% der Sedimentationsfolgen entfallen auf permotriassische Sedimente (SCHECK, 1997). Details zur Stratigraphie der Ablagerungen des Nordostdeutschen Beckens sind den Abb. I und II des Anhangs zu entnehmen.

Die Absenkungsgeschichte wird in mehrere Phasen eingeteilt. SCHWAB (1985) unterteilt die Absenkung der Mitteleuropäischen Senke seit dem Oberkarbon analog aller kratonalen Senkungsstrukturen in mehrere Abschnitte: Anlage und Frühentwicklung sowie die Hauptstadien Hauptabsenkung (Perm bis Obere Trias), Differenzierungs- (Obere Trias bis Unterkreide) und Stabilisierungsstadium (Oberkreide bis Känozoikum).

SCHECK (1997) unterscheidet bei der Modellierung der Subsidenzgeschichte fünf Phasen: initiale Riftphase (Wende Karbon/Perm), thermische Subsidenz (spätes Rotliegendes bis mittlere Trias), Phase der Beckendifferenzierung (Keuper bis Unterkreide), Inversionsphase (Oberkreide) und schließlich die letzte känozoische Absenkungsphase als Randerscheinung der thermischen Subsidenz der Nordsee. Als initiale Mechanismen zur Beckenbildung kann eine Kombination aus Dehnung der Lithosphäre mit nachfolgendem rein thermisch bedingtem Mechanismus (Dichtezunahme der Lithosphäre durch Abkühlung) in Frage kommen (SCHECK, 1997).

Die Entwicklung der Struktur des östlichen Teils des Norddeutschen Beckens soll nachfolgend anhand der von SCHWAB (1985) erarbeiteten Analyse als eine mögliche Variante beschrieben werden. Die in der Literatur dargestellten Modelle beruhen auf der Interpretation der Ergebnisse von zahlreichen Bohrungen, die nur selten präkarbonische Schichten erreicht hatten. Auf dieser Basis ist nur eine Rekonstruktion der Absenkungsgeschichte seit dem Karbon möglich.

Das als Anlage und Frühentwicklung bezeichnete Stadium wird durch spätvariszische Vulkanite des Unterrotliegenden und Hauptmolasse-Sedimentation gekennzeichnet. Während dieses Stadiums kam es zur Ausbildung und Reaktivierung von Tiefenstörungen, die für das Aufsteigen der Magmen von Bedeutung waren. Die Vulkanite erreichen stellenweise Mächtigkeiten von über 3 km.

Das Hauptabsenkungsstadium wird zeitlich vom höheren Oberrotliegenden bis Mittleren Keuper eingeordnet. Innerhalb dieses Stadiums können wiederum zwei Abschnitte unterschieden werden, die durch eine Diskordanz getrennt sind. Die Absenkung ist zu Beginn des Hauptabsenkungsstadiums am stärksten und klingt zum Ende hin ab. Typisch für das Hauptabsenkungsstadium sind die zyklischen Sedimentationsabläufe mit geringen lateralen Faziesgradienten und die somit weite Verfolgbarkeit der lithologischen Horizonte sowie die Konstanz der Lage der wichtigsten Schwellen und Senkungszonen. Für den älteren Abschnitt (jüngeres Oberrotliegendes bis Mittlerer Buntsandstein) sind klastische Rotsedimente (fluvial und äolisch) mit teilweise eingeschalteten Salinaren sowie abgelagerte Carbonatgesteine und Evaporite des Zechsteinmeeres charakteristisch. Fluviale Sandsteine und limnisch bis brackisch abgelagerte Ton- und Siltsteine prägen den Beginn der Sedimentation der jüngeren Etappe. Danach kam es zur ingressiv-marinen Ablagerung von Carbonatgesteinen und Salinaren. Im Keuper ändert sich das Ablagerungsmilieu und es treten wieder dominierend konti-

mentale Sedimente auf. In die zumeist limnischen Ton- und Tonmergelgesteine sind einzelne Sandsteinhorizonte eingeschaltet. Der sich anschließende Mittlere Keuper zeichnet sich durch Anhydrit- und Gipseinlagerungen aus, gepaart mit partieller Ablagerung von Steinsalzen.

Der Übergang zum stark alpidisch beeinflussten Differenzierungsstadium erfolgte etwa zeitgleich mit der Zerlegung der paläozoischen Superkontinente in die heutigen Lithosphärenplatten. Dieses Stadium dauerte vom Oberen Keuper bis zur Unterkreide. In dieser Zeit wird das Becken in Teilsenken und entsprechende Hochgebiete differenziert. Im Zeitraum Malm/Unterkreide wurden diese Hochgebiete flächenhaft erodiert.

Den Höhepunkt der Salinartektonik stellen die mittel- und jungkimmerischen Bewegungen mit dem Durchbruch der zahlreichen Salzdiapire und der Entwicklung von Salzkissenstrukturen dar. Das Differenzierungsstadium ist in drei Etappen einzuteilen, die jeweils mit dem Vordringen des Meeres beginnen und dessen Rückzug enden. Somit sind marine Sedimentationsbedingungen für diesen Zeitraum prägend, die schon seit der Rättransgression an Bedeutung gewonnen haben.

Das abschließende Stabilisierungsstadium zeichnet sich durch Schreibkreide-Ablagerungen und der Sedimentation von sandig-tonigen Schichten mit Braunkohleeinlagerungen im Tertiär aus. Zu Beginn erfolgte eine weiträumige Absenkung und an der Grenze Coniac/Santon setzte eine tektonische Inversion von Beckenteilen ein. Dadurch kam es zu einer Zerlegung des Senkenraumes und nachfolgende Heraushebung und Erosion von Teilblöcken bzw. regionale Absenkung kratonaler Senken.

Bei dem von SCHECK (1997) aufgestellten Strukturmodell stimmen die einzelnen Entwicklungsphasen des östlichen Teil des Norddeutschen Beckens nicht ganz mit den Ausführungen von SCHWAB (1985) überein.

Das als initiale Riftphase bezeichnete Anfangsstadium der Beckenbildung wird zeitlich der Wende Karbon/Perm zugeordnet. In der Subsidenzgeschichte des Nordostdeutschen Beckens folgt nun die Phase der thermischen Subsidenz. Sie umfaßt den Zeitraum frühes Perm bis mittlere Trias. Es folgt die Differenzierungsphase, eine Beckenkonfiguration, die sich bereits im Muschelkalk abgezeichnet hat. Ab dem Keuper bis zur Kreide kam es zur Differenzierung des Beckens in kleinere Teilbecken. Dabei nimmt die Ausbildung des Rheinsberg-Trogs eine dominierende Stellung ein. Es kommt zu zunehmenden halokinetischen Bewegungen. Die nachfolgende Inversion fand in der späten Kreide statt und resultierte in einer erneuten Umstrukturierung des Beckens. Dabei wurden interne Beckenbereiche in WNW-ESE gerichtete Schollen zerlegt. Hinzu kam die Heraushebung einiger Blöcke. Den Abschluß der Beckenentwicklung bildet eine letzte Absenkungsphase im Känozoikum. Sie ist als Randerscheinung der thermischen Subsidenz der Nordsee zu erkennen, die zusätzlich durch starke Salzmobilisierung geprägt wird.

Der heutige Tiefenaufbau des Norddeutschen Beckens wird stark von den Ablagerungen der Zechsteinsalze und deren Mobilisierung geprägt. Deutlich wird dies in Abb. 2.3, in der das Oberflächenrelief des Zechstein dargestellt ist. Die entsprechenden Salzdiapire und -kissen reichen zum Teil bis in känozoische Schichten hinein. In den zentralen Bereichen der intensivsten Salztektone sind gesamten Zechsteinablagerungen in die Diapire gewandert (REINHARDT, 1993). Nördlich und südlich dieses Bereichs hat die Halokinese lediglich das Stadium von Salzkissen erreicht. Da die Salze des Zechsteins eine bedeutende Rolle bei der Diskussion der Daten dieser Arbeit spielen, soll deren Entwicklung und Struktur etwas eingehender dargestellt werden.

JARITZ (1995) faßt die möglichen Prozesse zur Entstehung der Salzstrukturen nach Revision mehrerer Literaturquellen für NW-Deutschland zusammen. Die häufigste Ursache ist demnach eine tektonisch induzierte Strukturbildung durch ältere oder gleichaltrige Sockelstörungen

unter den Salzstrukturen. Darüber hinaus werden zwei weitere Ursachen als Anstoß zur Halokinese bzw. Diapirismus beschrieben. Dies ist zum einen eine halokinetische Anfangsstörung, die den Anstoß zur Strukturbildung gegeben hat. Dabei bewirkt die Entwicklung einer Salzstruktur an den Außenflanken des Randsenkensystems eine kräftige Störung des Gleichgewichts zwischen Deckgebirge und Salzlager und ebnet somit den Weg für die nächsten Generationen von Salzstrukturen. Die dritte und zahlenmäßig kleinste Gruppe von Salzstrukturen geht auf die Bildung von physikalischen Anfangsstörungen durch kleine Anomalien epirogener Vertikalbewegungen zurück. Der Diapirismus selbst fand in der Mehrzahl der Strukturen infolge des halokinetischen Wachstums von Salzkissen und in anderen Gebieten unter Beeinflussung von Bruch- oder Aufschubstektone statt.

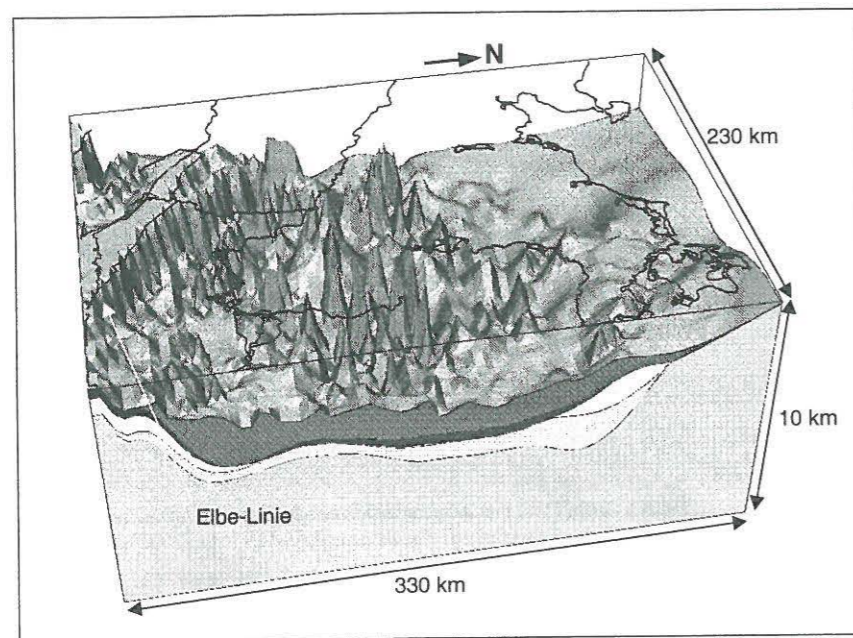


Abb. 2.3: Im Relief der Top-Zechsteinfläche wird die Bedeutung der salinaren Komponenten für die Struktur des Nordostdeutschen Beckens deutlich (SCHECK, 1997).

Die frühesten Salzbewegungen fanden im Muschelkalk statt (SCHECK, 1997; REINHARDT, 1993). In diesem Zeitraum war die Aktivität im Bereich der Elbe und am südöstlichen Beckenrand am stärksten. Danach ist eine stärkere lokale Halokinese im unteren und mittleren Keuper zu verzeichnen. Dies setzt sich bis in das Jura fort. Zu Beginn der Kreide dauert die halokinetische Aktivität bevorzugt im Süden an. Hier bildeten sich im Bereich der Elbe und in der Altmark verstärkt Randsenken. Zur Oberkreide hin nimmt die Dominanz der Halokinese ab. Dabei wandert Salz bevorzugt in die Randbereiche invertierter Blöcke ab. Die stärkste halokinetische Aktivität findet im Känozoikum statt, wobei die intensivste Salzmobilisierung im südöstlichen Bereich des Beckens zu beobachten ist.

2.3 Salinare Tiefenwässer in Norddeutschland - Hydro- und gasgeochemischer Kenntnisstand

Salinare Tiefenwässer sind im Norden Deutschlands im Rahmen der Erdöl- und Erdgaserkundung sowie der direkten Thermalwassererkundung in reicher Zahl erbohrt worden. Viele der gewonnenen Daten sind nicht veröffentlicht worden oder liegen nur als interne, schwer zugängliche Berichte vor. Dies gilt insbesondere für die Kohlenwasserstoffreservoirs sowie für Projekte, die im Zusammenhang mit der Erkundung von Salzlagerstätten zur Lagerung radio-

aktiven Mülls durchgeführt wurden. Hinzu kommt, daß umfassende chemische Analysen relativ selten sind, da oft bei den einzelnen Projekten nur speziellen Inhaltsstoffen besondere Beachtung geschenkt wurde.

Daten über Wässer aus unterschiedlichen Tiefen des östlichen Teils des Norddeutschen Beckens und Betrachtungen zu deren Genese sind bei LEHMANN (1974, 1974a), CARLÉ (1975), MÜLLER & PAPENDIECK (1975), MÜLLER & NEBEL (1976), ULLRICH (1991), SCHÖN & ROCKEL (1991), HOLLDORF et al. (1992), PLATT (1994), HOTH et al. (1997) und HANNEMANN & SCHIRRMEISTER (1998) zu finden. Hinzu kommen Arbeiten über Wässer des angrenzenden westlichen Teils des Norddeutschen Beckens (z.B. LOEHNERT et al., 1986; KLINGE, 1991; WOLF et al., 1993; THOMAS, 1994; WEDEWARDT, 1995; KLOPPMANN et al., 1998) und des Polnischen Beckens (DOWGIALLO & TONGIORGI, 1972; DOWGIALLO, 1975). Die geothermisch genutzten Wässer von Neustadt-Glewe und Neubrandenburg sind von KÜHN (1997; vgl. auch KÜHN et al., 1998) unter dem Aspekt geochemischer Folgereaktionen bearbeitet worden.

Der Chemismus der Thermalwässer in Nordostdeutschland variiert stark. Es sind Wässer vorhanden, deren Salzgehalte von Alkali-Ionen (Na, K) bis hin zu Erdalkalitionen (Ca, Mg) dominiert werden. Auch die Salinität der Wässer umfaßt ein breites Spektrum von lediglich wenigen g/l bis über 400 g/l. Eine zusammenfassende Darstellung der bekannten Tiefenwässer NE-Deutschlands wurde von ROCKEL et al. (1997), basierend auf einem Schema von MÜLLER & PAPENDIECK (1975), vorgenommen und ist in Abb. 2.4 dargestellt. Es fällt auf, daß bei einem großen Teil der salzhaltigen Wässer die Salinität mit der Tiefe zunimmt. Dies ist eine in Becken dieser Art oft beobachtete Erscheinung und wird auch von HANNEMANN & SCHIRRMEISTER (1998) für Tiefenwässer in Brandenburg bestätigt. Im Nordostdeutschen Becken gilt dies jedoch nur für die Aquifere des Tertiärs, der Kreide, des Jura und der oberen Trias. Abweichungen von diesem Trend sind durch Ablaugungen von Salzgesteinen in unmittelbarer Nähe erklärbar, d.h. diese Wässer besitzen höhere TDS-Werte gegenüber Solen gleicher Tiefe. Eine weitere Ursache für die Abweichung vom Salinität/Tiefen-Trend bei ähnlichen stratigraphischen Horizonten ist der hydrodynamische Einfluß von Störungszonen. Nach LEHMANN (1974, 1974a) können für die verschiedenen stratigraphischen Einheiten folgende durchschnittliche Salinitäten angegeben werden: Rotliegendes 280 g/l, Staßfurtkarbonat (Ca²⁺) 320 bis 330 g/l, Rhät 160 bis 180 g/l (Altmark >220 g/l), Lias 130 bis 160 g/l, Dogger 150 g/l, Malm 130 bis 150 g/l und Wealden 130 g/l. Im Mittleren Buntsandstein variieren die Gesamtlösungsinhalte am stärksten und reichen von <20 g/l bis zu einem sehr hohen Gesamtlösungsinhalt.

Die Zusammensetzung der gelösten Feststoffe variiert ebenfalls mit zunehmender Tiefe. Wie bei vielen Tiefenwässern sedimentärer Becken ist Chlorid das dominierende Anion, die Dominanz von Na bei den Kationen geht mit erhöhter Salinität (und somit auch Tiefe) zurück und Ca und Mg spielen eine größere Rolle. Mit fortschreitender Meerwasserevaporation wird Na der Sole durch Halit ausfällung entzogen. MÜLLER & PAPENDIECK (1975) unterteilen nach der Zusammensetzung der gelösten Feststoffe in ein postsalines, ein intrasalines und ein subsalines Thermalwasserstockwerk – je nach relativer Tiefenlage zum Zechsteinsalinar. Den postsalinen Bereich charakterisieren Na- und Cl-dominierte Wässer, während im intrasalinen Bereich Erdalkalitionen kennzeichnend für die Wässer sind. Das subsaline Stockwerk wird von Na-, Ca- und Mg-Ionen dominiert, wobei hier entweder Ca oder Na mit der höchsten Kationenkonzentration auftreten.

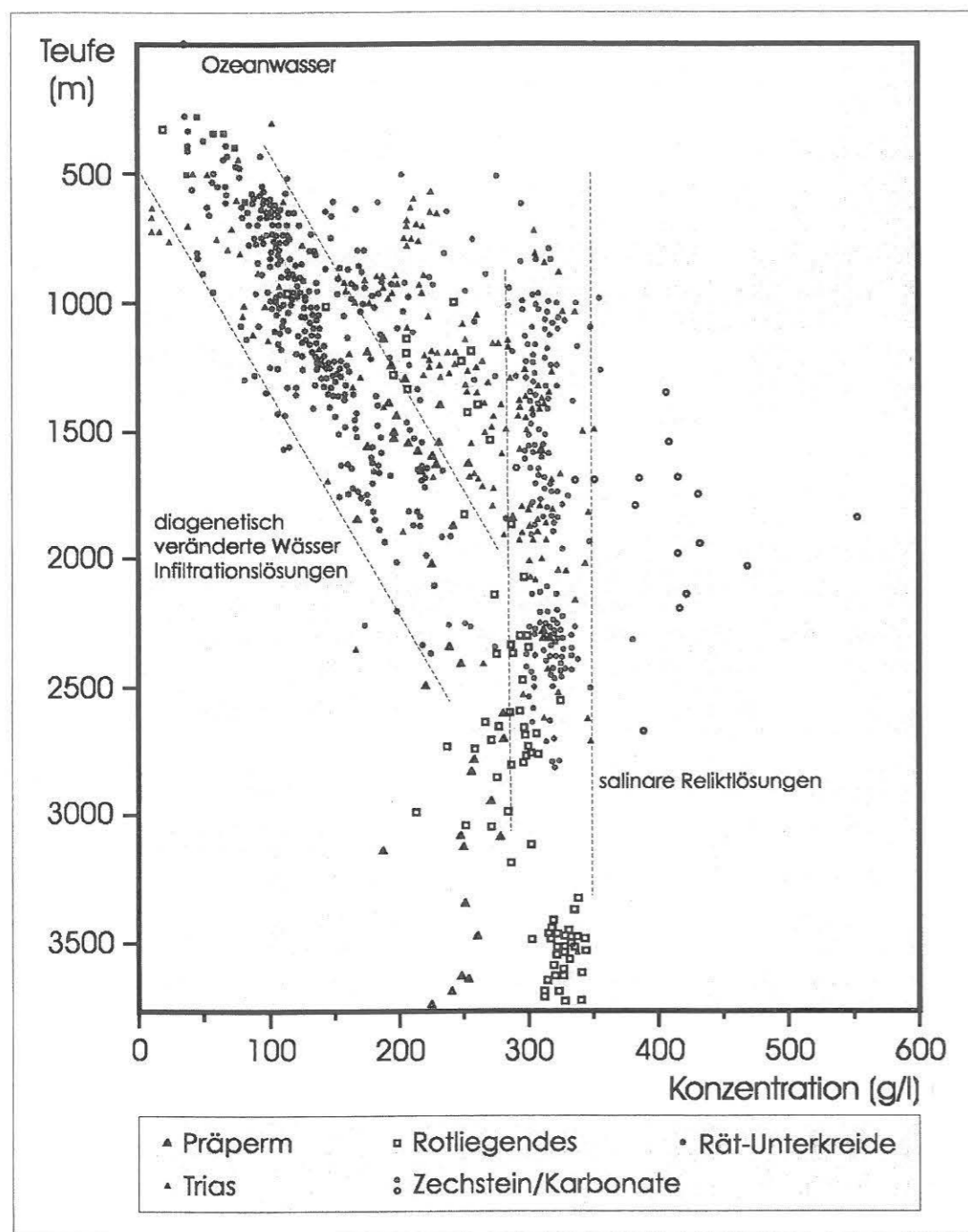


Abb. 2.4: Salinität von Thermalwässern Norddeutschlands aufgetragen gegen die Tiefe des Aquifers (nach ROCKEL et al., 1997).

Die Genese der salinaren Tiefenwässer NE-Deutschlands steht nach den bisherigen Kenntnissen in engem Zusammenhang mit der Entstehung von Salzlagern in der Umgebung der Wässer. Nach den Ausführungen HANNEMANN & SCHIRRMESTER (1998) über die Wässer in Brandenburg handelt es sich bei den Wässern in den Sedimenten der Trias um salinare Reliktwasser, während die Wässer im Komplex Rhät bis Oligozän durch Infiltration und Ablaugung geprägt sind. Die Wässer des Jura und der Unterkreide sind danach reine NaCl-Ablaugungswässer.

LEHMANN (1974a) hat anhand der Zusammensetzung der gelösten Feststoffe die grundlegende Entwicklung von Tiefenwässern des östlichen Teils des Norddeutschen Beckens rekonstruiert. Die Solen des Rotliegenden sind marine Sedimentationslaugen des Werrasalzablage-

rungsbeckens. Die Mutterlaugen sind von darüber liegenden Schichten (Werra-Folge) nach Meerwassereindunstung hohen Grades eingedrungen, wobei eine rege Wechselwirkung mit dem Nebengestein stattgefunden hat.

Bei den Tiefenwässern des Staßfurtkarbonats handelt es sich um syngenetische Sedimentationslaugen des Zechsteins aus der Zeit der Staßfurtperiode. Vorausgegangen war ein sehr hohes Eindunstungsstadium. Die Mischung mit Ablaugungslösungen und relativ geringer Austausch mit dem umgebenden Gestein während des kurzen Absinkens hat die Wässer sekundär verändert.

Die salinaren Wässer des Mittleren Buntsandsteins ähneln in ihrer Genese den Wässern des Rotliegenden. Es handelt sich um marine Sedimentationslaugen des Röt-Salzablagerungsbeckens (hohes Eindunstungsstadium), die durch Mischung mit Halitablauge-lösungen sekundär verändert wurden. Hinzu kommen starke Wechselwirkungen mit den Nebengesteinen während des Absinkens aus höher liegenden Schichten (Röt).

Die Formationswässer des Oberen Keuper (Rhät) bis Untere Kreide (Wealden) sind syngenetische Sedimentationswässer, die ihre hohen Salzgehalte durch Halitablaugeung der Salzstöcke erworben haben.

Über die Zusammensetzung der gelösten Gase in den sedimentären Schichtwässern in Nordostdeutschland ist bislang sehr wenig bekannt. Hinzu kommt, daß den Daten keine oder nur sehr wenig Informationen über die Analytik und die Art der Probenahme beigefügt sind, was eine Einschätzung der Datenqualität erschwert.

SCHÖN & ROCKEL (1991) geben für die Formationswässer der Bohrungen Gt Stralsund 2/85 (1580 m) und Gt Neuruppin 2/87 (1600 m) mehr als 90 Vol.-% N₂ an, im Wasser der Bohrung Gt Schwerin 3/87 (2060 m) ist ein CH₄-Anteil von 70-75 Vol.-% und bis zu 26 Vol.-% N₂ enthalten. Als Spuren werden CO₂, H₂, C₂H₆ und C₃H₈ angegeben. Diese Werte beziehen sich auf die Gasmengen, die mit maximal 60 ml/l Schichtwasser angegeben werden.

Als durchschnittliche Zusammensetzung mesozoischer Schichtgase in NE-Deutschland geben HOLLDORF et al. (1992) folgende Werte an: 70-95 Vol.-% N₂, 1-20 Vol.-% CH₄, 1 Vol.-% H₂, 1 Vol.-% CO₂, 1 Vol.-% He und Spuren höherer Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt gelöster Gase beträgt nach dieser Literaturquelle zwischen 50 und 200 ml/l salinaren Wassers.

Mehr Datenmaterial liegt über die in Nordostdeutschland prospektierten und zum Teil geförderten Kohlenwasserstoffe vor. Die Erdöl- und Erdgasführung ist an das Saxon, den Zechstein (Staßfurtkarbonat) und die Trias (Mittlerer Buntsandstein) gebunden (MÜLLER et al., 1993; GERLING et al., 1996).

Die Erdgase besitzen durchschnittlich sehr hohe Stickstoffkonzentrationen, die mehr als 90 Vol.-% erreichen können (MÜLLER et al., 1976). Die CH₄-Konzentrationen betragen 10 bis 90 Vol.-%, die H₂S-Gehalte variieren von 0.1 bis 7 Vol.-% (MÜLLER et al., 1993). SCHRETZENMAYR (1998) gibt einen Überblick über die Erdöl-Erdgas-Exploration in Brandenburg, in deren Rahmen 29 Lagerstätten prospektiert wurden. Davon sind 9 Gaskondensat-Lagerstätten und jeweils eine Gas- und eine Inertgaslagerstätte. Letztere beinhaltet 94 Vol.-% N₂ und erhebliche Mengen an He (SCHRETZENMAYR, 1998a). Bei den übrigen Gas- bzw. Gaskondensatlagerstätten werden die CH₄-Gehalte mit 5.6 bis 58.2 Vol.-% angegeben und die Konzentrationen an N₂ erreichen Werte bis zu 90 Vol.-%. Auch aus den als Öllagerstätten definierten Reservoirs konnten seit 1962 beträchtliche Mengen an Erdgas gefördert werden (SCHRETZENMAYR, 1998). In der Altmark weisen die Erdgase nach MÜLLER (1990; s. auch SCHUMACHER & MAY, 1990) 40-80 Vol.-% N₂ und CH₄-Gehalte von weniger als 20 bis über 60 Vol.-% auf.

Im Gegensatz zu den Thermalwässern des Norddeutschen Beckens wurden hydrothermale Wässer im süddeutschen Kristallin vergleichsweise weitaus häufiger auf ihre Gasgehalte hin

untersucht. Dort sind die Zusammensetzungen der in den salinaren Wässern gelösten Gase variabler. Der Vollständigkeit halber wird dies an den folgenden Beispielen kurz dargestellt.

Untersuchungen von PAUWELS et al. (1993) an Tiefenwässern des Rheingrabens im Rahmen des europäischen Hot-Dry-Rock-Projektes in Soultz-sous-Forêts ergaben für Solen aus Graniten und darüber liegendem Buntsandstein identische chemische und isotopische Charakteristika. Die Zusammensetzung der freien Gase wird mit 46 bis 67 Vol.-% CO_2 und 27 bis 37 Vol.-% N_2 angegeben. CH_4 tritt hier mit etwa 5 Vol.-% auf, der Wasserstoffanteil ist in den Proben vom Bohrlochkopf mit bis zu 20 Vol.-% relativ hoch. Letzteres führen die Autoren auf Reaktionen zwischen Sole und Verrohrung („casing“) zurück. Das Gas/Wasserhältnis wird mit etwa 1:5 angegeben. Die chemische Zusammensetzung und einzelne geochemische und isotopengeochemische Indikatoren sprechen für eine ähnliche Entwicklung der granitischen und sedimentären Wässer.

Untersuchungen im Rahmen der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) in der Oberpfalz haben gezeigt, daß dort die Formationsfluide im kristallinen Grundgebirge vorwiegend N_2 enthalten. Die Gasphase von Fluidproben aus verschiedenen Teufen (bis 5000 m) enthielt als Hauptbestandteile 70-90 Vol.-% N_2 und bis zu 32 Vol.-% CH_4 (ZIMMER, 1993; WEISE et al., 1995). Das bei einem Pumpstest der KTB-Vorbohrung geförderte Formationswasser (3850-4000 m) enthielt 0.8 l gelöstes Gas pro einem Liter Wasser (ZIMMER, 1993). In den Kristallinwässern der Nagra-Tiefbohrungen (Schweiz) ist ebenfalls N_2 die Hauptgaskomponente (KANZ, 1987). Untersuchungen von GIGGENBACH et al. (1991) am Laacher See (Vulkaneifel) zeigen eine deutliche CO_2 -Dominanz der Gasphase.

3 Probenahme und analytische Methoden

3.1 Probenahme

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse beruhen auf den Analysen von Proben aus 5 Bohrungen. Drei dieser Bohrungen werden zur hydrothermalen Energiegewinnung genutzt. An diesen in Betrieb befindlichen geothermischen Anlagen konnten sowohl Wasser- als auch Gasproben gewonnen werden. Die wichtigsten geologischen Parameter dieser Bohrungen sind in Tab. 1.1 aufgelistet. Die Einordnung der Aquifere in das lithologische Profil ist aus Abb. I und II (Anhang) ersichtlich. Die Proben wurden je nach örtlichen technischen Gegebenheiten der geothermischen Anlage vor oder nach dem Filter der Fördersonde entnommen (Abb. 1.2).

Aus Vorerkundungsarbeiten standen Fluidproben der Bohrungen in Rheinsberg und Hamburg zur Verfügung. Hier handelt es sich um Proben, die bei Pumpstests nach Abschluß der Bohrarbeiten genommen wurden. Die Möglichkeit der Entnahme gasdichter Wasserproben zur Bestimmung der Gase war dabei nicht möglich.

Durch die Thermalwasserbohrung Rheinsberg/M. 1 wurde ein Contorta-Sandstein (Oberer Keuper) aufgeschlossen, der bei einer mittleren Teufe von 1660 m eine Mächtigkeit von 90 m aufweist. Die Aquifertemperatur beträgt 67°C und das gespeicherte Thermalwasser besitzt eine Salinität von 172 g/l (Dichte= 1.113 g/cm^3). Die speichergeologischen Eigenschaften wurden mit 28 % Porosität und $1\text{-}2\cdot 10^{-12}\text{ m}^2$ Permeabilität ermittelt (LENZ & ROCKEL, 1995).

Die Bohrung Hamburg-Allermöhe 1 erschloß einen Contorta-Sandstein in einer mittleren Teufe von 3250 m. Dieser Aquifer besitzt eine Porosität von max. 12 % und eine Permeabilität von $0\text{-}19\cdot 10^{-15}\text{ m}^2$ bei einer Mächtigkeit von 72 m. Die Salinität der angetroffenen Sole beträgt 218 g/l (Dichte= 1.146 g/cm^3) und die Aquifertemperatur 128°C (LENZ et al., 1997; BEECK et al., 1998).

Als Gesteinsproben standen Bohrkerne der Förderbohrungen von Neustadt-Glewe und Neubrandenburg sowie der Bohrung Rheinsberg zur Verfügung. Eine Liste dieser Proben mit einer kurzen lithologischen Beschreibung ist im Anhang zu finden. Diese Proben stammen aus den Kernlagern der Geologischen Landesämter Mecklenburg-Vorpommern (Sternberg) und Brandenburg (Wünsdorf). Bei den Proben handelt es sich um Gesteine des jeweiligen Aquifers und der darüberliegenden Nebengesteine.

3.1.1 Wasserproben für die Analytik der gelösten Feststoffe und deren Isotope

Die Wasserprobenahme erfolgte mit wenigen Ausnahmen an jeder Lokation auf drei verschiedene Arten: mit Salzsäure, mit Salpetersäure und nicht angesäuert. Das Ansäuern diente zur Stabilisierung der Proben, um Fällungsreaktionen bei Luftkontakt zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurde vor dem Abfüllen jeweils soviel konzentrierte HCl (37 Gew.-%) bzw. HNO_3 (65 Gew.-%) in eine PE-Probenflasche gegeben, daß die Proben anschließend etwa 1 Gew.-% Säure enthielten. Soweit es möglich war, wurden jeweils gefilterte und ungefilterte Proben genommen. Das Filtrieren erfolgte je nach Probenvolumen mit Spritzenfilter ($0.2\ \mu\text{m}$) oder mittels Saugpumpe über ein Schott-Schraubfiltergerät mit einer Filterplatte (Fa. Schott, Porosität 3 = $16\text{-}40\ \mu\text{m}$) unter Vakuum. Konnte die Probenahme nicht selbst vorgenommen werden (Lokationen Hamburg und Rheinsberg), wurde ein Aliquot der Probe im Labor nach-

träglich filtriert, um Schwebstoffe und grobe Verunreinigungen zu entfernen. Die Aufbewahrung der Proben erfolgte in einem Laborkühlschrank bei etwa 7°C.

3.1.2 Gasdichte Wasserproben zur Bestimmung der gelösten Gase

Probenahme zur Gesamtgasanalytik

Bei der Probenahme für die Gasanalytik ist es unbedingt erforderlich Luftkontamination zu vermeiden. Daher wurde ein Verfahren angewandt, bei dem die Proben im Durchfluß genommen werden. Als Probenbehälter diente ein Glassammelrohr (250 und 500 ml) mit zwei Schliffhähnen, dessen Typ auch zur reinen Gasprobenahme eingesetzt wurde („Gasmaus“). Das Sammelrohr wurde mit der Entnahmestelle am Thermalwasserkreislauf nach dem in Abb. 3.1 dargestellten Prinzip verbunden. Am Ablauf des Rohres war zusätzlich ein mehrere Dezimeter langer Schlauch angebracht. Beim Durchströmen des Probengefäßes wurde dieser Schlauch komplett mit Probenwasser gefüllt, um das Eindringen von Luft beim Einschließen der Probe zu vermeiden. Das Thermalwasser floß so lange durch das Sammelrohr, bis sich ein scheinbares Gleichgewicht bzgl. Durchströmungsgeschwindigkeit und Entgasungserscheinungen eingestellt hatte und somit eine repräsentative Probenahme gewährleistet war. Zusätzlich ließ man zuvor so lange Sole abfließen, bis sich eine Temperaturkonstanz in der sich aufheizenden Verrohrung der Entnahmestelle eingestellt hatte. Das Sammelrohr wurde zuerst an dem Hahn verschlossen, der der Entnahmestelle am nächsten lag. Unmittelbar danach schloß man den zweiten Hahn, um so die Probe bei Atmosphärendruck einzuschließen.

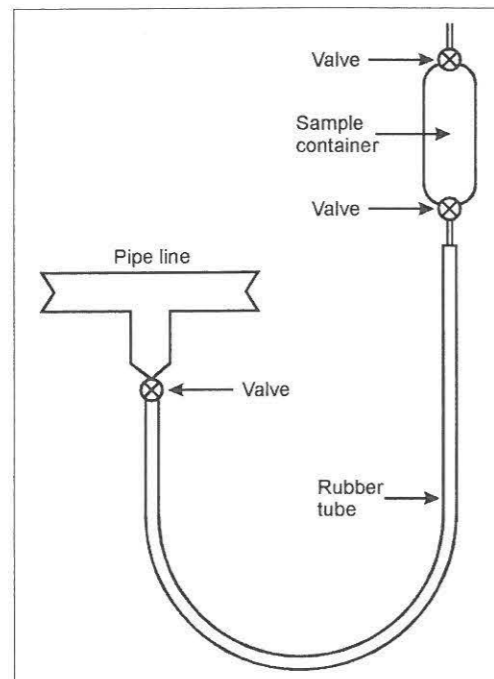


Abb. 3.1: Prinzip des Aufbaus der Probenahme im Durchfluß zur Gesamtgasanalytik aus Wasserproben (nach COLLINS 1975).

Eine Probenahme auf diese Art war, bedingt durch die örtlichen Gegebenheiten, nicht immer möglich. An der Anlage in Waren wurde das Tiefenwasser in ein Becherglas geleitet und mit einer Handpumpe anschließend sofort in die Sammelrohre gefüllt. An der Lokation Neustadt-Glewe war eine repräsentative Probenahme schwierig. Ursache dafür ist die hohe Wassertemperatur in Neustadt-Glewe und die daraus folgenden stärkeren Entgasungen bei Druckentlastung.

Proben für die Edelgasisotopenanalytik

Die Probenahme für die Edelgasanalytik erfolgte analog der Probenahme für die Gesamtgasanalytik. Als Sammelrohre dienten hier jedoch Kupferrohre mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einer Länge von 1 m, die an beiden Enden bei Atmosphärendruck mit Stahlklemmen gasdicht verschlossen wurden.

3.1.3 Gesteinsproben

Bei den untersuchten Gesteinsproben handelt es sich um Bohrkerne. Ausgewählt wurde sowohl Kernmaterial der thermalwasserführenden Aquifere selbst als auch Kernmaterial der darüber befindlichen Nebengesteine. Es standen Bohrkerne der Bohrungen Neubrandenburg 2 und 3, Neustadt-Glewe 1 und 2 sowie Rheinsberg 1 zur Verfügung. Eine Probenliste mit einer Kurzbeschreibung der einzelnen Proben ist im Anhang zu finden.

Zur Aufbereitung der Gesteine wurden die Proben zunächst mit einem Backenbrecher zerkleinert und anschließend in einer Achat-Kugelmühle analysenfein gemahlen. Danach wurden das Probenpulver gesiebt (<63 µm) und die verbleibenden Körner erneut aufgemahlen, um eine Homogenität der Analysensubstanz zu erreichen.

3.2 Notation der Isotopenverhältnisse

Die Angabe von Isotopenverhältnissen ist je nach Element verschieden. Dabei ist z.B. bei den Edelgasen und Sr die Angabe der Isotopenverhältnisse selbst üblich; ³He/⁴He wird meist zusätzlich in Relation zum ³He/⁴He-Verhältnis der Atmosphäre dargestellt (R/R_a). Die Isotopenverhältnisse weiterer Elemente wie ¹¹B/¹⁰B, D/H und ¹⁸O/¹⁶O werden hingegen als δ-Notation in Relation zu einem Standard als Abweichung von diesem in Promille angegeben:

$$\delta_{\text{Probe}}(\text{‰}) = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \cdot 1000 \quad (3.1)$$

R stellt das jeweilige Isotopenverhältnis dar. In Tab. 3.1 sind die untersuchten Isotope zusammen mit dem Angabenformat und dem entsprechenden Bezugsstandard angegeben.

| Element | untersuchte Isotopenverhältnisse | Angabe als | Bezugsstandard |
|-------------|--|--|---|
| Wasserstoff | D/H | δD | VSMOW |
| Helium | ³ He/ ⁴ He | ³ He/ ⁴ He u. R/R _a | Atmosphäre (R _a =1.39·10 ⁻⁶) |
| Bor | ¹¹ B/ ¹⁰ B | δ ¹¹ B | SRM NBS 951 |
| Kohlenstoff | ¹³ C/ ¹² C | δ ¹³ C | PDB |
| Sauerstoff | ¹⁸ O/ ¹⁶ O | δ ¹⁸ O | SMOW |
| Argon | ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar | ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar | - |
| Neon | ²⁰ Ne/ ²² Ne, ²¹ Ne/ ²² Ne | ²⁰ Ne/ ²² Ne, ²¹ Ne/ ²² Ne | - |
| Strontium | ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr | ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr | - |

Tab. 3.1: Untersuchte Isotopenverhältnisse und die entsprechenden Notationen und Bezugsstandards (VSMOW = Vienna Standard Mean Ocean Water, PDB = Pee Dee Belemnite, SRM NBS = Standard Reference Material National Bureau of Standards)

3.3 Bestimmung der gelösten Feststoffe

3.3.1 Bestimmung von Kationen und Anionen mittels ICP-OES, ICP-MS und IC

Die Bestimmung der Hauptbestandteile der gelösten Feststoffe erfolgte mit handelsüblichen Geräten. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit auf eine detaillierte Beschreibung der Geräte verzichtet und lediglich die Präparation der Proben näher erläutert.

Das **ICP-OES**-Verfahren („Inductively Coupled Plasma“, verbunden mit optischer Emissionsspektrometrie) diente zur Quantifizierung von Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} und Fe^{3+} . Zum Einsatz kam ein Gerät der Fa. Varian, Typ Liberty 200. Die Elemente Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} wurden in einer 1:100 verdünnten Probenlösung gemessen, Li^+ , Mn^{2+} und Fe^{3+} in einer 1:10-Verdünnung. Sämtliche Analysen wurden mit salpetersauren Proben durchgeführt. Als Referenz diente ein internationaler Wasserstandard; die Ergebnisse der Messungen dieses Standards sind in Tab. 3.2 dargestellt. Um den Einfluß der hohen Salinität und der Verdünnung auf das Verfahren zu überprüfen, wurde ein hochsalinärer Laborstandard mit einer ähnlich Zusammensetzung wie die Neustadt-Glewe-Sole hergestellt und als Kalibrationslösung verwendet. Die nach diesem Verfahren bestimmten Konzentrationen des internationalen Wasserstandard sind in den beiden rechten Spalten der Tab. 3.2 dargestellt. Das synthetisierte Salzwasser hatte die Zusammensetzung 10 mg/l Li^+ , 75 g/l Na^+ , 800 mg/l K^+ , 1.4 g/l Mg^{2+} , 8 g/l Ca^{2+} , 400 mg/l Sr^{2+} , 10 mg/l Mn^{2+} und 60 mg/l Fe^{3+} . Die Bestimmung der Kationen wurde in Zusammenarbeit mit Frau E. Kramer durchgeführt.

| Element | Mittelwert (mg/l) | 2 σ (mg/l) | N | Referenz (mg/l) | Werte nach Kalibration mit synthetisierter Sole (mg/l) ¹⁾ | |
|---------|-------------------|-------------------|---|-----------------|--|-------|
| Li | 0.014 | 0.004 | 4 | 0.017 | 0.016 | 0.015 |
| Na | 12.2 | 1.0 | 6 | 12.2 | 12.1 | 12.4 |
| K | 2.18 | 0.18 | 6 | 2.30 | 2.17 | 2.46 |
| Mg | 9.49 | 0.64 | 6 | 9.45 | 11.6 | 11.4 |
| Ca | 34.0 | 2.6 | 6 | 36.8 | 38.6 | 36.3 |
| Sr | 0.26 | 0.01 | 6 | 0.26 | 0.27 | 0.26 |
| Mn | 0.030 | 0.002 | 6 | 0.035 | 0.040 | 0.042 |
| Fe | 0.09 | 0.02 | 6 | 0.11 | 0.11 | 0.12 |

Tab. 3.2: Ergebnisse der Messungen des internationalen Wasserstandards SRM 1643c (National Institute of Standards & Technology, USA). Die Referenzwerte sind in der mittleren Spalte aufgelistet. Zwei Bor-Bestimmungen ergaben 0.11 bzw. 0.12 mg/l bei einem Referenzwert von 0.12 mg/l. (σ =Standardabweichung; N=Anzahl der Messungen; ¹⁾s. Text)

Einige Spurenelemente wurden mit **ICP-MS** („Inductively Coupled Plasma“, gekoppelt mit Quadrupolmassenspektrometrie) bestimmt. Die Proben wurden mit 2%iger HNO_3 1:100 verdünnt und anschließend mit einem Gerät der Fa. Fisons, Typ VG-Plasma Quad PQ 2+, gemessen (PLESSEN, 1997). Die Quantifizierung erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. M. Zimmer und Frau H. Rothe.

Die Bestimmung der Anionen (Cl^- , Br^- , Sulfat) erfolgte nach geeigneter Verdünnung mittels isokratischer **Ionenaustauschchromatographie** (IC) mit Leitfähigkeitsdetektion nach Mikromembransuppression. Das Injektionsvolumen betrug 25 μl und der Strom des Eluenten (3.5 mM Na_2CO_3 /1.0 mM NaHCO_3) 1.5 ml/min. Die Bestimmung erfolgte mit einem Ionenchromatograph der Fa. Dionex, Typ DX-100, sowie Trennsäulen vom Typ AS 14 (4 mm, Ion

pack). Die Bestimmung der Anionen wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. Schettler durchgeführt.

3.3.2 Bestimmung der Strontium- und Borisotopenverhältnisse in Wasserproben

Zur Bestimmung der Sr-Isotopenverhältnisse im Wasser wurden sowohl salz- als auch salpetersaure Wasserproben verwendet. In Quarzgefäßen wurden die Wasserprobenaliquote bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand in verdünnter HCl gelöst. Die Abtrennung des Sr erfolgte mit dem Ionenaustauscher Biorad AG50Wx12. Das so extrahierte Sr wurde als Chlorldlösung auf ein Tantalelement aufgetragen. Die Messungen erfolgten mit einem Thermionenmassenspektrometer Typ Vacuum GeneratorsTM Sector 54-30. Eine Massenkorrektur wurde mit dem $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis = 8.3752 vorgenommen.

Für die Bestimmung der Borisotopenverhältnisse wurden Aliquote der Probenwässer (3 ng B) direkt auf ein Re-Singlefilament aufgetragen. Die Messung erfolgte mit einem Thermionenmassenspektrometer Typ Vacuum GeneratorsTM Sector 54-30 im „negativen“ Modus (KASEMANN, 1999).

Die Bestimmung der Sr- und B-Isotopenverhältnisse erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. R. Romer, Frau A. Meixner und Herrn G. Haase.

3.4 Gasanalytik

3.4.1 Gasanalyse mittels Quadrupolmassenspektrometrie

Die Gesamtgasanalytik stellt einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar und wurde mit einem in der benutzten Kombination selbstentwickelten Gerät durchgeführt. Daher wird nachfolgend die Gasanalytik von der Extraktion der in den Wässern gelösten Gase bis hin zur Detektion ausführlicher beschrieben.

Allgemeines

Die Gasanalytik erfolgte mittels Quadrupolmassenspektrometrie, der das folgende Prinzip zugrunde liegt: In einer Ionenquelle werden Moleküle und Atome im Hochvakuum ionisiert und teilweise in Fragmente aufgespalten. In einem elektrostatischen Feld werden die Ionen so beschleunigt, daß ein gerichteter Strom geladener Teilchen entsteht. Die Einwirkung elektrostatischer Kräfte auf diesen Ionenstrom nutzt man zur Trennung der Teilchen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis. Die Massentrennung erfolgt durch Ablenkung in einem Wechsel-/Gleichspannungsfeld (Quadrupolfeld). Die Ionen treffen auf den Detektor (Sekundärelektronenvervielfacher), wo sie getrennt nachgewiesen werden können.

Die Meßapparatur, die in Abb. 3.2 als Prinzipskizze dargestellt ist, setzte sich aus mehreren Einheiten zusammen:

- Massenspektrometer Fa. Balzers, QMS 421(I)
- Gaszufuhreinheit (II)
- Einlaßsystem für Gasproben und Kalibrationsgase (III)
- Extraktionseinheit für Wasserproben (IV)
- Extraktionseinheit für Gesteine (V)

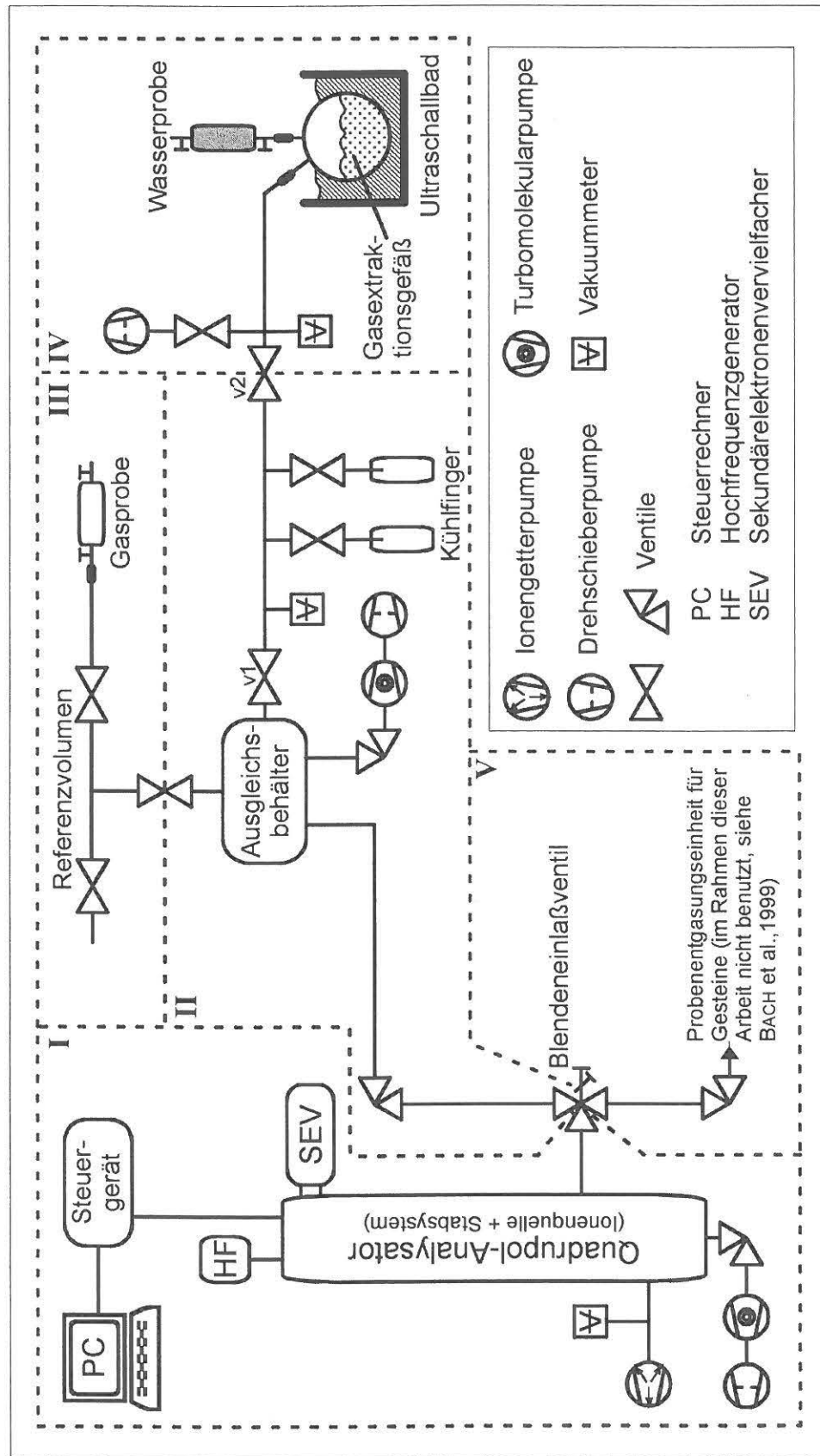


Abb. 3.2: Prinzipskizze des Quadrupolmassenspektrometers zur Gasanalytik zusammen mit der Gasextraktions- und Gaszufuhreinheit.

Die Verbindung zwischen den Einheiten I, II und V bildete das Blendeneinlaßventil, mit dem eine Dosierung der zugeführten Gasmenge möglich war. Die Extraktionseinheit für Gesteine (V) wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht benutzt; eine Beschreibung dieser Einheit ist bei BACH et al. (1999) zu finden.

Das Einlaßsystem für Gasproben und Kalibrationsgase (III)

Das Einlaßsystem war mit einem Referenzvolumen ausgestattet, das es erlaubte, beim Einlaß von Gasen jeweils ein definiertes Volumen abzutrennen. Als Referenzvolumen diente ein „T-Stück“, dessen Volumen mit 1.03 cm^3 bestimmt wurde.

Zur Kalibrierung der Meßeinrichtung wurden sowohl die Reingase He, CO_2 , CH_4 und H_2 als auch zertifizierte Gasgemische verwendet. Als Gasgemisch kam neben Luft ein zertifiziertes Gasgemisch der Fa. Linde mit folgender Zusammensetzung zum Einsatz (Vol.-%): 84.6 N_2 , 10.0 CO_2 , 5.08 CH_4 und 0.051 He.

Andererseits konnten mit dem Einlaßsystem auch unbekannte Gasgemische dem Massenspektrometer zugeführt werden. Dazu wurde das Probengefäß, z.B. eine „Gasmaus“, mit einem Adapter mit dem Referenzvolumen verbunden.

Die Extraktionseinheit für Wasserproben (IV)

Hier wurden Wasserproben, die im Durchfluß mit einem Sammelrohr genommen worden waren, an das Extraktionsgefäß angeschlossen. Das Gefäß tauchte in ein Ultraschallbad. Eine Drehschieberpumpe erzeugte das notwendige Vorvakuum.

Die Gaszufuhreinheit (II)

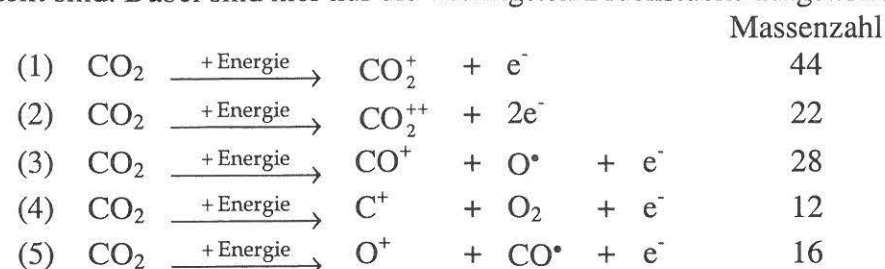
Dieser Geräteteil diente zur Expansion („Verdünnen“) von Gasen. Ziel war es, den Druck so zu reduzieren, daß ein Einlaß in den Analysator möglich war. Weiterhin war es möglich, mit den installierten Kühlfingern unerwünschte Gasarten auszufrieren. Beim Ausfrieren mit Trockeneis (-78°C) wird Wasserdampf abgetrennt; setzt man flüssigen Stickstoff (-196°C), werden zusätzlich CO_2 , SO_2 , C_2H_6 , H_2S u.a. ausgefrozen.

Das Massenspektrometer (I)

Die Ionisierung der Gase sowie die Beschleunigung und die Trennung mittels des Quadrupolmassenfilters erfolgte im Rezipienten des Massenspektrometers. Das Vakuum im Rezipienten konnte wahlweise durch eine Ionengetter- oder eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe erzeugt werden. Während der Messungen wurde mit der Turbomolekularpumpe gepumpt, da diese z.B. CO_2 besser pumpt als die Ionengetterpumpe. Die Getterpumpe wurde als „stand by“-Pumpe benutzt, da sie während Meßpausen zuverlässiger arbeitet und so bei Havarien während Meßpausen ein Fluten der Analysatorkammer vermieden wurde.

Das Auftreten und die relative Häufigkeit der Ionen sind für das zu analysierende Molekül bzw. Atom charakteristisch. Die entstandenen Ionen werden als *Bruchstücke* und die Häufigkeit dieser als *Bruchstückverteilung* (BSV) oder auch „Cracking-Pattern“ bezeichnet. Die BSV wird von der Ionisierungsenergie, der Temperatur und der Bauart der Ionenquelle beeinflusst. Die Intensität der häufigsten Ionenart wird auf 100 % gesetzt, und die Intensitäten der anderen Bruchstücke werden darauf bezogen. Typische Bruchstückverteilungen einiger exemplarisch ausgewählter Gase sind in Tab. 3.3 zusammengestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß einige Ionen keine echten Bruchstücke sind, sondern aus den natürlichen stabilen Isotopen der Gase entstanden sind. So zum Beispiel Argon, von dem drei stabile Isotope existieren: ^{36}Ar , ^{38}Ar und ^{40}Ar . Aus diesen Isotopen entstehen bei der Ionisierung die Ionen $^{36}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^+$ und $^{40}\text{Ar}^+$. Neben diesen Ionen, die den sog. „Molekülionenpeak“ erzeugen, entstehen auch zweifach geladene Ionen mit der gleichen Masse. Dies wird am folgenden Sche-

ma deutlich, wo Möglichkeiten bei der Entstehung der Molekülbruchstücke am Beispiel des CO₂, dargestellt sind. Dabei sind hier nur die wichtigsten Bruchstücke aufgelistet:



Die in diesem Zusammenhang in der Literatur und auch in dieser Arbeit oft verwendete Bezeichnung „Masse“ oder auch „Massenzahl“ bezeichnet den Quotienten aus Masse/Ladungszahl (z.B. 22 für CO₂⁺⁺).

| Massenzahl | H ₂ | He | CH ₄ | H ₂ O | N ₂ | CO | O ₂ | Ar | CO ₂ |
|------------|----------------|------------|-----------------|------------------|----------------|------------|----------------|------------|-----------------|
| 1 | 3.0 | | 16.5 | 2.4 | | | | | |
| 2 | 100 | | | | | | | | |
| 4 | | 100 | | | | | | | |
| 12 | | | 3.0 | | | 6.3 | | | 9.7 |
| 13 | | | 7.8 | | | | | | |
| 14 | | | 16.0 | | 14.0 | 0.8 | | | |
| 15 | | | 85.0 | | | | | | |
| 16 | | | 100 | 1.8 | | 2.8 | 18.0 | | 16.0 |
| 17 | | | 1.2 | 26.0 | | | | | |
| 18 | | | | 100 | | | | | |
| 20 | | | | | | | | 22.6 | |
| 22 | | | | | | | | | 2.1 |
| 28 | | | | | 100 | 100 | | | 13.0 |
| 29 | | | | | 0.7 | 1.2 | | | |
| 32 | | | | | | | 100 | | |
| 34 | | | | | | | 0.4 | | |
| 36 | | | | | | | | 0.3 | |
| 38 | | | | | | | | 0.1 | |
| 40 | | | | | | | | 100 | |
| 44 | | | | | | | | | 100 |
| 45 | | | | | | | | | 1.2 |

Tab. 3.3: Typische Bruchstückverteilungen bei 90 eV Ionisierungsenergie (BALZERS, 1993).

Die Trennung der Ionen nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis kann mittels elektrischer oder magnetischer Felder erfolgen. Bei einem Quadrupol-Massenspektrometer werden die Ionen in einem hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeld getrennt. Das Quadrupolfeld wird durch vier hyperbolische Stabelektroden erzeugt. Zwischen den Elektroden ist eine Spannung angelegt, die sich aus einer hochfrequenten Wechselspannung (produziert von einem Hochfrequenzgenerator) und einer überlagerten Gleichspannung zusammensetzt. Die Gleichspannung liegt an den gegenüberliegenden Stäben an, wobei die Phasen um 180° verschoben sind. Die Ionen werden in Richtung der Feldachse (parallel zu den Stäben) in das Trennsystem eingeschossen. Durch das Hochfrequenzfeld werden sie zu Schwingungen (senkrecht zur Feldachse) angeregt.

Die Ionen wurden mit Hilfe eines offenen Sekundär-Elektronen-Vervielfachers (SEV) nachgewiesen. Dieser wird als zusätzliches Verstärkerelement eingesetzt, wenn sehr kleine Ionenströme vorliegen. Die Ionen werden auf einige Kilo-Elektronen-Volt nachbeschleunigt und um 90° abgelenkt (sog. „off-axis“ SEV). Sie treffen auf eine Konversionsdynode, wo sie eine Anzahl Elektronen auslösen, die dann in einer Reihe von Stufen weiter vervielfacht werden. So werden sehr hohe Stromverstärkungen erreicht.

Der SEV war ebenso wie der Hochfrequenzgenerator (HF-Generator) und das Steuergerät (QMS) an den Rezipienten angeschlossen (Abb. 3.2). Als Steuergerät arbeitete das QMG 421 C der Firma Balzers, das die Ionenquellensteuerung und die Steuerung des HF-Generator und des SEV beinhaltet. Das Steuergerät wurde mit einem Computer kontrolliert, der mit der Software QUADSTAR 421 V 2.1 der Firma Balzers ausgestattet war.

Kalibrierung der Anlage

Bei der Kalibration wurde für jedes Gas ein Empfindlichkeitsfaktor bestimmt. Er entspricht dem Quotienten aus dem gemessenen Ionenstrom und dem Partialdruck des zu messenden Gases im Ionisierungsraum:

$$S_i = \frac{I_i}{P_i} \left(\frac{\text{A}}{\text{mbar}} \right) \quad (3.2)$$

S_i = Empfindlichkeitsfaktor des Gases i

I_i = Ionenstrom des Gases i

P_i = Partialdruck des Gases i

Die Empfindlichkeit ist von einer Reihe von Parametern abhängig, wie z.B. Ionenquellenart, angelegte Spannung, Alter der Ionenquelle und des SEV, Verschmutzung des Massenspektrometers usw. Mit Hilfe von Reingasen und Luft wurden bei der Kalibrierung die (gerätespezifischen) Bruchstückverteilungen bestimmt. In periodischen Abständen und nach Veränderungen am System konnten die Empfindlichkeitsfaktoren und die BSV durch Messung eines Gasgemisches mit bekannter Zusammensetzung (Luft, Gasgemisch der Fa. Linde) überprüft werden.

Korrektur- und Konzentrationsberechnung

Wie bereits dargestellt, besitzt jedes Gas eine charakteristische Bruchstückverteilung. Tab. 3.3 zeigt, daß es dabei zu Überlagerungen einzelner Massen kommt. Man geht nun grundsätzlich von den Massen aus, die eindeutig einer Gasart entsprechen, d.h. die von anderen Gasen nur wenig oder nicht überlagert werden. Somit kann z.B. die Berechnung der Konzentration von Stickstoff über die Masse 28 falsch sein, denn der gemessene Ionenstrom auf $m/z=28$ setzt sich aus den Intensitäten von N₂⁺ und CO⁺ zusammen, die aus N₂, CO und CO₂ entstehen (Tab. 3.3). Daher ist es unter Umständen vorteilhafter, die Konzentration von Stickstoff über die Massenzahl 14 (N⁺) zu berechnen, wobei jedoch das CH₂⁺-Bruchstück des Methans zu berücksichtigen ist. Daher ist von Fall zu Fall zu entscheiden, auf welchem Weg die N₂-Konzentration ermittelt wird. Während bei Ar, He, H₂, CO₂ und O₂ die Konzentration direkt über die Massenzahl der häufigsten Ionenart ermittelt wurde, erfolgte die Berechnung der Konzentration von CH₄ mit Hilfe des CH₃⁺-Bruchstücks auf der Masse 15. Von den gemessenen Ionenstromintensitäten müssen schließlich noch die Intensitäten des Untergrunds („Blankmessung“) subtrahiert werden. Eine detaillierte Beschreibung des Auswerteverfahrens ist bei NAUMANN (1995) und FIGGEMEIER (1989) zu finden.

Mit der Kenntnis der so ermittelten Parameter (Ionenstromintensitäten, Bruchstückverteilungen, Empfindlichkeitsfaktoren) können nun die Partialdrücke der einzelnen Gase berechnet werden. Der Gesamtdruck des Gasgemisches im Rezipienten setzt sich aus der Summe der Partialdrücke der einzelnen Gase zusammen. Die Summe der Partialdrücke entspricht dabei 100 Vol.-%. Somit ist es nun möglich, die Konzentration der Gase als Vol.-% anzugeben.

Ablauf einer Messung

Da es nur möglich ist, relativ kleine Gasvolumina über das Blendeneinlaßventil dem Analysator zuzuführen, muß das Probengas bedarfsweise mehrmals mit Hilfe des Ausgleichsbehälters expandiert werden. Liegt eine Gasprobe vor, wird analog einer Kalibrationsmessung über das Referenzvolumen vorgegangen. Bei einer Wasserprobe wird das Gas zunächst extrahiert und dann dem Analysator zugeführt. Für die Messung des Untergrundes wird die evakuierte Gaszufuhreinheit den gleichen Bedingungen wie bei einer Probenmessung ausgesetzt.

Ist der Druck ausreichend klein, wird das Blendeneinlaßventil geöffnet. Sobald der Druck im Analysator stabil ist, werden mit dem PC mehrere Meßzyklen und ein Massenspektrum aufgezeichnet.

Entgasung von Wasserproben – Möglichkeiten und angewandte Methode

Um die in Wässern enthaltenen Gase quantitativ freizusetzen, gibt es mehrere Möglichkeiten: (a) Rühren bzw. Schütteln der Wasserprobe im Vakuum, (b) Erhitzen der Wasserprobe, (c) Zerstäuben des Wassers im Vakuum, (d) Extraktion der Gase mittels Ultraschall und (e) mittels „Stripping“. Diese Methoden können auch miteinander kombiniert werden. Methode (a) wird u.a. in der Edelgasmassenspektrometrie angewandt (SCHULZE, 1993; BAYER et al., 1989; s. auch OTTON & REIMER, 1991). Das Austreiben der Gase mittels Ultraschallwellen beschreibt HOLT et al. (1995; s. auch SEDWICK et al., 1994; JEROSCHEWSKI & BRAUN, 1996) ausführlich. PIPEROV et al. (1994) extrahieren die im Wasser gelösten Gase durch Erhitzen (80 °C) der Wasserprobe im Vakuum. Eine Anleitung zur Extraktion von Gasen aus Wasser mittels Zerstäuben und Erhitzen im Vakuum ist bei SMETHIE & SCHELL (1980) zu finden. Bei der Stripping-Methode wird die Wasserprobe von einem Trägergas (Helium, Stickstoff etc.) durchströmt. Dadurch werden die im Wasser gelösten Gase vom Trägergas aufgenommen und somit entlöst. Die Art des Trägergases und die dadurch verursachte Verdünnung der Gase schränken die Anwendung dieser Methode jedoch ein. Sie wird bevorzugt bei der Radonbestimmung angewandt (KEY et al., 1979; YANG, 1991; BERELSON et al., 1987).

Die so gewonnenen Gase werden dann einem Meßgerät zugeführt, wie z.B. Massenspektrometer, Gaschromatographen, IR-Photometer oder Gassensoren.

Die Separation der Gase zur Gesamtgasanalytik am GFZ erfolgte mit einer Methode, die der Gasextraktion zur Edelgasisotopenanalytik ähnlich ist (s. Seite 31). Nachdem das Sammelrohr mit der Probe an die Entgasungsapparatur angeschlossen worden war (Abb. 3.2 IV), wurde der „Entgaser“ mindestens 2 Stunden evakuiert. Die Probe wurde dann in das Gasextraktionsgefäß abgelassen. Die Entgasung wurde mittels Ultraschall für die Dauer von 15 Minuten beschleunigt. Das gewonnene Gas wurde nun bis in den Ausgleichsbehälter der Gaszufuhreinheit entspannt. Das Volumen zwischen den Ventilen v1 und v2 (Abb. 3.2 III) wurde abgetrennt und der Wasserdampf mittels Trockeneis bei -78 °C 20 Minuten ausgefroren. Das Volumen der nicht ausgefrorenen Fraktion konnte so mittels des Drucks und der bekannten Volumina der Extraktionsapparatur unter Anwendung des Poissonschen Gesetzes ($p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$) berechnet werden (normiert auf Atmosphärenbedingungen). Die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurde mit Testgasen nachgewiesen.

Fehlerrechnung

Für die gesamte Meßprozedur wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt. Dabei wurden Ablesefehler der Vakuummeter, deren Meßfehler sowie die einfache Standardabweichung von 20 Probenmeßzyklen und der Kalibrationsmessungen berücksichtigt.

Anhand der in Tab. 3.4 dargestellten Daten kann die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse nachvollzogen werden.

| Zertifiziertes Gasgemisch (N=12) | | | | Luft (N=10) | | | |
|----------------------------------|------------|------------|-----------|-------------------------|------------|------------|-----------|
| | Mittelwert | 2 σ | Fa. Linde | | Mittelwert | 2 σ | Literatur |
| He (vpm) | 539 | 21 | 510 | N ₂ (Vol.-%) | 77.93 | 2.16 | 78.09 |
| CH ₄ (Vol.-%) | 5.11 | 0.10 | 5.08 | O ₂ (Vol.-%) | 20.79 | 2.21 | 20.95 |
| N ₂ (Vol.-%) | 84.4 | 0.9 | 84.6 | Ar (Vol.-%) | 0.93 | 0.03 | 0.93 |
| CO ₂ (Vol.-%) | 10.0 | 1.0 | 10 | | | | |

Tab. 3.4: Ergebnisse der Wiederholungsmessungen eines zertifizierten Gasgemisches und Luft zur Darstellung der Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse der Gesamtgasanalytik (σ =Standardabweichung, N=Anzahl der Messungen).

3.4.2 Bestimmung der Edelgasisotopenverhältnisse

Die Bestimmung der Edelgasisotopenverhältnisse wurde sowohl an Gas- als auch an Wasserproben in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. S. Niedermann und Herrn E. Schnabel durchgeführt. Die Extraktion der Edelgase aus Wasserproben erfolgte mit einer nach SCHULZE (1993) und BAYER et al. (1989) modifizierten Apparatur, deren technische Details bei ALTHAUS (1999) beschrieben sind. Dabei wurde das Kupferrohr mit der darin enthaltenen Wasserprobe geöffnet, so daß das Wasser in ein kugelförmiges Extraktionsgefäß aus AR-Glas abfließen konnte. Dieses befand sich in einem Ultraschallbad und wurde vor der Probenfreisetzung evakuiert. Durch den Unterdruck und die Ultraschallbehandlung gelang eine weitgehend quantitative Gasfreisetzung. Ein laminarer Wasserdampfstrom durch eine Kapillare überführte die Edelgase in eine Kühlfalle, wo der Wasserdampf ausgefroren wurde. Danach erfolgte der Einlaß in das Zentralvolumen des Entgasungssystems, wo je nach erwarteter Gasmenge entsprechende Verdünnungen unter Einsatz verschiedener flutbarer Volumina vorgenommen wurden. Von dort aus wurde das Probengas in den Gasreinigungsteil eingeleitet. Das weitere Vorgehen erfolgte analog dem Meßverfahren einer Gesteinsprobe mit einem Massenspektrometer der Fa. Vacuum Generators Instruments Typ VG5400 (NIEDERMANN et al., 1997; ALTHAUS, 1999).

3.5 Bestimmung der H- und O-Isotopenverhältnisse des Wassers

Die Bestimmung der Wasserstoff- (H/D) und Sauerstoffisotopenverhältnisse (¹⁸O/¹⁶O) des Wassers erfolgte am Alfred-Wegener-Institut, Forschungsstelle Potsdam, in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. U. Wand. Beide Isotopenverhältnisse wurden nach dem Isotopenaustauschverfahren ermittelt. 5 ml einer Wasserprobe wurden zuerst 2 Stunden mit H₂-Gas in Gegenwart eines Platinkatalysators equilibriert. Danach wurde dasselbe Probenaliquot 6.5 Stunden mit CO₂ equilibriert und anschließend gemessen. Dies erfolgte in einer automatisierten Apparatur (für 48 Proben), die mit einem Massenspektrometer der Fa. Finnigan, Typ Delta S, gekoppelt war. Interne Laborstandards innerhalb der Meßreihe dienen zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Isotopenanalysen. Die Reproduzierbarkeit des gesamten Verfahrens betrug ± 1 ‰ für H/D und ± 0.05 bis 0.1 ‰ für ¹⁸O/¹⁶O. Die Bestimmung wurde sowohl mit nicht angesäuerten als auch mit angesäuerten Proben (1% HNO₃) durchgeführt. Die Isotopenverhältnisse wurden auf den internationalen VSMOW-Standard (Vienna Standard Mean Ocean Water) bezogen. Details zu diesem Verfahren sind bei MEYER et al. (1999) zu finden.

3.6 Analytik der Aquifergesteinsproben

Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)

Mit der RFA wurden die chemischen Hauptbestandteile an einer Schmelztablette quantifiziert. Die Schmelztablette wurde aus 6 g Lithiumtetraborat (Spektromelt A 12, Fa. Merck) und 1 g analysenfeines Probenpulver unter Zugabe von etwa 0.5 g Ammoniumnitrat bei 1200 °C im Platintiegel auf einer Brennerkaskade hergestellt. Die Spurenelementkonzentrationen wurden an einer Pulvertablette bestimmt. Zur Herstellung einer Pulvertablette wurden etwa 3 g Gesteinspulver mit einigen Tropfen Mowiol 18-88 (ein Polyvinylalkohol der Fa. Hoechst) vermischt und unter hohem Druck in einen Aluminiumring gepreßt.

Zum Einsatz kam ein Röntgenfluoreszenzspektrometer vom Typ SRS 303 AS der Fa. Siemens. Die Kalibration der Meßverfahren beruhte auf der Messung von jeweils mehr als 40 internationalen Referenzgesteinen (GOVINDAJARU 1994). Die Bestimmung der chemischen Hauptbestandteile erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn R. Naumann.

Röntgendiffraktometrische Analytik (RDA)

Diese Methode ermittelte die ungefähre mineralogische Zusammensetzung an einem Pulverpreßling, wie er auch für die RFA verwendet wurde. Die Aufnahme der Röntgenspektren erfolgte mit einem Gerät der Fa. Siemens, Typ D 5000. Sowohl das Vergleichen der gemessenen Werte mit der JCPDS-Kartei (Joined Committee of Powder Diffraction Standards) als auch die quantitative Auswertung erfolgten mittels anlagenspezifischer Computerprogrammen (EMMERMANN & LAUTERJUNG, 1990; LAUTERJUNG et al., 1985).

H₂O⁺- und CO₂-Bestimmung

Die Bestimmung der Komponenten H₂O⁺ und CO₂ erfolgte IR-spektrometrisch. Beide Komponenten wurden durch Aufheizen der Probe im Sauerstoffstrom bei 1100 °C ausgetrieben. Das Verfahren wurde mit einem Spektrometer der Fa. LECO, Typ RC-412, in Zusammenarbeit mit Frau I. Schäpan durchgeführt.

ICP-MS („Inductively Coupled Plasma“, gekoppelt mit Quadrupolmassenspektrometrie)

Mit dieser Methode wurden die Spurenelementkonzentrationen der Gesteinsproben in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. M. Zimmer und Frau H. Rothe bestimmt. Dazu wurde das Probenpulver (bei 105 °C getrocknet) durch einen HF-Königswasser-HClO₄-Aufschluß in Lösung gebracht. In fest verschließbaren Savillex-Teflon-Behältern wurden dem Probenmaterial (250 mg) jeweils 4 ml 37%ige HF und Königswasser zugegeben und die verschlossenen Gefäße anschließend 14 h in einem Heizblock bei 160 °C erhitzt. Nach zweimaligem Eindampfen und Aufnehmen mit HClO₄ bzw. HNO₃ wurden die Aufschlußlösungen mit 1 ml HNO₃ und 5 ml H₂O_{bidest.} bei 100 °C erneut mindestens 14 h in den verschlossenen Gefäßen erhitzt. An diesen Probenlösungen (aufgefüllt auf 50 ml und anschließend mit 2%iger HNO₃ 1:2000 verdünnt) erfolgten die Analysen mit ICP-MS. Als Meßgerät diente das VG-Plasma Quad PQ 2+ der Fa. Fisons. Das detaillierte Verfahren sowie Fehlerquellen dieser Methode und die Bestimmung internationaler Referenzgesteine sind bei PLESSEN (1997) dokumentiert.

Bestimmung der Sr-Isotopenverhältnisse

Der Aufschluß des analysenfeinen Probenpulvers erfolgte unter Druck in einem Teflontiegel über einen Zeitraum von 3 Tagen in einem Gemisch aus HF und HNO₃ im Verhältnis 5:1. Diese Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft und wiederum mit HCl aufgenommen. Aus dieser Lösung wurde danach analog der Wasserprobenanalytik (Kap. 3.3.2) Sr mittels Ionenaustauscher abgetrennt, weiterbehandelt und analysiert. Die Bestimmung der Sr-Isotopenverhältnisse erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. R. Romer und Herrn G. Haase.

4 Herkunft der Solen – Ergebnisse und Diskussion

Die verschiedenen Komponenten einer Sole können jeweils unterschiedlichen Quellen entstammen (HANOR 1994). In diesem Kapitel wird anhand der Resultate der Laboranalysen die Herkunft und Entwicklung der folgenden Komponenten der hochsalinaren Tiefenwässer rekonstruiert: die gelösten Feststoffe, das Lösungsmittel Wasser und die gelösten Gase.

4.1 Die gelösten Feststoffe

4.1.1 Kationen- und Anionenkonzentrationen

Die Ergebnisse der Analytik der gelösten Feststoffe sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt. Die dort aufgelisteten Konzentrationen sind Mittelwerte von in der Regel zwei Proben, deren einzelne Ergebnisse im Anhang (Tab. I und II) zu finden sind. Da die einzelnen Messungen nur sehr gering von einander abweichen, wurden für die Diagramme und die Diskussion die Mittelwerte aus Tab. 4.1 verwendet. Die Werte stimmen mit den Analyseergebnissen der Solen aus Neustadt-Glewe, Neubrandenburg und Waren von KÜHN (1997) bzw. den Angaben von SEIBT et al. (1997) gut überein. Somit ist eine zeitliche Veränderung der Zusammensetzung der gelösten Feststoffe über einen Zeitraum von 2 bis 3 Jahren nicht feststellbar, da deren Ergebnisse auf Proben aus den Jahren 1994 und 1995 beruhen. Nach den Berechnungen von ULLRICH (1991) kann es sich bei den analysierten Solen nicht um reinjizierte, durchgebrochene Wässer handeln.

Allgemeine Klassifikation der Wässer nach gelösten Feststoffen

Eine allgemeine Klassifizierung salzhaltiger Wässer wird in der Literatur nach unterschiedlichen Aspekten vorgenommen. Eine mögliche und oft benutzte Klassifikation ist die von CARPENTER (1978), die auf dem Schema von DAVIS (1964) beruht. Die Unterteilung richtet sich nach dem „Gesamtlösungsinhalt“ TDS („total dissolved solids“):

- | | | |
|-----|--------------------|--|
| (1) | < 1 g/l TDS | Frischwasser |
| (2) | 1 bis 10 g/l TDS | Brackwasser |
| (3) | 10 bis 100 g/l TDS | salinare Wässer (z.B. Meerwasser mit 35 g/l TDS) |
| (4) | > 100 g/l TDS | Solen (engl. brines) |

Oft wird in der Literatur jedoch schon bei TDS-Gehalten <100 g/l von einer Sole („brine“) gesprochen.

Der TDS-Gehalt eines Wassers wird häufig der Salinität gleichgesetzt. Letztere bezeichnet jedoch den Gesamttrockenrückstand, der, bedingt durch die Ausfällungsform der Salze (z.B. Einbau von Kristallwasser), einen höheren Wert als der TDS-Gehalt besitzt. Die Differenz zwischen TDS-Gehalt und Salinität hat vor allem bei der Klassifikation von niedrig salinaren Wässern Auswirkungen, da hier die Grenzwerte eng gesetzt sind. Bei hochsalinaren Wässern hat die Differenz kaum eine Auswirkung auf das Klassifizieren.

Der TDS-Gehalt einer Sole kann mehrere Hundert g/l erreichen. Basierend auf der Salinität und der anionischen Zusammensetzung unterteilt HANOR (1994) salinare Tiefenwässer in drei Gruppen:

- (1) *Wässer mit nicht Cl-dominiertem Anionenanteil:* Von wenigen Ausnahmen abgesehen besitzen diese Wässer Salinitäten < 10 g/l. Na-HCO₃- und Na-Acetat-Wässer sind hier mit eingeschlossen.

- (2) *Cl*-dominierte, halituntersättigte Wässer: Die typische Salinität variiert von 10 bis 300 g/l. Hier sind Na-Cl-Wässer und, bei höheren Salinitäten, Na-Ca-Cl-Wässer mit einbezogen.
- (3) *Cl*-dominierte, halitgesättigte Wässer: Salinitäten > 300 g/l sind für diese Wässer typisch. Die Bedeutung von Ca und K als gelöste Komponenten nimmt mit steigender Salinität zu, während Na mit steigender Salinität abnimmt.

| Lokation | Waren | Neubrandenburg | Neustadt-Glewe | Hamburg | Rheinsberg |
|----------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|---------|-------------------|
| Kationen [mg/l] (ICP-OES) | | | | | |
| Sr | 135 | 108 | 453 | 303 | n.b. |
| Ca | 2660 | 2070 | 8610 | 6050 | 2550 |
| Mg | 768 | 658 | 1440 | 1290 | 1000 |
| Na | 56900 | 50600 | 74900 | 74700 | 63500 |
| K | 197 | 185 | 806 | 1540 | 431 |
| Mn | 1.08 | 0.63 | 10.3 | 18.2 | 2.16 |
| Fe | 10.6 | 11.5 | 64.6 | 113 | 54 |
| Li | 2.74 | 1.84 | 7.91 | 10.4 | n.b. |
| B | 21.5 | 16.6 | 43.4 | 61.3 | 15.8 |
| Anionen [mg/l] (IC) | | | | | |
| Cl | 101300 | 80000 ¹⁾ | 137000 ¹⁾ | 137200 | 96610 |
| Br | 117 | 98 ¹⁾ | 390 ¹⁾ | 305 | 88 |
| SO ₄ | 924 | 961 ¹⁾ | 470 ¹⁾ | 478 | 2481 |
| HCO ₃ | 163 ¹⁾ | 204 ¹⁾ | 40 ¹⁾ | n.b. | 201 ²⁾ |
| Kationen [µg/l] (ICP-MS) | | | | | |
| Li | 3290 | 2300 | 8960 | 10310 | 3640 |
| Co | 15 | 14 | 38 | 40 | 13 |
| Ni | 166 | 164 | 583 | 470 | 127 |
| Cu | 22 | 20 | 117 | 69 | 23 |
| Rb | 244 | 188 | 1520 | 2340 | 318 |
| Sr | 145100 | 115900 | 484900 | 317500 | 79600 |
| Mo | 13 | 15 | 32 | 47 | 19 |
| Cd | n.n. | n.n. | 6 | 66 | n.n. |
| Tl | n.n. | n.n. | 37 | 47 | n.n. |
| TDS [g/l] | 163 | 134 | 224 | 222 | 167 |

Tab. 4.1: Ergebnisse der Bestimmung der gelösten Anionen und Kationen. Die Werte stellen jeweils Mittelwerte dar, die aus den im Anhang aufgelisteten Einzelanalysen ermittelt wurden. Die mit ¹⁾ gekennzeichneten Werte wurden SEIBT et al. (1997) entnommen, deren Werte ebenfalls im Labor des GFZ mit der gleichen Methode bestimmt wurden (Ausnahme: (HCO₃)⁻-Konzentration der Lokationen Waren und Rheinsberg). ²⁾ GTN (mündl. Mitt.); n.b.=nicht bestimmt, n.n.=nicht nachweisbar.

Bei den untersuchten Wässern dieser Arbeit handelt es sich nach CARPENTER (1978) um Solen bzw. Brines. In der Einteilung nach HANOR (1994) fallen die Solen in die Kategorie (2)

der Cl-dominierten, halituntersättigten Wässer. Verdeutlicht wird diese Klassifikation in den Abb. 4.1 und 4.2, die klassische Diagramme zur Klassifikation von Wässern nach ihren gelösten Hauptbestandteilen zeigen. Dargestellt sind die gelösten Hauptbestandteile in eq/l (Äquivalentkonzentration), um eine chemische Charakterisierung bezogen auf die relativen Konzentrationen der Komponenten Na (+K), Mg, Ca, Cl, SO₄ und HCO₃ vornehmen zu können. Die Lokation Hamburg konnte dabei nur bedingt berücksichtigt werden, da für die Hydrogencarbonatkonzentration kein Wert vorlag.

Im Diagramm nach SCHOELLER (1955, Abb. 4.1) ist zu erkennen, daß Na und Cl den größten Teil der gelösten Feststoffe einnehmen. Ein geringer Unterschied existiert zwischen den Proben aus Neustadt-Glewe/Hamburg und den Proben der anderen Lokationen, der auch im TDS-Gehalt der Solen zum Ausdruck kommt: Der TDS-Gehalt ist in Neustadt-Glewe und Hamburg mit 224 bzw. 222 g/l fast identisch, während die Proben aus Rheinsberg, Waren und Neubrandenburg TDS-Gehalte von 134 bis 167 g/l besitzen.

Im PIPER-Diagramm (1945, Abb. 4.2) wird die Ähnlichkeit der Wässer in Bezug auf die gelösten Hauptbestandteile ebenfalls deutlich. Die Lage der Punkte zeigt, daß es sich nicht um Solen handelt, die durch Mischung von Wässern mit deutlich verschiedener Zusammensetzung an gelösten Feststoffen entstanden sind. Bei der Mischung von z.B. zwei Wässern würden die Datenpunkte im mittleren Teildiagramm des PIPER-Diagramms (Raute) auf einer Geraden liegen.

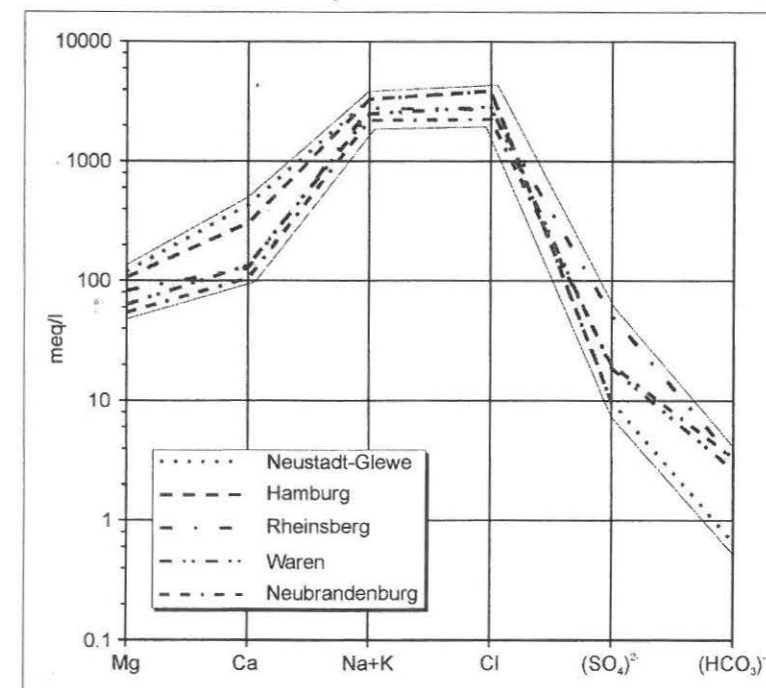


Abb. 4.1: Die gelösten Hauptbestandteile der Solen in einem Diagramm nach SCHOELLER (1955, Daten aus Tab. 4.1).

Die TDS-Gehalte der untersuchten Formationswässer nehmen mit steigender Tiefe zu. In Abb. 4.3 sind die beprobten Solen in ein vereinfachtes Diagramm eingetragen, das auf einer Zusammenstellung norddeutscher Formationswässer von ROCKEL et al. (1997, nach MÜLLER & PAPENDIECK, 1975) beruht (vgl. Kap. 2.3). Danach handelt es sich bei den bearbeitenden Solen um für die jeweiligen Tiefen und lithologischen Schichten typische Porenwässer. Diese Gruppe von salzreichen Wässern werden von MÜLLER & PAPENDIECK (1975) als diagenetisch veränderte Wässer bzw. Infiltrationslösungen interpretiert. Eine Ausnahme bildet die Sole der Bohrung Hamburg, die vom Salinität-Tiefen-Trend aufgrund geringerer Feststoffgehalte abweicht.

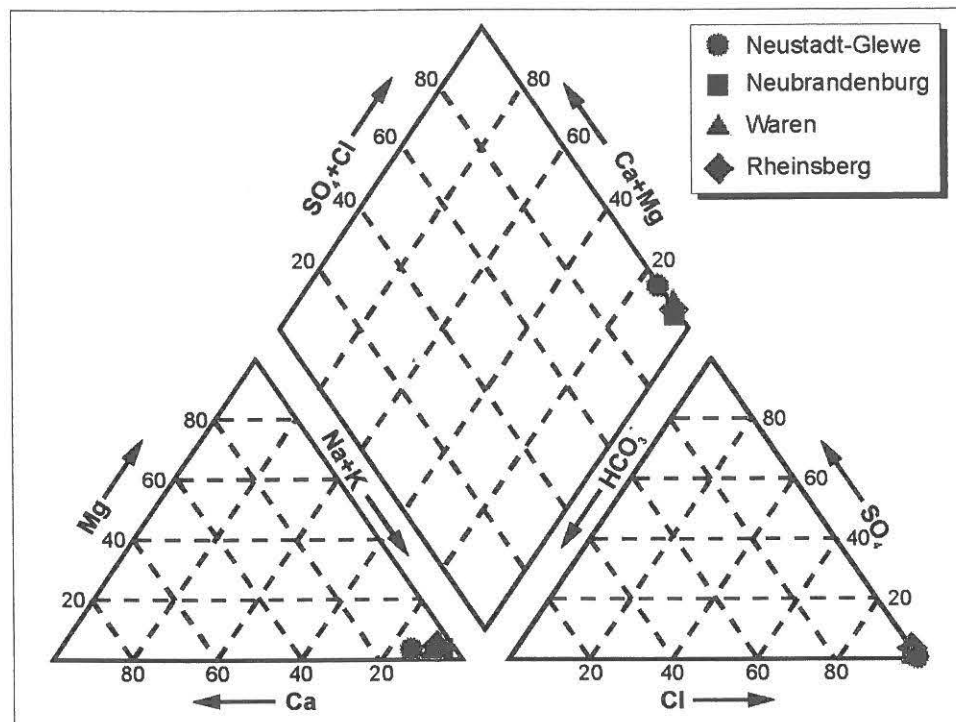


Abb. 4.2: Die gelösten Hauptbestandteile der Solen in einem Diagramm nach PIPER (1945) (aufgetragen sind eq/l nach Tab. 4.1).

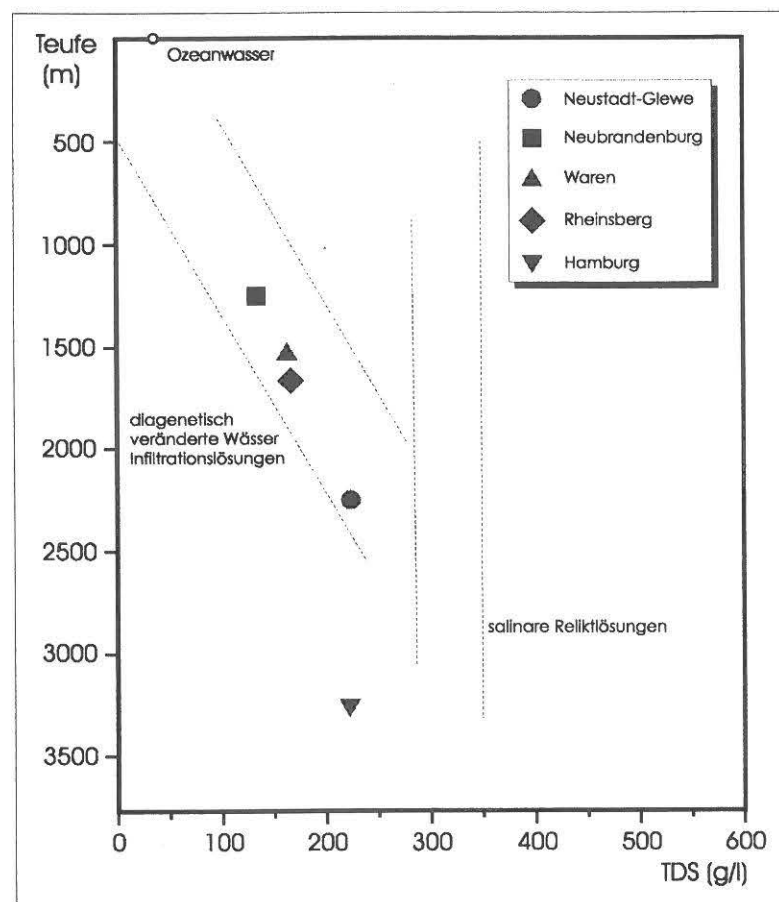


Abb. 4.3: Die TDS-Gehalte der untersuchten Solen aufgetragen gegen die Tiefe (Diagramm nach ROCKEL et al., 1997, vgl. Kap. 2.3).

In den Abb. 4.4 und 4.5 sind verschiedene Ionenkonzentrationen gegen den Chloridgehalt aufgetragen. Zum Vergleich sind Daten von ZEREBTSOVA & VOLKOVA (1966), HERRMANN et al. (1973), COLLINS (1975) und MCCAFFREY et al. (1987) hinzugezogen, die das Verhalten der einzelnen Komponenten beim Eindampfen von Meerwasser dokumentieren. Die Auftragung gegen Chlorid beruht auf dem linearen Anstieg von Chlorid und den TDS-Gehalten bei der Meerwasserevaporation. Mit diesen Diagrammen ist es möglich, die Gehalte der einzelnen Ionen bezogen auf das entsprechende Eindampfungstadium von Meerwasser darzustellen, da dieser Prozeß und/oder die Auflösung von evaporitischen Salzen als mögliche Ursache der hohen Salinitäten gilt. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß sich die chemische Zusammensetzung von Meerwasser seit dem Perm nicht wesentlich verändert hat (HORITA et al., 1991; HOLLAND et al., 1996). Die Auflösung/Laugung von Evaporiten kann zu relativen Feststoffgehalten führen, die ebenfalls denen eingedampften Meerwassers gleichen (DAVIS et al., 1986; FONTES & MATRAY, 1993).

Mit einer Ausnahme liegen die Daten in den Diagrammen der Abb. 4.4 und 4.5 in einem Bereich, in dem beim Eindampfen von Meerwasser CaCO_3 bereits ausgefallen ist und das Löslichkeitsprodukt von CaSO_4 noch nicht überschritten wurde. Die Ausnahme bildet das Tiefenwasser aus Neubrandenburg, das in jedem Teildiagramm etwas unterhalb des Stadiums der Calcit-Ausfällung liegt. Anhand der Diagramme kann man zwei Gruppen von Wässern unterscheiden: die Tiefenwässer aus Neustadt-Glewe und Hamburg sowie die Solen aus Neubrandenburg, Waren und Rheinsberg. Die Proben aus Neustadt-Glewe und Hamburg heben sich in den Chlorid-Ionen-Verhältnissen etwas von den anderen Proben ab. Abgesehen von Sulfat und Na^+ ist bei allen anderen Ionen ein Trend innerhalb der Proben zu erkennen, der die Salinitätsrelationen (und somit auch die Aquifertiefen) widerspiegelt.

Bezogen auf den Meerwasserevaporationspfad zeigen nicht alle betrachteten gelösten Feststoffe die gleiche Anreicherung bzw. Verarmung. Weder eine Anreicherung noch eine Verarmung ist bei den Na-Cl-Verhältnissen zu erkennen (Abb. 4.4a). Für Bor trifft dies nur bei den Proben der Lokationen Neubrandenburg, Waren und Rheinsberg zu (Abb. 4.5a). Die Solen der Bohrungen Neustadt-Glewe und Hamburg sind dagegen leicht an B angereichert.

Kalium ist in allen Wässern gegenüber dem Evaporationspfad von Meerwasser verarmt (Abb. 4.4c). Bei den salzreichsten Solen Neustadt-Glewe und Hamburg ist die K-Verarmung am geringsten. Rubidium verhält sich beim Eindampfen von Meerwasser ähnlich dem Kalium, da es beim Ausfällen von K-Mineralen K ersetzen kann. In den untersuchten Wässern ist Rb aber in den Proben aus Neubrandenburg, Waren und Rheinsberg leicht verarmt und in den Wässern aus Neustadt-Glewe und Hamburg angereichert (Abb. 4.4e).

Ein ähnliche Beziehung wie zwischen den Elementen K und Rb existiert bei Calcium und Strontium (Abb. 4.4e,f). Sr kann Ca in Mineralen substituieren, was auch hier im analogen Meerwasserevaporationspfad zu erkennen ist. Beide Elemente sind in den beprobten Solen gegenüber evaporisiertem Meerwasser angereichert. Dabei zeigen die salzreichsten Solen die größten Anreicherung.

Zwei Elemente, die sich während des Eindampfens von Meerwasser ähnlich verhalten, sind Lithium und Brom (Abb. 4.5a,b). Durch ihr relativ konservatives Verhalten beim Eindampfen von Meerwasser unterscheiden sie sich von den anderen Elementen: Sie werden erst zum Ende der Evaporation hin ausgefällt bzw. in Salze eingebaut. Die Chlorid-Bromid-Verhältnisse der Tiefenwässer aus Neustadt-Glewe und Hamburg liegen sehr nahe am Meerwasserevaporationspfad, während die anderen Formationswässer eine Bromidverarmung aufweisen. Die Li-Cl-Verhältnisse der Solen zeigen eine Li-Anreicherung, die auch bei anderen Schichtwässern aus NE-Deutschland beobachtet worden ist (HOTH et al., 1997b).

Alle beprobten Solen sind im Vergleich zum entsprechenden Meerwassereindampfungsstadium an Magnesium und Sulfat verarmt. Dabei ist die Verarmung an Mg bei allen Proben in etwa gleich (Abb. 4.4b). Die größte Verarmung an $(\text{SO}_4)^{2-}$ besitzen die salzreichsten Solen

(Neustadt-Glewe und Hamburg). Auffällig ist die, verglichen mit den anderen Solen, sehr hohe Sulfatkonzentration von 2481 mg/l im Formationswasser aus Rheinsberg (Abb. 4.5c).

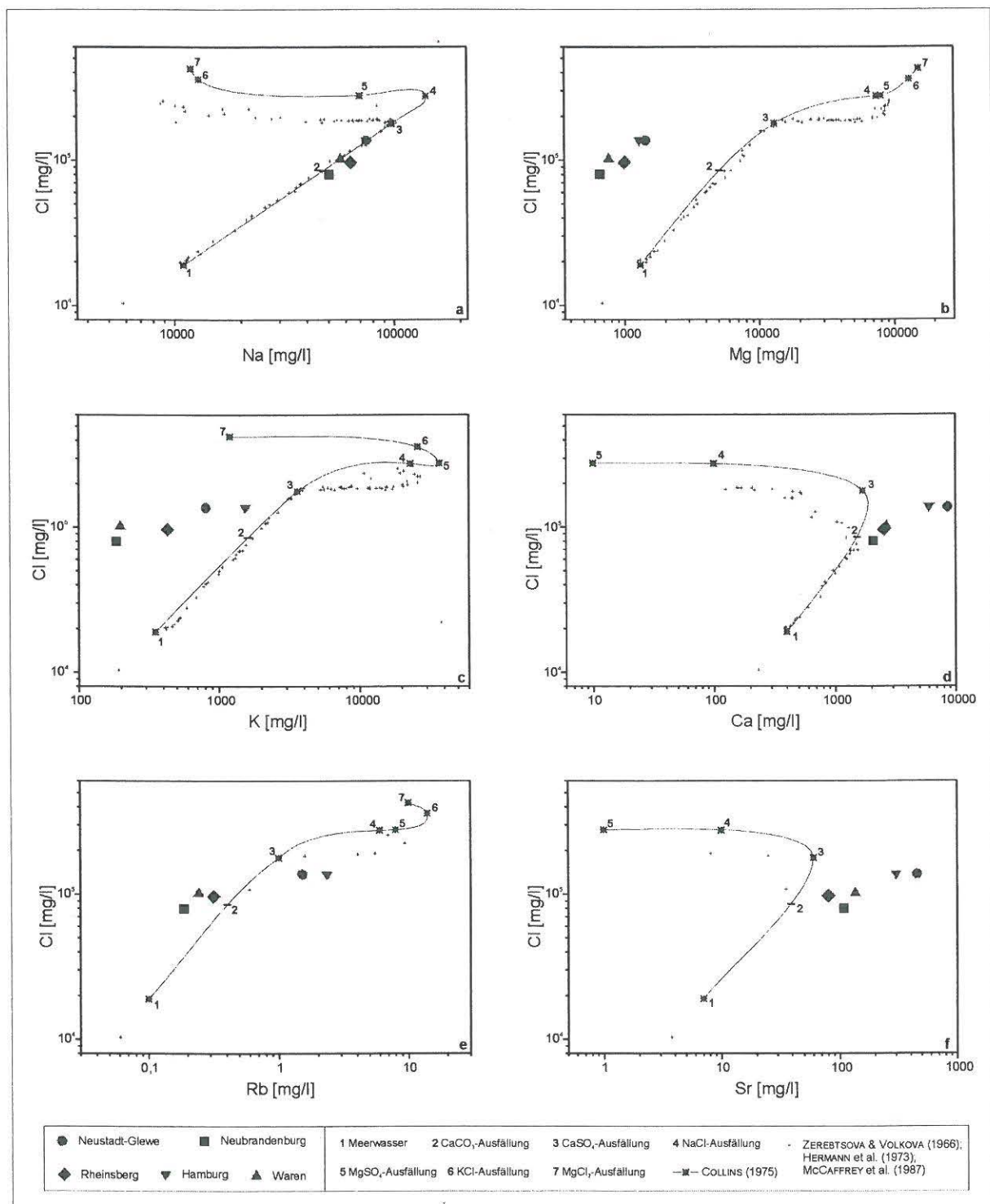


Abb. 4.4: Die Konzentrationen von Na, K, Rb, Mg, Ca und Sr aufgetragen gegenüber dem Chloridgehalt im Vergleich zum Verhalten dieser Ionen bei der Meerwasserevaporation.

Die Gehalte an Eisen steigen ebenfalls mit dem Salzgehalt an. Eine Ausnahme stellt das Wasser aus der Bohrung Rheinsberg dar. Hier ist mit 54 mg/l eine ähnliche Fe-Konzentration wie im wesentlich salzreicheren Wasser aus Neustadt-Glewe zu finden. Dessen Eisengehalt wird wiederum vom vergleichbar salinaren Hamburg-Wasser mit 113 mg/l um etwa einen Faktor 2 übertroffen. Die Wässer aus Waren und Neubrandenburg besitzen ähnliche, vergleichsweise

niedrige Fe-Konzentrationen (10.6 bzw. 11.5 mg/l). Hintergrund für die hohen Eisengehalte der Solen aus den relativ jungen Bohrungen Hamburg und Rheinsberg könnte eine Fe-Kontamination durch Bohrgestänge und -werkzeuge sein. Dies geht mit den Ausführungen von BEECK et al. (1998) einher: Die Autoren sind der Ansicht, daß die ungewöhnlich hohen Fe-Gehalte der Hamburg-Sole zum Teil korrosionsbedingt sind. Bei den Mn-Gehalten der Wässer aus Hamburg und Neustadt-Glewe sind die Verhältnisse ähnlich: Auch die Mn-Konzentration ist im Tiefenwasser aus Hamburg gegenüber dem gleichsalinaren Wasser aus Neustadt-Glewe fast doppelt so hoch (18.2 gegenüber 10.3 mg/l). Die übrigen Wässer besitzen Mn-Gehalte von 0.63 bis 2.16 mg/l.

Als weitere Spuren konnten die Elemente Co, Ni, Cu, Mo und zum Teil Cd und Tl bestimmt werden. Die Elemente Co, Ni und Cu sind in den höher salinaren Wässern aus Neustadt-Glewe und Hamburg wiederum wesentlich höher konzentriert als in den Formationswässern der anderen Lokationen. Der Vergleich mit den Ergebnissen von KÜHN (1997) zeigt bei diesen Elementen teilweise hohe Abweichungen. Die Ursache hier für liegt vermutlich in der Anwesenheit von sulfidbildenden Bakterien, die in den Wässern aus Neubrandenburg und Neustadt-Glewe von KÖHLER et al. (1996) nachgewiesen wurden. Dadurch kommt es zur Sulfidausfällung von Schwermetallen, deren Ausbeute je nach Bakterienaktivität unterschiedlich hoch ist. Die Konzentrationen von Mo sind im Neustadt-Glewe- und Hamburg-Wasser mit 32 und 47 mg/l ebenfalls deutlich höher als in den Solen der übrigen drei Lokationen (13 bis 19 mg/l). Cd und Tl konnte nur in den höher salinaren Tiefenwässern nachgewiesen werden. In der Sole aus Neustadt-Glewe sind 6 µg/l Cd und 37 µg/l Tl und in der Sole der Bohrung Hamburg 66 µg/l Cd und 47 µg/l Tl zu finden.

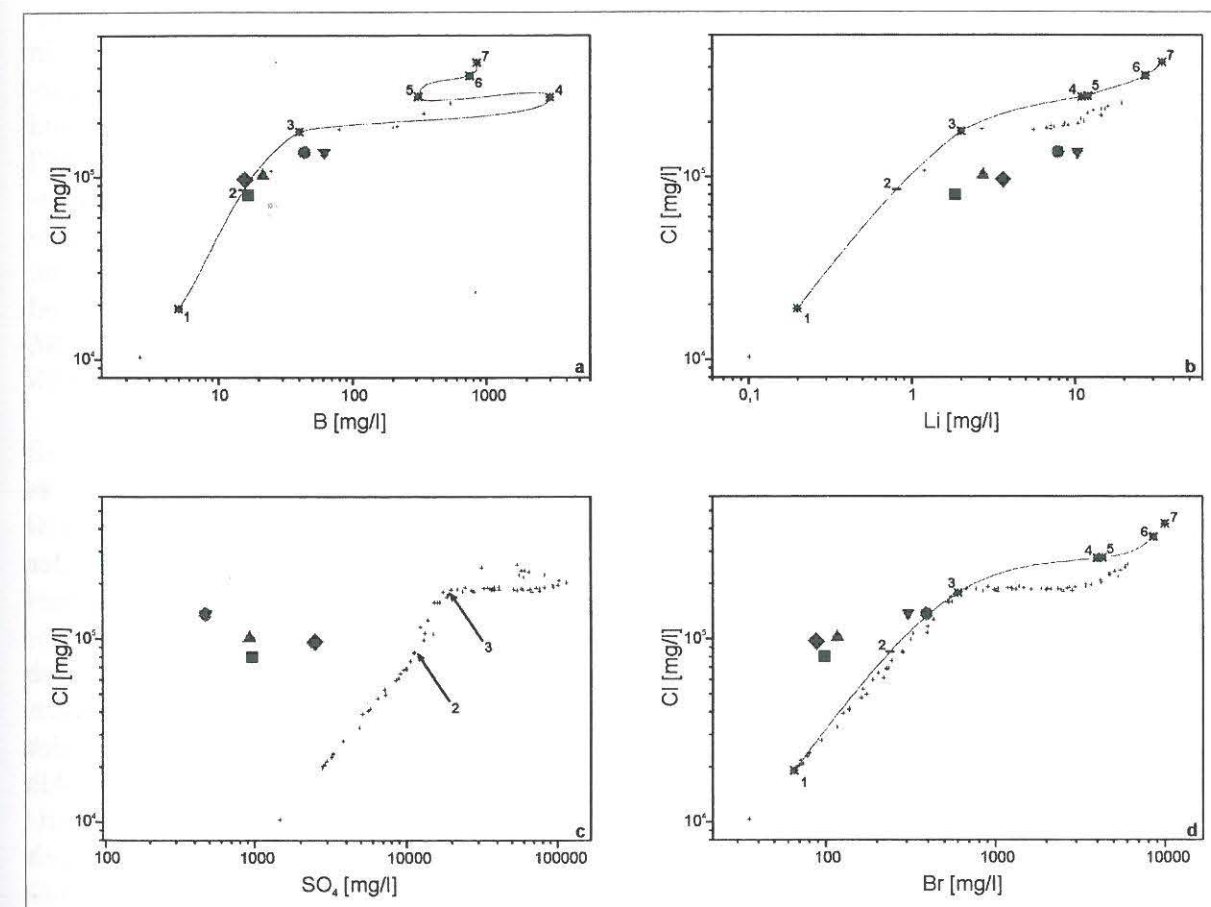


Abb. 4.5: Die Konzentrationen von B, Li, Br und Sulfat aufgetragen gegenüber dem Chloridgehalt im Vergleich zum Verhalten dieser Ionen bei der Meerwasserevaporation (Symbole wie Abb. 4.4).

Element-Cl-Verhältnisse als Indikator für die Entstehung der hohen Salinitäten

Die Element-Chlorid-Verhältnisse, die in den Abb. 4.4 und 4.5 nahe dem Evaporationspfad von Meerwasser liegen, sind ein starkes Indiz für die überwiegend marine Herkunft der gelösten Salze. Meerwasser besitzt bis zur Halitausfällung bei der Evaporation ein Na/Cl-Verhältnis von etwa 0.85. Die Na/Cl-Verhältnisse in den Solen von 0.84-0.87 (Neustadt-Glewe, Hamburg, Waren) und 0.98 (Neubrandenburg) bzw. 1.01 (Rheinsberg) deuten daher auf eine „marine“ Herkunft hin. Zwar sind die Na/Cl-Verhältnisse der Solen aus Neubrandenburg und Rheinsberg gegenüber dem Meerwasserevaporationspfad leicht erhöht (Abb. 4.4), da die Abweichung jedoch relativ gering ist, können auch diese Wässer als „marin“ eingestuft werden. Außerdem spricht für einen marinen Ursprung die Dominanz von Chlorid bei den Anionen, da evaporierten kontinentalen Wässern in der Regel auch andere Anionen wie z.B. Sulfat oder Hydrogencarbonat neben Chlorid dominieren (HANOR, 1994).

Die Ionen-Chlorid-Verhältnisse der untersuchten Solen zeigen starke Ähnlichkeiten zu denen von Ölfeldwässern, so daß die dafür diskutierten genetischen Prozesse zur Interpretation hinzugezogen werden können (vgl. COLLINS, 1975).

Elemente, die sich während der Meerwasserevaporation oder der Auflösung von Evaporiten konservativ verhalten, können bedeutende Hinweise für den Einfluß dieser möglichen Quellen auf den Feststoffgehalt sedimentärer Solen liefern. Ein besondere Bedeutung kommt dabei dem Element Brom zuteil. Bromid und Chlorid sind monovalente Ionen und besitzen ähnliche Ionenradien ($\text{Br}^- = 1.96 \text{ \AA}$, $\text{Cl}^- = 1.81 \text{ \AA}$). Dieser Unterschied reicht allerdings aus, damit Chlorid bei der Salzfallung gegenüber Bromid bevorzugt in Na-, K- und Mg-Halogenidsalze eingebaut wird. Br^- bleibt in der wäßrigen Lösung zurück. Außerdem werden Cl^- und Br^- durch die umgebenden halogenidarmen, silikatischen Minerale nicht gepuffert. Bereits in Abb. 4.5d wurde das Verhalten der beiden Anionen während der Meerwasserevaporation dargestellt. Zu Beginn der Meerwasserevaporation steigt die Konzentration beider Ionen an und das Verhältnis bleibt gleich. Ist das Stadium der Halit-Sättigung erreicht, fällt Cl^- als NaCl aus. Dabei wird nur ein sehr kleiner Teil des Br^- im NaCl-Gitter eingebaut und die Hauptmenge an Br^- bleibt in der Lösung zurück. Das Br^-/Cl^- -Verhältnis steigt somit in der Restlösung mit fortschreitender Evaporation an. Ist die Sättigung von K-Mg-Cl-Salzen erreicht, wird die Steigung der Kurve flacher. Diese Minerale unterscheiden beim Einbau von Bromid weniger stark als Halit. Dies bedeutet, daß Solen, die durch Evaporation gebildet wurden, gegenüber Solen, die durch die Auflösung von Halit entstanden sind, höhere Br^-/Cl^- -Verhältnisse besitzen.

Ein erstes Schema zur Interpretation der Herkunft von Ölfeldwässern anhand des Br^-/TDS -Verhältnisses hat RITTENHOUSE (1967) aufgestellt (Abb. 4.6a). RITTENHOUSE (1967) verwendet statt dem Chloridgehalt als Bezugsgröße den TDS-Gehalt. Das Resultat ist aufgrund der linearen Korrelation von Cl^- und TDS bei der Evaporation von Meerwasser identisch. Rittenhouse unterteilt Ölfeldwässer nach ihren TDS-Bromid-Verhältnissen in 5 Gruppen. Wässer, deren TDS-Bromid-Verhältnisse nahe an der Evaporationskurve bzw. der Verdünnungskurve (TDS < Meerwasser) des Meerwassers liegen, werden als Wässer der Gruppe I klassifiziert. Ihre Herkunft kann durch einfaches Eindampfen von Meerwasser erklärt werden. Wässer der Gruppe II besitzen gegenüber den Wässern der Gruppe I leicht erhöhte Bromidgehalte. Als Ursachen werden die Zersetzung von bromidhaltigem organischen Materials und die Filtration an semipermeablen Tonmembranen genannt. Wässer, die durch die Auflösung von Halit entstanden sind, bezeichnet RITTENHOUSE (1967) als Wässer der Gruppe III. Sie besitzen höhere TDS-Gehalte als Meerwasser aber weniger Bromid relativ zu konzentriertem Meerwasser. Halit besitzt deutlich weniger Bromid als die Sole, aus der es ausgefallen ist. Fluide der Gruppe IV besitzen Bromidgehalte ähnlich den Wässern, die Halit gelöst haben, jedoch geringere TDS-Werte als Meerwasser, was auf eine Verdünnung mit gering salzhaltigen Wäs-

sern mit niedrigen Bromidgehalten hindeutet. Die TDS-Bromid-Charakteristik der Gruppe-V-Wässer wird von RITTENHOUSE (1967) durch intensive Konzentration von Meerwasser durch Evaporation und anschließender Versenkung sowie evt. Verdünnung erklärt. Diese Wässer besitzen hohe Mg-Gehalte. Zersetzung von organischem Material aus entsprechenden Sedimenten kann ebenfalls zu erhöhten Bromidgehalten führen (MARTIN et al., 1993).

Die beschriebenen Entwicklungen der Wässer stellen die einfachsten Wege dar. Das TDS-Bromid-Verhältnis eines Wassers kann auch durch die Kombination verschiedener Prozesse entstehen. Zum Beispiel kann ein Wasser der Gruppen I und II auch durch Mischung von Wässern der Gruppen III und V gebildet werden. Auch die Kombination von mehreren Verdünnungs- und Evaporationsprozessen ist denkbar.

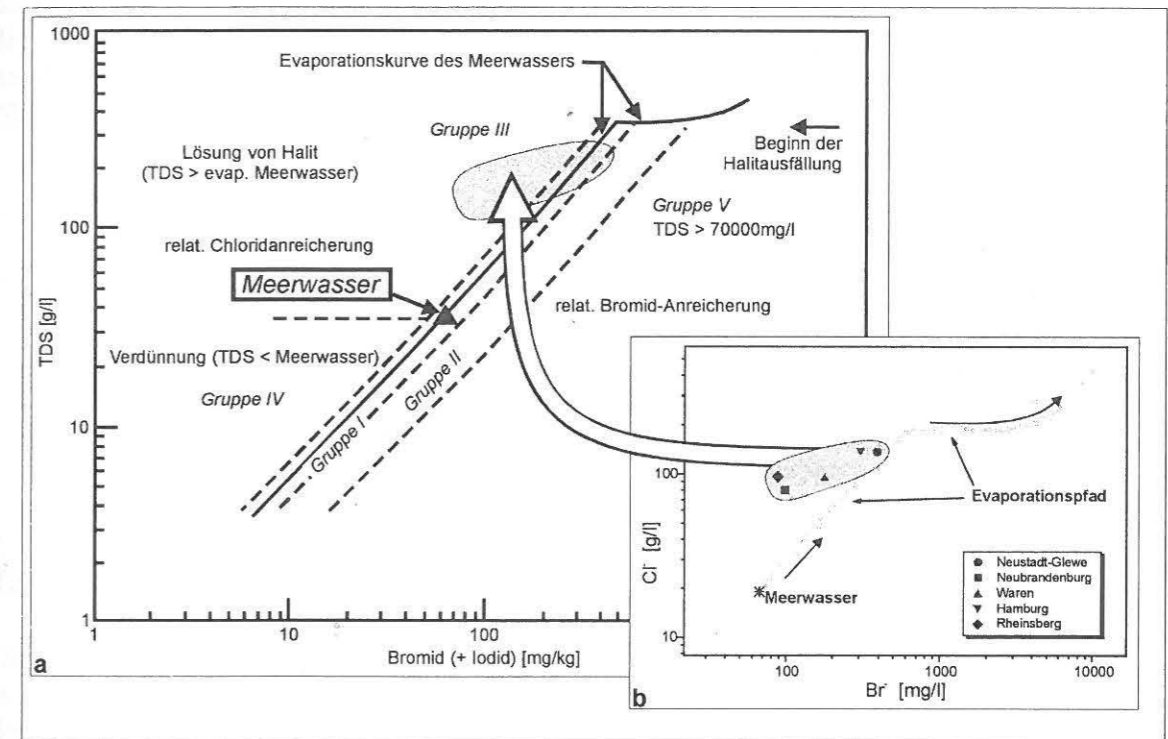


Abb. 4.6: Lage der Cl-Br-Verhältnisse der untersuchten Solen in einem Diagramm nach RITTENHOUSE (1967). (Quellen für Evaporationspfad von Meerwasser in b wie Abb. 4.4).

Beurteilt man die untersuchten Wässer nach dem Schema von RITTENHOUSE (1967), handelt es sich bei den Proben aus Neubrandenburg, Rheinsberg und Waren um Wässer der Gruppe III (Abb. 4.6). Die Tiefenwässer aus Neustadt-Glewe und Hamburg liegen in dem Schema nahe dem Evaporationspfad (Gruppe I). Dies bedeutet, daß die Solen aus Neustadt-Glewe und Hamburg nach dieser Interpretation ihre gelösten Feststoffe aus der Evaporation von Meerwasser angereichert haben können, während die Solen der übrigen drei Lokationen auf eindampftes Meerwasser, das zusätzlich Halit gelöst bzw. evaporitisches Material gelaugt hat, zurückgehen. Doch die Wässer aus Neustadt-Glewe und Hamburg können aber auch nach Auflösung von Halit wiederum an Bromid durch Reaktion/Austausch mit Sedimenten und derem organischem Material angereichert worden sein, weshalb ihre Lage im TDS-Br-Diagramm wieder in Richtung des Meerwasserevaporationspfads verschoben wurde. Dies ist deshalb denkbar, da die Aquifere der beiden betroffenen Formationswässer die höchsten Temperaturen aufweisen und somit der Austausch mit dem Sedimentgestein hier vermutlich am stärksten war. Diese Eigenschaften gehen mit den bisherigen Kenntnissen konform, wonach in Norddeutschland sowohl an Bromid verarmte als auch an Bromid angereicherte Schichtwässer existieren (HOTH et al., 1997b).

Verdeutlicht wird diese Interpretation durch einen Vergleich der gewonnenen Daten mit den Ergebnissen von MATRAY & FONTES (1990). Abb. 4.7 zeigt ein Diagramm, das ebenfalls die relativen Cl-Br-Gehalte darstellt. Diese Darstellungsart beruht auf HOLSER (1979) und wurde von MATRAY & FONTES (1990) erweitert. Mit Hilfe dieses Diagramms kann man unterscheiden, ob es sich bei einem salinaren Wasser um eine primäre, eine sekundäre oder eine Mischsole handelt. Als primäre Sole bezeichnen MATRAY & FONTES (1990) die Mutterlösung eines Evaporiten, während es sich bei einer sekundären Sole um das Laugungsprodukt an Evaporiten handelt. Bei den in Abb. 4.7 eingezeichneten beprobten Solen handelt es sich um Ölfeldwässer des Pariser Beckens. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Formationswässer besitzen folgende $\lg(\text{Cl}^-/\text{Br}^-)$ -Werte (nach Tab. 4.1): Waren 2.94, Neubrandenburg 2.91, Neustadt-Glewe 2.55, Hamburg 2.65 und Rheinsberg 3.04. Diese Werte liegen im Diagramm der Abb. 4.7 oberhalb des Meerwasserevaporationspfades. Mit $\lg(\text{Cl}^-)$ -Werten von 4.87 bis 5.08 als Bezugsgröße zeigen sie ähnliche Signaturen wie die Ölfeldwässer des Rhät des Pariser Beckens und können daher ähnlich interpretiert werden. Danach handelt es sich um Mischlösungen aus einer Halitlaugungslösung mit meteorischem Wasser oder Meerwasser.

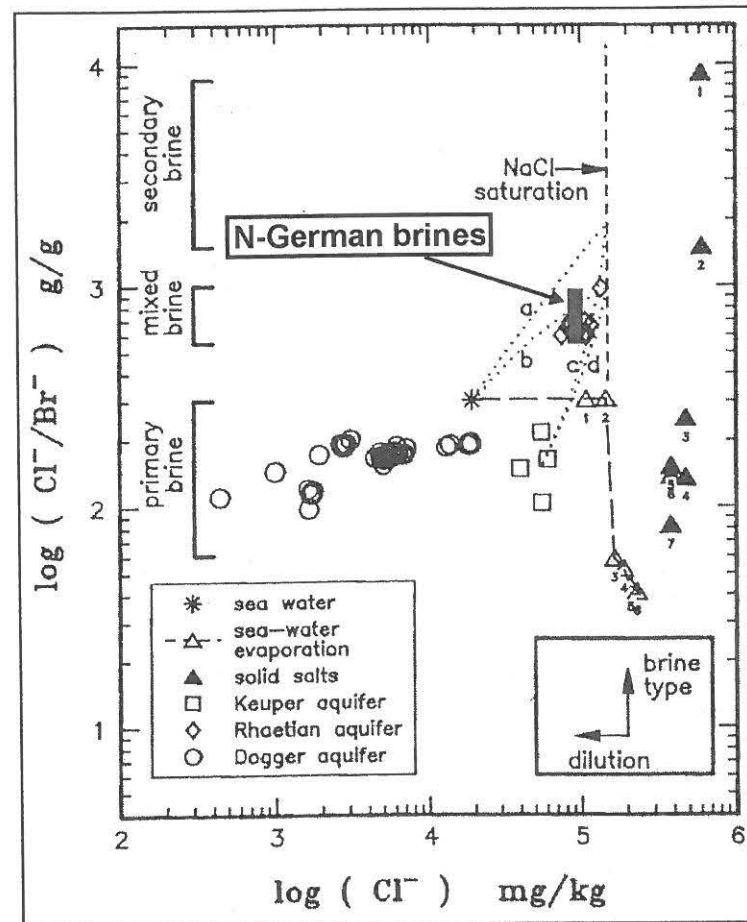


Abb. 4.7: Diagramm zu den Bromid- und Chloridgehalten von Ölfeldwässern des Pariser Beckens von MATRAY & FONTES (1990, nach HOLSER, 1979). Mit Hilfe dieser Grafik ist es möglich, zwischen Evaporitmutterlösungen („primary brine“), evaporitischen Laugungslösungen („secondary brine“) und Mischlösungen („mixed brine“) zu unterscheiden. Die Daten der untersuchten Solen liegen im Bereich der Mischlösungen. (Offene Dreiecke: Meerwasserevaporationspfad von (1) Gips- bis (6) Bischofitausfällung (Halt: 2 bis 3). Ausgefüllte Symbole: Verteilung der festen Chloride von Halit (1,2), Sylvit (3,4), Carnallit (5,6) bis Bischofit (7). Linien a,b: Auflösung von Halit durch Meerwasser; Linien c,d: Mischung zwischen primärer und sekundärer Sole).

4.1.2 Bor und Bor-Isotopenverhältnisse

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der untersuchten Proben sind in Tab. 4.2 zusammengestellt. Mit Ausnahme der Sole aus Waren sind die Daten der einzelnen Lokation nicht voneinander zu unterscheiden und liegen zwischen +23.8 und +26.3 ‰. Die Werte der Wasserproben aus Waren sind demgegenüber mit +29.3 bzw. +36.3 an ^{11}B angereichert.

Im Vergleich mit $\delta^{11}\text{B}$ -Daten aus der Literatur liegen die hier ermittelten Werte im Bereich mariner Evaporite und mariner Carbonate (Abb. 4.8a). Der Wert für Meerwasser liegt mit Ausnahme der Probe WRN798M (Waren) mit +39 ‰ deutlich höher (VENGOSH et al., 1992). Evaporite des Perm aus NW-Deutschland besitzen gegenüber den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werten etwas niedrigere $\delta^{11}\text{B}$ -Werte.

| Probe | Lokation | $\delta^{11}\text{B}$ [‰] |
|---------|----------------|---------------------------|
| HH1 | Hamburg | +24.1 |
| HH2 | Hamburg | +23.8 |
| NB2404E | Neubrandenburg | +26.1 |
| NB2404F | Neubrandenburg | +26.0 |
| NB2404D | Neubrandenburg | +24.8 |
| NB2404G | Neubrandenburg | +25.6 |
| NG2304E | Neustadt-Glewe | +24.6 |
| RH2 | Rheinsberg | +26.9 |
| RH3 | Rheinsberg | +24.8 |
| WRN798A | Waren | +29.3 |
| WRN798M | Waren | +36.3 |

Tab. 4.2: $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Thermalwässer.

Die Isotopensignaturen des Bor können als weiteres Indiz für die Herkunft der gelösten Feststoffe dienen. Bor ist in Mineralen und Wasser mit wenigen Ausnahmen an Sauerstoff gebunden und liegt in zwei Modifikationen vor: als tetraedrischer $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Komplex oder als trigonaler $\text{B}(\text{OH})_3$ -Komplex. Die Fraktionierung der beiden Isotope ^{10}B und ^{11}B wird von der relativen Verteilung zwischen diesen beiden Spezies bestimmt. Das schwerere Isotop ^{11}B ist im trigonalen Komplex konzentriert während das leichtere Isotop ^{10}B im tetraedrischen Komplex angereichert ist (PALMER & SWIHART, 1996, und Verweise darin).

Bor gilt als sensibler Tracer für marines und nichtmarines Milieu (z.B. SWIHART et al., 1986). VENGOSH et al. (1992) haben experimentelle Studien zum Verhalten von Bor während der Evaporation von Meerwasser durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß das tetraedrische $\text{B}(\text{OH})_4^-$ bevorzugt in Salzen eingebaut wird, die bei der Meerwasserevaporation ausfallen. Dies führt zu einer relativen ^{11}B -Anreicherung in der Restlösung. In Abb. 4.8b sind die Ergebnisse dieser empirischen Arbeit und die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der untersuchten Solen im Vergleich dargestellt. Aus den Abb. 4.4 und 4.5 ist zu erkennen, daß die untersuchten Solen während der Meerwasserevaporation (unter der Annahme, daß sie ein Produkt dessen sind) noch nicht das Stadium der Halit ausfällung erreicht haben. Da alle gemessenen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte niedriger als der Wert rezenten Meerwassers ($\delta^{11}\text{B}=39.5$ ‰, BARTH, 1993) sind, kann der Borgehalt der untersuchten Solen nicht direkt aus der Evaporation von Meerwasser angereichert worden sein. In Abb. 4.8b ist zu erkennen, daß die gemessenen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte sowohl mit den Daten von marinen Evaporiten (SWIHART et al., 1986) als auch mit den Daten aus den in den Experimenten von VENGOSH et al. (1992) ausgefallenen Salzen übereinstimmen. Somit geht das Borinventar der Solen weitgehend auf die Lösung von marinen Boraten zurück und ist nicht durch die Evaporation von Meerwasser angereichert worden.

SWIHART et al. (1986) vermuten, daß „altes“ Meerwasser niedrigere $\delta^{11}\text{B}$ -Werte als heutiges Meerwasser besaß. Nach einer aktuelleren Arbeit von ROSE et al. (1999) besaß Meerwasser vor 20 Ma mit $\delta^{11}\text{B} \geq 50\text{‰}$ einen höheren $\delta^{11}\text{B}$ -Wert als rezentes Meerwasser. Unter Anwendung der Arbeit von VENGOSH et al. (1992) würden nach den Daten von ROSE et al. (1999) die beim Eindampfen von Meerwasser ausfallenden marinen Salze um mindestens 10 ‰ höhere $\delta^{11}\text{B}$ -Werte als in Abb. 4.8 dargestellt besitzen, was die Herkunft des gelösten Bors aus Evaporiten unterstreicht.

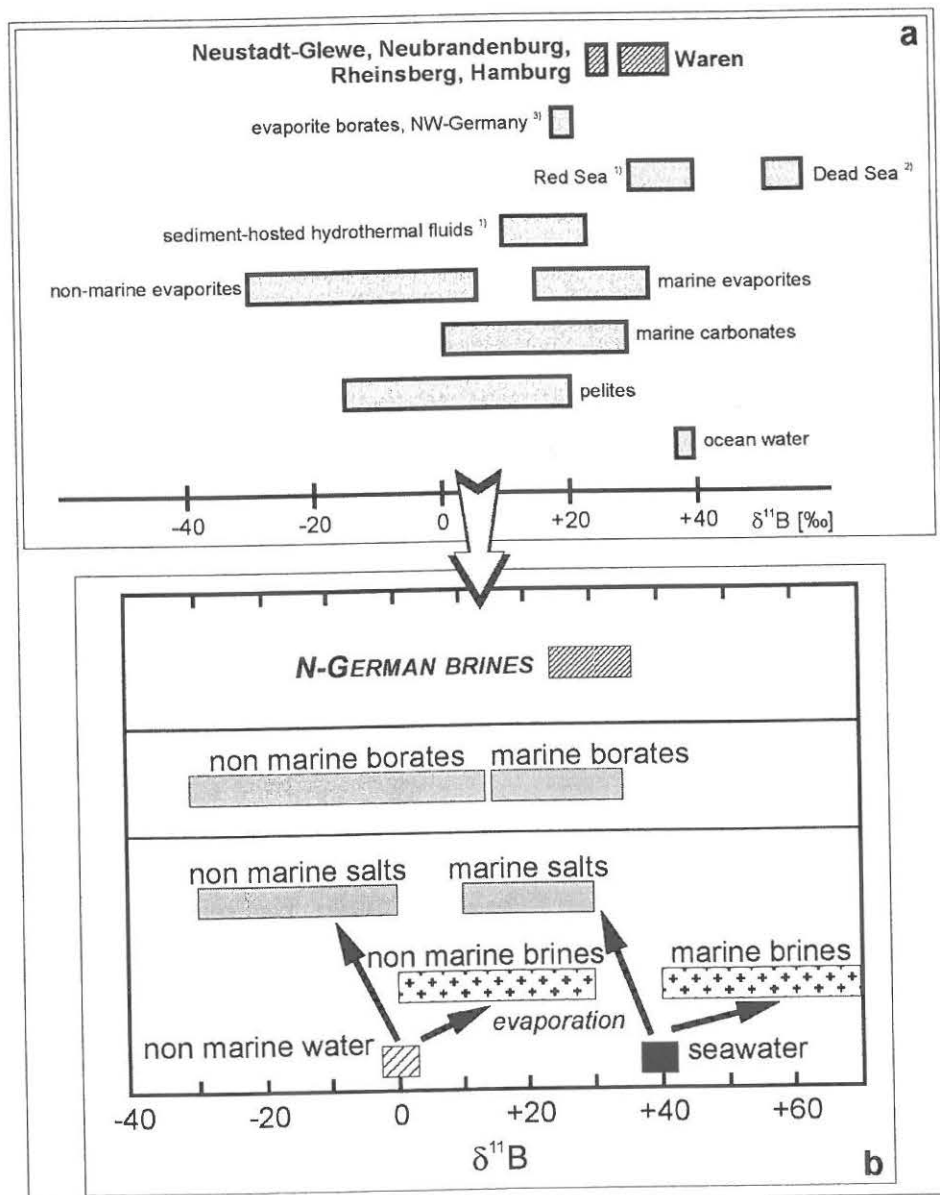


Abb. 4.8: $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der norddeutschen Solen im Vergleich zu Daten verschiedener Literaturquellen und zum Verhalten von $\delta^{11}\text{B}$ bei der Evaporation von Meerwasser (a nach HOEFES 1996, erweitert mit PALMER 1991¹⁾, VENGOSH et al., 1991²⁾ und SWIHART et al., 1986³⁾; b nach VENGOSH et al., 1992).

Eine wesentliche Rolle bei der Fraktionierung der Borisotope spielt die Adsorption von Bor an Tonmineralen. In den entsprechenden Aquiferen und Nebengesteinen der untersuchten Wässer kommen relativ häufig Tonminerale vor. ^{10}B (bzw. $\text{B}(\text{OH})_4^-$) wird vorwiegend an Tonmineralen adsorbiert (SCHWARCZ et al., 1969; PALMER et al., 1987). Danach wären die beobachteten $\delta^{11}\text{B}$ -Werte erhöht, was die o.g. Interpretation der Daten noch unterstreicht: Borisotopenanalysen an evaporitischen Boraten aus NW-Deutschland von SWIHART et al.

(1986) ergaben $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von 18.2 und 20.7 ‰, also etwas niedrigere Werte als die der untersuchten Solen.

Die Desorption von an Tonmineralen adsorbiertem Bor kann den Borgehalt erhöhen und die ^{11}B -Konzentration herabsetzen. Diese effektive Laugung von relativ „leichtem“ Bor findet erst bei Temperaturen $>100\text{ °C}$ statt (YOU et al., 1995). Da die untersuchten Wässer aber gegenüber evaporisiertem Meerwasser nicht an Bor angereichert sind und vor allem die Wässer aus den kältesten beprobten Aquiferen vermutlich nie so hoch temperiert waren, scheidet dies als Prozeß zur Entwicklung der Borisotopie aus. Somit kann es sich bei den Solen auch nicht um Reliktlösungen der Meerwasserevaporation ($\delta^{11}\text{B} > \text{Meerwasser}$), die anschließend durch Laugungsprozesse an ^{10}B angereichert wurden, handeln.

4.1.3 Strontium und Strontium-Isotopenverhältnisse

Um weitere Aussagen über die Herkunft der gelösten Feststoffe treffen zu können wurden die Sr-Isotopenverhältnisse bestimmt. Neben primordial vorhandenem ^{87}Sr wird ^{87}Sr durch einen β^- -Zerfall aus ^{87}Rb neu gebildet. Der Ionenradius des Rb^+ ist dem Ionenradius des K^+ sehr ähnlich. Daher kann Rubidium Kalium in allen K-führenden Mineralen ersetzen. Minerale wie z.B. Glimmer, K-Feldspäte, bestimmte Ton- und Evaporitminerale sind somit als potentielle ^{87}Sr -Quellen anzusehen. Sr wiederum wird bevorzugt in Ca-Mineralen eingebaut. Bei Fluid-Gestein-Austauschreaktionen findet keine Fraktionierung bzgl. der Sr-Isotope statt.

Die Sr-Isotopenzusammensetzung von Formationswässern aus sedimentären Becken zeugt primär von der Auflösung bzw. dem Austausch von Alkalifeldspäten, marinen Carbonaten und Sulfatmineralen sowie Illitisierung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Rb-führende Minerale (z.B. Glimmer, K-Feldspat) gegenüber Alteration resistenter sind als Sr-führende Minerale (z.B. Plagioklas, Calcit). Das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis im Thermalwasser ist daher abhängig von dem Gestein, mit dem das Wasser in Kontakt gestanden hat und reagiert hat. Der Sr-Anteil, der in Lösung gegangen ist, wurde durch den Transport vermischt und somit in der Regel homogenisiert. Die Sr-Isotopie eines Wassers ist daher eine Art „Fingerabdruck“ für das mit dem Wasser in Kontakt stehende Gestein.

| Bohrlokation | Sole | | | | Aquifergestein | | | |
|----------------|--------------------------------|---------|---------------------------------|----------------------|----------------|--------|---------------------------------|----------------------|
| | Sr_{MW} (mg/l) | Probe | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | $\pm(\cdot 10^{-6})$ | Sr (ppm) | Probe | $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ | $\pm(\cdot 10^{-6})$ |
| Neustadt-Glewe | 453 | NG2304D | 0.710580 | 8 | 39 | NG1-16 | 0.718154 | 10 |
| | | NG2304E | 0.710572 | 8 | 58 | NG2-7 | 0.716894 | 15 |
| | | | | | 34 | NG2-9 | 0.715796 | 13 |
| Neubrandenburg | 108 | NB2404E | 0.708677 | 8 | 34 | N2-8 | 0.728598 | 9 |
| | | NB2404F | 0.708691 | 8 | 45 | N3-17 | 0.727935 | 12 |
| Rheinsberg | 80 | Rh2 | 0.708499 | 8 | 32 | Rh1-1 | 0.729144 | 9 |
| | | Rh3 | 0.708480 | 9 | 23 | Rh1-11 | 0.727708 | 11 |
| | | | | | 30 | Rh1-28 | 0.728971 | 8 |
| Waren | 135 | WRN798A | 0.709148 | 8 | | | | |
| | | WRN798M | 0.709147 | 9 | | | | |
| Hamburg | 303 | HH1 | 0.710202 | 9 | | | | |
| | | HH2 | 0.710204 | 8 | | | | |

Tab. 4.3: Sr-Gehalte und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Formationswässer und Aquifergesteine (MW=Mittelwert, vgl. Tab. 4.1 und Tab. I [Anhang]).

Tab. 4.3 zeigt die Sr-Gehalte und die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der untersuchten Wässer und Aquifergesteine. In Abb. 4.9 sind die gemessenen $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})/(1000/\text{Sr})$ -Verhältnisse der Tiefenwässer im Vergleich zu anderen Formationswässern dargestellt. Die Werte der nordost-deutschen Thermalwässer sind typische Werte für Formationswässer, die meist höhere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse als Meerwasser aufweisen. Durch eine starke Verdünnung mit meteori-

schem Wasser oder Durchmischung mit Wässern, die deutlich abweichende Sr-Werte aufweisen, werden die ursprünglichen Sr-Charakteristika eines Formationswassers verändert. Die in Abb. 4.9 dargestellten Mischungs- bzw. Verdünnungstrends A und B stellen die Entwicklung der Verhältnisse durch Mischung von Sr aus zwei Quellen mit deutlich unterschiedlicher Sr-Isotopie und Sr-Gehalten dar, während Linie B darüber hinaus auch durch die Verdünnung einer Sr-Quelle erklärt werden kann (CHAUDHURI & CLAUER, 1993). Nach dieser Interpretation liegt keine Mischung/Verdünnung von Lösungen deutlich unterschiedlicher Sr-Charakteristik vor (POSEY et al., 1985; CHAUDHURI & CLAUER, 1993).

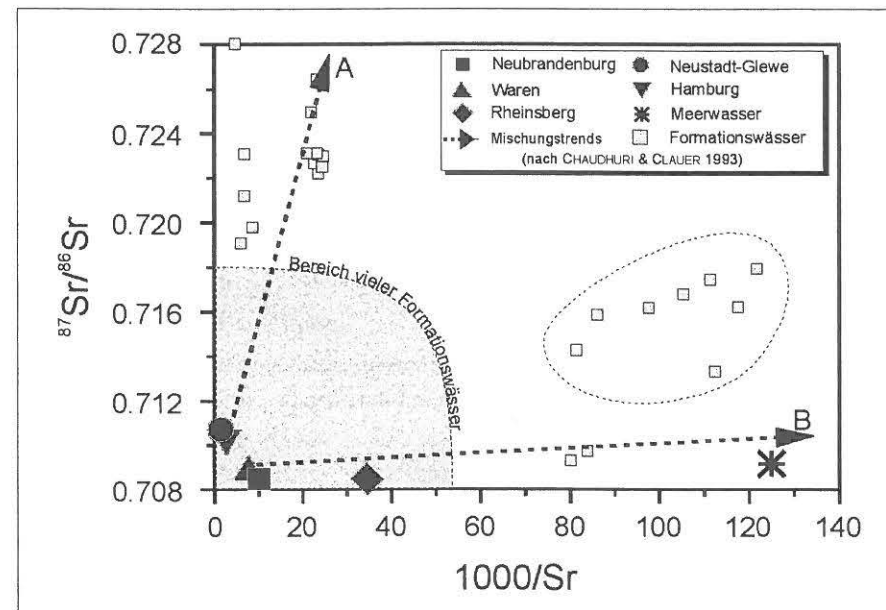


Abb. 4.9: In einem nach CHAUDHURI & CLAUER (1993) modifizierten Diagramm liegen die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse in einem für Formationswässer typischen Bereich.

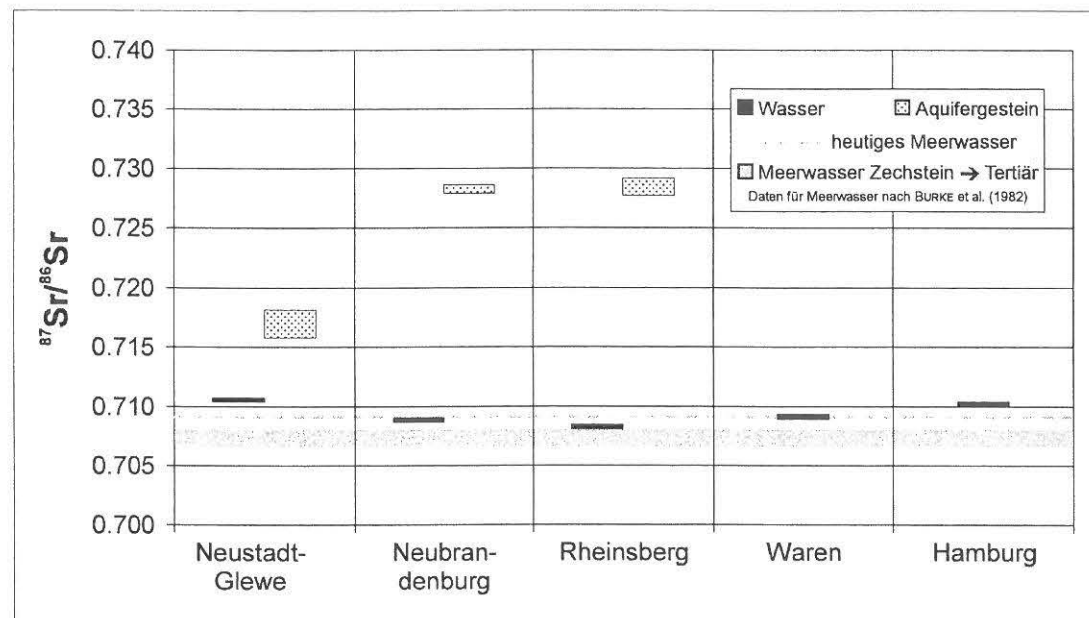


Abb. 4.10: Vergleich der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Daten der Wässer und der entsprechenden Aquifergesteine. Die Darstellung zeigt, daß die Werte der Wässer generell unter den Werten der Gesteine liegen. Bei den Lokationen Neubrandenburg und Rheinsberg sind die Differenzen am deutlichsten zu erkennen.

Sr-Isotopenbestimmungen wurden auch an Gesteinsproben, die aus dem Aquifer selbst stammen, vorgenommen. Aus den Bohrungen Waren und Hamburg lagen keine Gesteinsproben vor. In Abb. 4.10 sind die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Wässer und der entsprechenden Aquifergesteine gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, daß die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Wässer immer niedriger als die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Gesteine sind. Dies gilt vor allem für die Proben aus Neubrandenburg und Rheinsberg. Im Gegensatz zu den Gesteinsproben unterscheiden sich die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Wasserproben in relativ geringem Maße und liegen im Bereich von 0.7085 bis 0.7106.

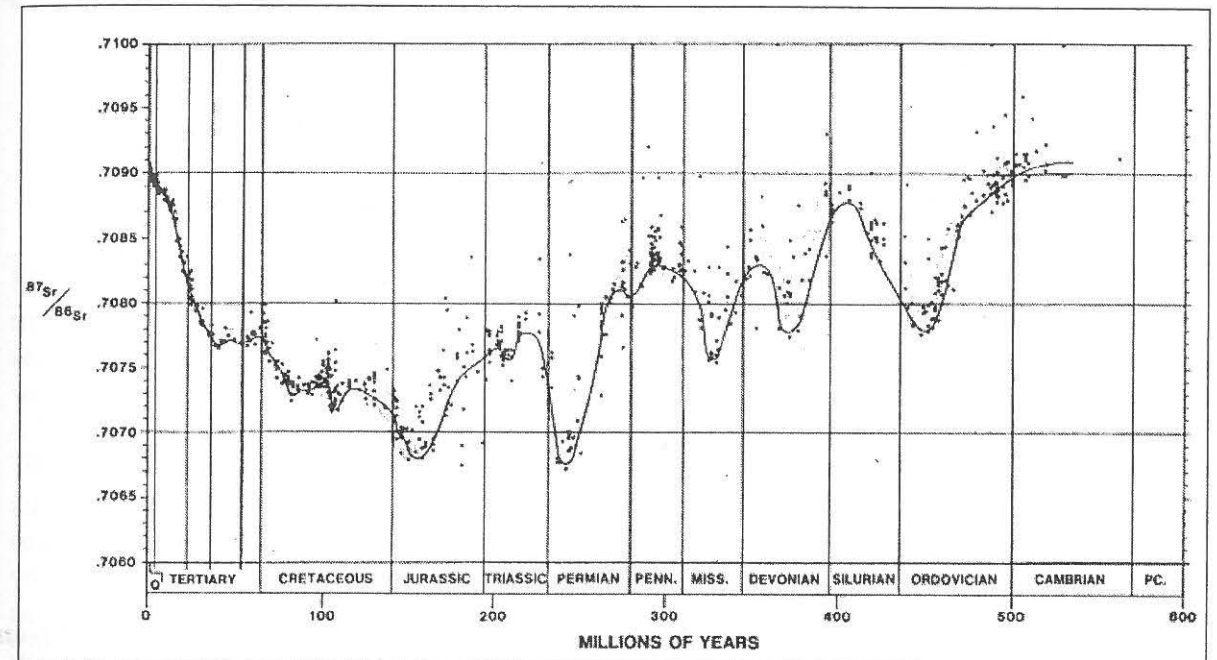


Abb. 4.11: Variation des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses von Meerwasser seit dem Kambrium bis heute (BURKE et al., 1982).

Da es beim Austausch und bei Reaktionen zwischen Wasser und Gesteinen zu keiner Fraktionierung der Sr-Isotope kommt, ist das initiale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis der Wässer von Bedeutung. Der bisherigen Diskussion folgend, ist das Feststoffinventar der Wässer primär durch Auflösung/Laugung von Evaporiten (bzw. deren Salze) entstanden. Daher entspricht das initiale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis der Solen dem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Meerwassers, aus dem die Solen respektive die Evaporite bzw. Carbonate hervorgegangen sind.

Das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Meerwassers hat sich seit dem Kambrium relativ wenig aber doch signifikant verändert (Abb. 4.11). Nach BURKE et al. (1982) und KRAMM & WEDEPOHL (1991) liegt der tiefste Wert, der in diesem Zeitraum erreicht wurde, bei etwa 0.7067 (oberes Perm, Zechstein). Der Wert heutigen Meerwassers von 0.7091 (BURKE et al. 1982; FAURE 1982) stellt das Maximum dieses Zeitraums dar. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von Solen sind oft höher als das Verhältnis des Meerwassers (und somit auch höher als das eines Evaporiten), selten niedriger. Die hier untersuchten Wässer besitzen relativ einheitliche $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von minimal 0.7085 und liegen damit über dem Wert des Meerwassers zur Zeit des Zechsteins. Dort ist bzgl. der zeitlichen Variationen des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses das größte Minimum festgestellt worden (BURKE et al. 1982, KRAMM & WEDEPOHL 1991), während der Wert des heutigen Meerwassers das Maximum seit dem Kambrium darstellt. Ein Wert von 0.7085 wird erst wieder im späten Tertiär erreicht (BURKE et al. 1982). Somit ist es prinzipiell möglich, daß das initiale $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis Evaporiten entstammen kann und nachträglich durch Reaktion/Austausch mit koexistierendem Gestein und/oder durch radiogenes ^{87}Sr aus dem Zerfall von gelöstem ^{87}Rb leicht erhöht worden ist.

Wären die Rb-Gehalte in den Wässern für die erhöhten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte verantwortlich, müßte eine Korrelation zwischen dem Rb/Sr-Verhältnis und dem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis der Solen existieren. Aus Abb. 4.12 wird ersichtlich, daß die Daten nur wenig korrelieren, da die Sole mit den höchsten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis (Neustadt-Glewe) ein relativ geringes Rb/Sr-Verhältnis aufweist. Der Anteil des ^{87}Sr , das aus gelöstem ^{87}Rb hervorgegangen ist, ist demnach relativ gering. Im Vergleich zu den Solen sind die Rb-Konzentrationen der Aquifergesteine deutlich höher (bis zu 20 ppm, Tab. IX, Anhang). Auch sind die Sr-Isotopensignaturen der jeweiligen Gesteine deutlich radiogener (Abb. 4.10). Für Solen, die durch Kontakt mit Evaporiten entstanden sind, ist nach POSEY & KYLE (1988) K-Feldspat die wahrscheinlichste Quelle für radiogenes Sr, da K-Feldspat bei der Diagenese zerstört wird (MILLIKEN et al., 1981).

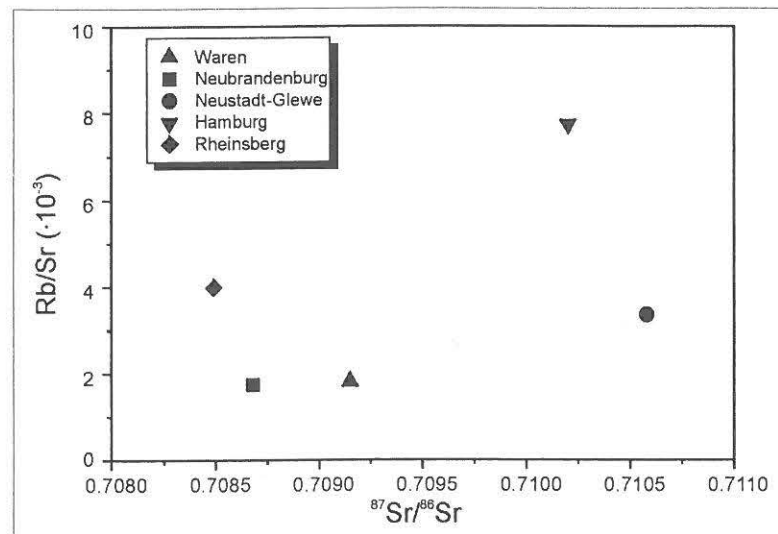


Abb. 4.12: Die Rb/Sr-Verhältnisse der Thermalwässer gegenüber den $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen der Solen.

Unterstützt wird die Erklärung, daß das Salzinventar primär aus Evaporiten stammt durch die Arbeiten von LIPPOLT & BOHRMANN (1984) und KLOPPMANN et al. (1999). LIPPOLT & BOHRMANN (1984) haben am Salzstock von Bokeloh (Niedersachsen) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Bestimmungen durchgeführt. Ihre Messungen ergaben $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte für das Salzgestein von 0.7086 bis 1.49 und für Anhydrit von 0.7075 bis 0.7437. KLOPPMANN et al. (1999) haben an hochsalinaren Lösungen aus dem oberen Bereich des Salzdiapirs Gorleben Sr- und B-Isotopenuntersuchungen durchgeführt (Abb. 4.13). Diese Lösungen sind im Pleistozän und Holozän gebildet worden, d.h. es handelt sich um relativ junge Lösungen. Sie sind nach der vorangegangenen Interpretation, daß die Salzgehalte der Solen überwiegend aus der Auflösung von Evaporiten resultieren, eine Art „Vorläufer“ der untersuchten Tiefenwässer. KLOPPMANN et al. (1999) geben $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von $\sim 35\text{‰}$ und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse von ~ 0.708 an. Diese Daten unterstützen die bisherige Interpretation, da die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der untersuchten Solen diesen Daten ähnlich und die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse radiogener sind.

Bei den Rhät-Wässern des Pariser Beckens handelt es sich ebenfalls um Na-Cl-Wässer. Diese Wässer sind ebenso wie die hier untersuchten Sole an K^+ und Mg^{2+} verarmt (relativ zu Chlorid, Abb. 4.4) und werden als Produkte der Laugung von Evaporiten interpretiert. Da K-Mg-Salze in den Evaporitlagerstätten des Pariser Beckens nicht nachgewiesen sind, folgern MATRAY & FONTES (1990), daß ein Einfluß von K-Mg-Salzen ausgeschlossen werden kann.

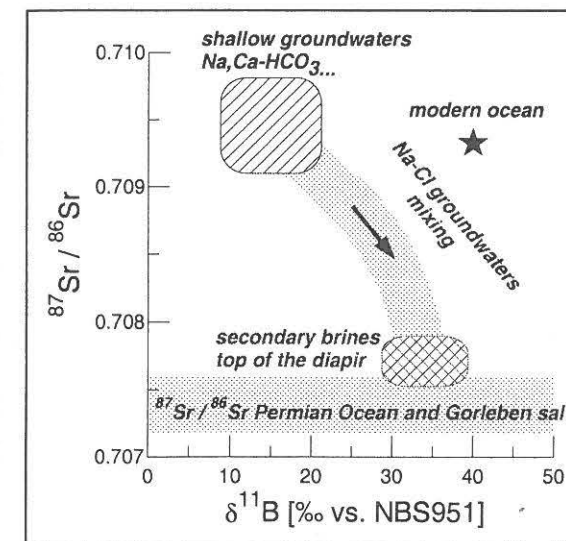


Abb. 4.13: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse vs. $\delta^{11}\text{B}$ -Werte sekundärer Solen von der Spitze des Salzdiapirs Gorleben (KLOPPMANN et al., 1999). Solche Solen können nach diesen Daten eine Art Vorläufer der hier untersuchten Solen sein.

Mit den Ergebnissen der gelösten Feststoffe (Hauptbestandteile) ist es möglich, die Zusammensetzung die Anteile der gelösten evaporitischen Minerale zu rekonstruieren. Dabei müssen die einzelnen gelösten Komponenten in einer bestimmten Reihenfolge berücksichtigt werden (COLLINS, 1975; HERRMANN et al., 1978). Dies wurde mit den Ergebnissen aus Tab. 4.1 mit Hilfe des Computerprogramms SALZ 1.7 (TU Clausthal; nach HERRMANN et al., 1978) durchgeführt. Die berechneten Mengen der „fiktiven“ Verbindungen sind in Tab. 4.4 zusammengefaßt. Es ist ersichtlich, daß die Solen vorwiegend Halite gelöst haben. Untergeordnet wurden MgCl_2 , CaCl_2 und CaSO_4 gelöst. Auffällig ist, daß in der Neustadt-Glewe-Sole wesentlich mehr CaCl_2 gelöst ist als in den übrigen Solen. Diese Anomalie könnte durch sulfatreduzierende Bakterien verursacht worden sein. Durch diese Mikroorganismen wird die Sulfatkonzentration herabgesetzt. Dies hat zur Folge, daß nach Berechnung der CaSO_4 -Menge „überschüssiges“ Ca^{2+} als CaCl_2 ausgegeben wird. Nach den bisherigen Erkenntnissen kann nicht ausgeschlossen werden, daß weitere Prozesse im Anschluß an die Salzlaugung die Zusammensetzung der gelösten Feststoffe verändert haben. Ähnlich wie bei den Solen des Pariser Beckens (MATRAY & FONTES, 1990) haben K-Mg-Salze aber offensichtlich kaum eine Rolle bei der Salzlaugung gespielt.

Nach den bisherigen Erkenntnissen sind die Solen durch Wasser entstanden, das seine Salzfracht durch die Laugung/Lösung von Evaporiten aufgenommen hat. Anschließend wurden Ionenverhältnisse und Isotopensignaturen der gelösten Feststoffe durch Wasser-Gestein-Interaktionen verändert. Nachfolgend werden einige bedeutende Prozesse diskutiert, die für die Anreicherung/Verarmung einzelner gelöster Feststoffe verantwortlich sein können.

In Abb. 4.4 wurde bereits dargestellt, daß die untersuchten Solen gegenüber Meerwasser an Ca angereichert und an Mg verarmt sind. Als Erklärung für diese Signatur wird oft die Dolomitisierung der Wässer herangezogen (z.B. FONTES & MATRAY, 1993; VENGOSH et al., 1998). Durch die dadurch erhöhte Ca^{2+} -Konzentration in der Lösung kann es sekundär zur Ausfällung von Gips kommen. Dies erklärt die relative Sulfatverarmung der untersuchten Wässer. Diese kann aber auch durch biogene Sulfatreduktion verursacht werden, die in den Solen festgestellt worden ist (KÖHLER et al., 1996; HOFMANN et al., 1997). Das Resultat einer entsprechenden einfachen Massenbilanzierung (vgl. VENGOSH et al., 1998) hat gezeigt, daß die Kombination von Dolomitisierung und Gipsausfällung alleine nicht für die Anreicherung bzw. Verarmung von Ca^{2+} , Mg^{2+} und Sulfat verantwortlich sein kann und andere Prozesse hier eine Rolle gespielt haben müssen. Zu einer Verarmung von Ionen kann auch die Zementbildung von z.B. Gips, Anhydrit und Dolomit beitragen.

| Verbindungen | Waren | | Neubrandenburg | | Neustadt-Glewe | | Rheinsberg | |
|---------------------------------|--------|--------|----------------|--------|----------------|--------|------------|--------|
| | Gew.-% | g/l | Gew.-% | g/l | Gew.-% | g/l | Gew.-% | g/l |
| NaCl | 13.09 | 144.65 | 11.81 | 128.63 | 16.60 | 190.41 | 14.50 | 161.43 |
| KCl | 0.03 | 0.38 | 0.03 | 0.35 | 0.13 | 1.54 | 0.07 | 0.82 |
| MgCl ₂ | 0.27 | 3.01 | 0.24 | 2.58 | 0.49 | 5.64 | 0.35 | 3.92 |
| Na ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MgSO ₄ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CaSO ₄ | 0.12 | 1.31 | 0.13 | 1.36 | 0.06 | 0.67 | 0.32 | 3.52 |
| CaCl ₂ | 0.54 | 6.00 | 0.39 | 4.25 | 2.03 | 23.23 | 0.34 | 3.83 |
| CaCO ₃ | 0.02 | 0.27 | 0.03 | 0.33 | 0.01 | 0.07 | 0.03 | 0.33 |
| MgCO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Na ₂ CO ₃ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Summe | 14.07 | 155.62 | 12.63 | 137.50 | 19.32 | 221.56 | 15.61 | 173.85 |

Tab. 4.4: Ergebnisse der Berechnungen der Anteile der gelösten Salze mit dem Programm SALZ 1.7 (TU Clausthal; nach HERRMANN et al., 1978).

Ionenaustauschprozesse mit Tonmineralen und Tonmineraltransformationen können auch den Gehalt von gelösten Feststoffen verändern. Als die beiden Endglieder von Adsorption nennt COLLINS (1975): (1) physikalische Adsorption oder Van-der-Waals-Adsorption mit schwachen Bindungen zwischen dem Adsorbenten und dem adsorbierten Bestandteil sowie (2) eine chemische Adsorption mit starken Valenzbindungen. Mehrere Tonmineralumwandlungen können als Ionendonatoren für spätdiagenetische Zementation und Auflösungsprozesse von Bedeutung sein (DYPVIK, 1983).

Die häufig beobachtete Anreicherung von Li in Schichtwässern relativ zur Meerwasserevaporation, die auch in den hier untersuchten Solen festgestellt worden ist, wird ebenfalls hauptsächlich durch Austauschprozesse mit Tonmineralen erklärt. Vor allem Ba-, Sr-, Ca-, Mg-, Cs-, Rb-, K- und Na-Ionen ersetzen Li⁺ in Tonmineralen, das dadurch in der Lösung angereichert wird. Hinzu kommt, daß die Löslichkeitprodukte der meisten Li-Verbindungen höher sind als die anderer Alkali- und Erdalkalielemente (COLLINS, 1975). DAVIS et al. (1986) erwähnen, daß ungewöhnlich hohe Li-Konzentration die Bildung von Zeolithen und Tonmineralen durch umfassende diagenetische Alteration begleiten.

Die auftretende K-Verarmung kann durch den Einbau in Tonminerale bei deren Umwandlung verursacht werden (FRITZ & FRAPE, 1982). Beim Smektit-Illit-Übergang wird K⁺ durch verschiedene Reaktionen zusätzlich eingebaut (FREED & PEACOR, 1989, und Verweise darin.). Quelle für K⁺ könnten Porenwässer sein (POWERS, 1959). Auch bei der Albitisierung wird K⁺ freigesetzt. Dabei werden K-Feldspäte unter dem Einfluß einer fluiden Phase durch Na-K-Austausch in Na-Feldspäte umgewandelt.

Bei den untersuchten Solen handelt es sich um nahezu reine Na-Cl-Wässer. Eine Änderung der Zusammensetzung der gelösten Feststoffe (Hauptbestandteile) über einen Zeitraum von 2 bis 3 Jahren ist nicht feststellbar. Die Br-Cl-Verhältnisse und die Borisotopensignaturen deuten auf die Auflösung norddeutscher Salzvorkommen als Ursache der hohen Salinitäten hin. Veränderungen der Zusammensetzung und der Isotopenverhältnisse der gelösten Feststoffe durch Reaktionen mit dem Aquifer- und Nebengestein (z.B. tonhaltige Gesteine) haben nachträglich stattgefunden. Vor allem in der Sole aus Neustadt-Glewe spielen sulfatreduzierende Bakterien dabei eine besondere Rolle.

4.2 Anwendung chemischer Geothermometer auf sedimentäre Tiefenwässer

Mit Hilfe chemischer Geothermometer kann man Informationen über die Reservoirtemperaturen erhalten. Sie sind ein wichtiges Werkzeug bei der Erkundung geothermischer Energie und der Erdölexploration. Im vorliegenden Fall ist die Aquifertemperatur sehr genau bekannt. Mit der mittels chemischer Geothermometer berechneten Temperatur ist es daher möglich, die generelle Anwendbarkeit der Geothermometer auf sedimentäre Tiefenwässer zu beurteilen, da die meisten Geothermometer anhand hydrothermalen Daten aus vulkanischen Gebieten erstellt und kalibriert wurden.

Die Voraussetzungen für die Gültigkeit von Geothermometern sind:

- ⇒ Es besteht ein zeitlich langer Kontakt zwischen dem Wasser und dem Aquifergestein. Das Wasser hat mit dem Kontaktgestein reagiert und ein temperaturabhängiges thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem Wasser und dem Gestein hat sich eingestellt.
- ⇒ Die an der Reaktion beteiligten Minerale sind im Überschuß vorhanden. Das erreichte Gleichgewicht entspricht damit einer temperaturabhängigen Sättigung des Wassers.
- ⇒ Die Einstellzeit zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes und damit auch die Rückstellzeit sind lang.
- ⇒ Die Aufstiegszeit des Grundwassers aus dem Reservoir an die Erdoberfläche ist so kurz, daß sich die Zusammensetzung des Wassers nicht ändert.
- ⇒ Es findet keine Mischung mit oberflächennahem Grundwasser oder anderen Grundwässern statt.
- ⇒ Das an die Erdoberfläche gelangte Wasser ist wegen der genannten Bedingungen in Bezug auf bestimmte Minerale übersättigt. Aus der Übersättigung läßt sich die Reservoirtemperatur berechnen.

Chemische Geothermometer existieren für eine Reihe von Elementkombinationen. Die Grundlage der chemischen Geothermometer bilden hydrochemische oder isotopephysikalische Parameter. Die Grundlagen von Kationengeothermometern ist der Austausch von Ionen mit dem koexistierenden Gestein. Beispiele hierfür sind der Na-, K- und Ca-Austausch mit Feldspäten oder die Mg²⁺-Li⁺-Substitution in Amphibolen, Pyroxenen, Glimmern und Tonmineralen wegen ihrer ähnlichen Ionenradien. Kationengeothermometer sind empirisch ermittelt und basieren nicht auf einer thermodynamischen Behandlung. Nachfolgend werden die für die Berechnungen ausgewählten Geothermometer kurz vorgestellt. Das Elementsymbol in den Gleichungen steht für die Konzentration dieses Elementes in der Lösung.

Ein Na-K-Ca-Geothermometer haben FOURNIER & TRUESDELL (1973) aufgestellt. Danach besteht für die untersuchten Wässer folgender linearer Zusammenhang, der nach den Daten von FOURNIER & TRUESDELL (1973) mittels linearer Regression ermittelt wurde (R = 0.95, Konzentrationen als Molalität, T in K, gültig von 4 bis 240°C):

$$\log K = 10^3 \cdot T^{-1} \cdot 1.401 - 1.768 \quad (4.1)$$

mit

$$\log K = \log \frac{\text{Na}}{\text{K}} + \frac{1}{3} \cdot \log \frac{\sqrt{\text{Ca}}}{\text{Na}} \quad (4.2)$$

Das von FOURNIER & POTTER (1979) ausgearbeitete Mg-korrigierte Na-K-Ca-Geothermometer beruht auf dem Na-K-Ca-Thermometer von FOURNIER & TRUESDELL

(1973). Es kann bei Temperaturen $>70\text{ }^\circ\text{C}$ (berechnet mittels Na-K-Ca-Thermometer) angewendet werden. Voraussetzung ist ein Wert von $R_{F\&P} < 50$ (Konzentrationen in Äquivalenten):

$$R_{F\&P} = \left\{ \frac{\text{Mg}}{(\text{Mg} + \text{Ca} + \text{K})} \right\} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Ist wie bei den untersuchten Solen $t > 70\text{ }^\circ\text{C}$ und $0.5 < R_{F\&P} < 50$, ist die von der Na-K-Ca-Temperatur zu subtrahierende Temperatur Δt_{Mg} nach folgender empirischer Gleichung wie folgt zu berechnen (T in K):

$$\Delta t_{\text{Mg}} = 10.66 - 4.7415 \cdot R_{F\&P} + 325.87 \cdot (\log R_{F\&P})^2 - 1.032 \cdot 10^5 \cdot \frac{(\log R_{F\&P})^2}{T} - 1.968 \cdot 10^7 \cdot \frac{(\log R_{F\&P})^2}{T^2} + 1.605 \cdot 10^7 \cdot \frac{(\log R_{F\&P})^3}{T^2} \quad (4.4)$$

Ist Δt_{Mg} negativ, wird die Mg-Korrektur auf das Na-K-Ca-Thermometer nicht angewendet.

Ein *Na-Li-Geothermometer* wurde von FOUILLAC & MICHARD (1981) aufgestellt. Bei Chloridgehalten $>0.3\text{ mol/l}$ gilt (T in K; Konzentration als Molalität):

$$\log \frac{\text{Na}}{\text{Li}} = \frac{1195}{T} + 0.19 \quad (4.5)$$

Einen Temperaturbereich, für den das Thermometer gültig sein soll, geben die Autoren nicht an.

ARNÓRSSON et al. (1983) haben ein *Na-K-Geothermometer* ausgearbeitet, das im Temperaturbereich von 25 bis $250\text{ }^\circ\text{C}$ Gültigkeit besitzt. Mit den Konzentrationen von Na und K in ppm gilt (t in $^\circ\text{C}$):

$$t = \frac{933}{0.993 + \log \frac{\text{Na}}{\text{K}}} - 273.15 \quad (4.6)$$

Ein *K-Na-Geothermometer* hat GIGGENBACH (1988) aufgestellt. Hier gilt (Konzentrationen in mg/kg, T in K):

$$\log \frac{\text{K}}{\text{Na}} = 1.75 - \frac{1390}{T} \quad (4.7)$$

Ebenfalls bei GIGGENBACH (1988) ist ein *K-Mg-Geothermometer* zu finden. Bei Temperaturen $<100\text{ }^\circ\text{C}$ kommt folgende Beziehung zur Anwendung (Konzentrationen in mg/kg, T in K):

$$\log \frac{\text{K}^2}{\text{Mg}} = 14.0 - \frac{4410}{T} \quad (4.8)$$

KHARAKA & MARINER (1989) beschreiben ein *Mg-Li-Geothermometer*, das bis $350\text{ }^\circ\text{C}$ angewendet werden kann (t in $^\circ\text{C}$, Konzentrationen in mg/l):

$$t = \frac{2200}{\log \left(\frac{\sqrt{\text{Mg}}}{\text{Li}} \right) + 5.47} - 273 \quad (4.9)$$

Der Datensatz, der die Grundlage dieses Thermometers bildet, beinhaltet sowohl Daten von Ölfeldwässern und als auch von Geothermalsystemen. KHARAKA & MARINER (1989) geben auch eine Gleichung an, die nur auf der Auswertung der Ölfeldwässerdaten basiert (t in $^\circ\text{C}$, Konzentrationen in mg/l):

$$t = \frac{1910}{\log \left(\frac{\sqrt{\text{Mg}}}{\text{Li}} \right) + 4.63} - 273 \quad (4.10)$$

Der Mg-Gehalt in Tiefenwässern sinkt im Allgemeinen mit steigender Temperatur, während die Lithiumkonzentration zunimmt:

Die Ergebnisse der Temperaturberechnungen für die untersuchten Formationswässer auf der Grundlage der mittleren Ionenkonzentrationen (Tab. 4.1) sind in Tab. 4.5 zusammen mit den gemessenen Aquifertemperaturen aufgelistet und in Abb. 4.14 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, daß die berechneten Temperaturen je nach Geothermometer stark variieren. Bei den ermittelten Daten ist innerhalb der einzelnen Thermometer meist eine positive Korrelation mit den gemessenen Temperaturen zu erkennen.

| Thermometer | Literatur | Neubrandenburg | Waren | Rheinsberg | Neustadt-Glewe | Hamburg |
|-----------------------------|-----------|----------------|-------|------------|----------------|---------|
| Na-K-Ca | a | 68 | 66 | 94 | 108 | 142 |
| Na-K-Ca Mg _{korrr} | b | n.a. | n.a. | 48 | 83 | 71 |
| Na-Li | c | 47 | 58 | 65 | 93 | 107 |
| Na-K | d | -1 | -3 | 22 | 42 | 75 |
| K-Na | e | 59 | 57 | 82 | 101 | 131 |
| K-Mg | e | 85 | 84 | 101 | 114 | n.a. |
| Mg-Li (I) | f | 60 | 67 | 70 | 85 | 93 |
| Mg-Li (II) | f | 58 | 66 | 70 | 87 | 97 |
| t _{gemessen} | | 54 | 63 | 67 | 98 | 128 |

Tab. 4.5: Ergebnisse der Temperaturberechnungen anhand chemischer Geothermometer (a=FOURNIER & TRUESDELL, 1973; b=FOURNIER & POTTER, 1979; c=FOUILLAC & MICHARD, 1981; d=ARNÓRSSON et al., 1983; e=GIGGENBACH, 1988; f=KHARAKA & MARINER, 1989 [I=Gl. (4.9), II=Gl. (4.10)]; n.a. = nicht anwendbar). Die am besten geeigneten Thermometer für die Berechnung der Reservoirtemperaturen sind grau unterlegt (alle Angaben in $^\circ\text{C}$).

Starke Abweichungen von der „Idealgeraden“ (berechnete Temperatur = gemessene Temperatur) sind bei den Ergebnissen des Na-K-Geothermometers festzustellen, dessen Resultate um bis zu $60\text{ }^\circ\text{C}$ niedriger sind. Die Ergebnisse des Mg-korrigierten Na-K-Ca-Geothermometers sind gegenüber den gemessenen Werten ebenfalls zu niedrig; die größte Abweichung ist bei der höchsten Temperatur festzustellen. Zu hohe Temperaturen ergeben die Berechnungen mit dem K-Mg-Geothermometer (bis zu $+34\text{ }^\circ\text{C}$). Etwas niedriger liegen die Ergebnisse des Na-K-Ca-Geothermometers, die gegenüber den realen Werten zum Teil nur geringe Abweichungen von minimal $3\text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen. Dabei liegt kein Temperaturtrend vor. Die Ergebnisse, die gegenüber den gemessenen Werten die geringsten Abweichungen aufweisen, resultieren aus den Berechnungen des Na-Li- und des K-Na-Thermometers sowie des Mg-Li-Thermometers. Bei den Temperaturen des Mg-Li-Thermometers nehmen die Abweichungen von der Idealgeraden mit steigender Temperatur zu. Auch bei der höchsten berechneten Temperatur des Na-Li-Thermometers ist die Abweichung am größten. Die über den gesamten betrachteten Temperaturbereich geringsten Abweichungen zu den gemessenen Temperaturen ($3\text{ bis }15\text{ }^\circ\text{C}$) weisen die Ergebnisse der Berechnungen mit dem K-Na-Thermometer auf.

Aus Abb. 4.14 ist zu erkennen, daß das Na-Li-, das Mg-Li-Thermometer (jeweils bis etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$) und insbesondere das K-Na-Geothermometer über den gesamten Temperaturbereich von etwa $50\text{ bis }130\text{ }^\circ\text{C}$ als chemische Geothermometer auf sedimentäre Tiefenwässer angewendet werden können. Bei höheren Temperaturen ist auch das Na-K-Ca-Thermometer gültig. Dieses Ergebnis ist zum Teil zu erwarten, da das Mg-Li-Thermometer unter anderem auf

der Basis von Ölfeldwässerdaten aufgestellt wurde. Gl. (4.10) stellt ein weiteres Mg-Li-Thermometer von KHARAKA & MARINER (1989) dar, das jedoch auf Daten ausschließlich von Ölfeldwässern beruht. Hier sind die Abweichungen gegenüber den gemessenen Temperaturen noch geringer.

Vergleicht man die Ergebnisse der anderen Thermometer mit der Arbeit von KHARAKA & MARINER (1989) über die Anwendung chemischer Geothermometer auf Formationswässer aus sedimentären Becken, sind etwas unterschiedliche Ergebnisse festzustellen. Übereinstimmend ist, daß ein Na-K-Thermometer nicht auf sedimentäre Tiefenwässer angewendet werden sollte und daß das Na-Li- und das Mg-Li-Thermometer sehr gute Ergebnisse liefern. Weiterhin wird das Mg-korrigierte Na-K-Ca-Geothermometer von KHARAKA & MARINER (1989) als nützlich bewertet; die Ergebnisse dieser Arbeit schränken die Anwendung dieses Thermometers jedoch ein.

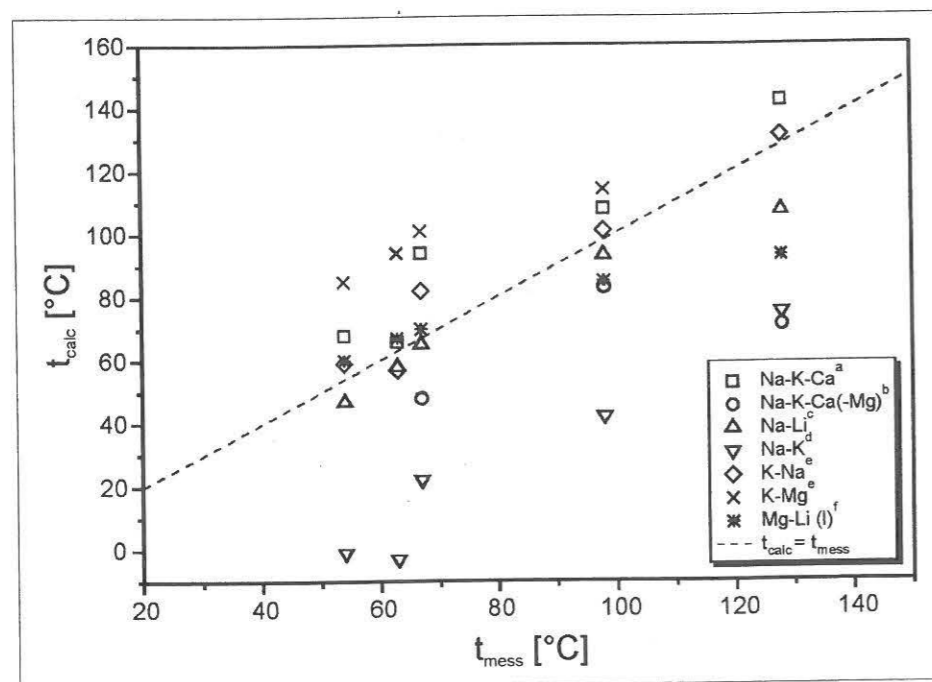


Abb. 4.14: Die mit den chemischen Geothermometern berechneten Temperaturen aufgetragen gegen die in den Bohrungen gemessenen Temperaturen bzw. die Fördertemperaturen der Solen (Indizes wie Tab. 4.5).

Für die Berechnung der Reservoirtemperatur in einem sedimentären Becken mittels chemischer Geothermometer sind die Thermometer Na-Li, Mg-Li und K-Na anwendbar. Durch den Vergleich der Ergebnisse mehrerer geeigneter Thermometer kann schließlich eine zuverlässige Aussage getroffen werden.

4.3 In den Wässern gelöste Gase

4.3.1 Zusammensetzung der Gasphase

Die Ergebnisse der Gesamtgasanalytik sind in den Tab. 4.6 und 4.7 zusammengestellt. Die angeführten Fehler stellen Meßfehler dar (s. Kap. 3.4.1), die auf einer anlagenspezifischen Fehlerrechnung beruhen. Die Daten sind bzgl. Luftkontamination korrigiert worden. Dabei wurde davon ausgegangen, daß im Thermalwasser kein Sauerstoff gelöst ist. Nach SEIBT & HOTH (1997) ist der Thermalwasserkreislauf einer geothermischen Anlage nahezu sauerstofffrei (durchschnittlich 1.7 ppb O_2 im Thermalwasser). Dies bedeutet, daß die Sauerstoffkonzentrationen, die bei den Messungen ermittelt wurden, vorwiegend auf eine geringe Luftkontamination während der Probenahme und/oder der Kompletzentgasung der Wasserproben zurückzuführen sind (<1 Vol.-%).

Der Gesamtgasgehalt der Wasserproben wurde bestimmt mit 3-4 Vol.-% für Neubrandenburg, 2-3 Vol.-% für Waren und 7-10 Vol.-% für Neustadt-Glewe.

In der Gasphase des Tiefenwassers aus Neustadt-Glewe wurden als Hauptbestandteile CO_2 (94 Vol.-%) sowie N_2 und CH_4 (jeweils 2 bis 3 Vol.-%) als Nebenbestandteile nachgewiesen. Als Spurengase wurden He, H_2 , Ar, C_2H_6 und weitere Kohlenwasserstoffe detektiert. Unter den Spurengasen besitzt C_2H_6 mit durchschnittlich 0.5 Vol.-% (bestimmt während den „online“-Messungen) den größten Anteil, die Konzentrationen von He und Ar betragen mehrere Hundert vpm.

In den Proben der Lokationen Neubrandenburg und Waren sind ebenfalls CO_2 und N_2 als Hauptbestandteile der Gasphase festgestellt worden. Gegenüber den Proben aus Neustadt-Glewe ist N_2 mit ~42 Vol.-% (Neubrandenburg) bzw. ~20 Vol.-% (Waren) deutlich höher konzentriert (Abb. 4.15). CH_4 tritt bei beiden Lokationen nur als Spurengas auf. Weitere Spurengase sind He, H_2 und Ar, wobei die Konzentrationen von He und Ar mit mehreren Tausend vpm erheblich höher als in Neustadt-Glewe sind.

H_2S und SO_2 konnten nicht nachgewiesen werden. Der spezifische Geruch von H_2S wäre bereits ab einer Konzentrationen von 0.02 ppm wahrnehmbar, konnte jedoch an keiner Sole wahrgenommen werden.

An der geothermischen Anlage in Waren konnte es durch die abweichende Art der Probenahme (s. Kap. 3.1.2) zu Entgasungen, vor allem von schwer löslichen Gasen (z.B. He) kommen. Dies scheint aber nur bei der Probe WRND geschehen zu sein, da hier der He-Gehalt gegenüber den anderen Proben dieser Lokation, die in sich konsistente Werte aufweisen, deutlich niedriger ist. Ein genereller Gasverlust scheint nicht entstanden zu sein; auch zeigen die Edelgasisotopendaten keine Luftkontamination an.

Die Interpretation der gemessenen H_2 -Gehalte durch Quadrupolmassenspektrometrie bedarf einiger Vorsicht: Durch die Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen und Wasser bei der Ionisation können beträchtliche Mengen an Wasserstoff produziert werden (BACH & ERZINGER, 1995). Die bestimmten H_2 -Konzentrationen stellen daher vermutlich die maximale Konzentration dar.

Wasserstoff tritt in sedimentären Becken jedoch zum Teil in signifikanten Konzentrationen auf. Daher sollen kurz mögliche andere Quellen erörtert werden. Da Wasserstoff sehr mobil und sehr reaktiv ist, kann er sowohl innerhalb des Aquifers oder in benachbartem Ausgangsmaterial gebildet werden als auch aus tiefer liegenden Schichten hindurchdiffundieren (HUNT, 1979). Wasserstoff kann auch durch Reaktionen mit den Metallverrohrungen der Boh-

rungen und der obertägigen Anlage durch Reduktion von Wasser entstehen (MEINKE, 1967; ZIMMER 1993), so daß dadurch ein Teil des H₂ künstlich erzeugt worden sein kann.

| Lokation | Proben-typ | Proben-name | Datum Probenahme | H ₂ [Vol.-%] | ± | He [vpm] | ± | N ₂ [Vol.-%] | ± | CH ₄ [Vol.-%] | ± | Ar [vpm] | ± | CO ₂ [Vol.-%] | ± |
|----------|-------------|-------------|------------------|-------------------------|------|----------|----|-------------------------|------|--------------------------|------|----------|-----|--------------------------|------------------------------|
| FS | Wasserprobe | NG998A | 23.09.1998 | 0.27 | 0.03 | 219 | 43 | 1.96 | 0.98 | 2.32 | 0.29 | 755 | 96 | 95 | ⁺⁵ ₋₁₀ |
| FS | Wasserprobe | NG998C | 23.09.1998 | 0.35 | 0.04 | 252 | 50 | 2.75 | 1.04 | 2.39 | 0.30 | 1019 | 131 | 94 | ⁺⁶ ₋₁₀ |
| FS | Wasserprobe | NG998D | 23.09.1998 | 0.50 | 0.05 | 461 | 60 | 2.78 | 0.44 | 3.17 | 0.22 | 283 | 17 | 93 | 6 |
| RS | Wasserprobe | NG998I | 23.09.1998 | 0.31 | 0.03 | 246 | 48 | 2.46 | 1.02 | 2.75 | 0.35 | 473 | 61 | 94 | ⁺⁶ ₋₁₂ |
| RS | Wasserprobe | NG998J | 23.09.1998 | 0.30 | 0.03 | 262 | 53 | 2.81 | 1.10 | 2.97 | 0.37 | 576 | 73 | 94 | ⁺⁶ ₋₁₁ |
| FS | Gasprobe | NG598A | 19.05.1998 | 0.39 | 0.02 | 860 | 77 | 7.59 | 1.08 | 7.65 | 0.48 | 597 | 33 | 84 | 4 |
| FS | Gasprobe | NG598C | 19.05.1998 | 0.30 | 0.02 | 816 | 66 | 7.45 | 1.42 | 7.69 | 0.47 | 542 | 31 | 84 | 4 |
| FS | Gasprobe | NG100596 | 10.05.1996 | 0.31 | 0.03 | 804 | 98 | 6.91 | 1.98 | 7.77 | 0.75 | 679 | 61 | 85 | 7 |

Tab. 4.6: Gasphasenzusammensetzung des Thermalwassers der Geothermie-Anlage Neustadt-Glewe, bestimmt mittels Quadrupolmassenspektrometrie. Nicht angegeben sind weitere Kohlenwasserstoffe, deren Konzentration während der „on-line“-Messungen mit durchschnittlich 0.50 Vol.-% C₂H₆, 500 vpm C₃H₈ und C₄H₁₀ als Spur bestimmt wurden. Die als „Wasserprobe“ bezeichneten Proben wurden als gasdichte Wasserprobe genommen und im Labor im Vakuum und durch Ultraschall komplettentgast. Die „Gasproben“ entstammen dem Gassammelsystem, das bei den „on-line“-Messungen eingesetzt wurde. Die Proben wurden jeweils im Filterhaus der Sonden nach den Filtern entnommen (FS=Fördersonde, RS=Reinjektionssonde).

Die Bestimmung der in der Neustadt-Glewe-Sole gelösten Gase wurde an zwei verschiedenen Probentypen durchgeführt: entgaste Wasserproben und Gasproben, die vor Ort entgast bzw. während den „on-line“-Messungen genommen wurden (s. auch Kap. 5.1). Die Ergebnisse weisen je nach Probentyp geringe Unterschiede auf. Diese Diskrepanz beruht auf der Art und Weise der Entgasung: Die Wasserproben wurden im Labor vollständig entgast, während dies vor Ort mit der benutzten Apparatur so nicht möglich war. Dies betrifft vor allem die am besten lösliche und somit am schwersten auszutreibende Komponente CO₂. Dies wird auch daran deutlich, daß die Verhältnisse von Gasen, die ähnliche Löslichkeitseigenschaften besitzen (CH₄ und N₂), bei beiden Probentypen gleich sind und ein schwer lösliches Gas, das leicht ausgetrieben werden kann, bei den Gasproben erhöhte Werte zeigt (z.B. Helium). Betrachtet man die Ergebnisse hinsichtlich der Entnahmestelle der Proben (Förder-/Reinjektionssonde), ist kein Unterschied in der Gaszusammensetzung zu erkennen.

Die Proben NG598A/NG598C und die Probe NG100596 sind mit einer zeitlichen Differenz von zwei Jahren genommen worden. Der Vergleich der verschiedenen Gehalte dieser Proben zeigt keine Unterschiede und somit auch, daß innerhalb dieses Zeitraums keine Änderung in der Zusammensetzung des Gasphase stattgefunden hat. Dies gilt auch für die Wasserproben aus Neubrandenburg: Die Proben NB298A und NB298E wurden etwa 10 Monate nach den Proben NBGM1 und NBGM2 genommen und zeigen keine signifikant andere Zusammensetzung der Gasphase.

In der Neustadt-Glewe-Sole wurden im Gegensatz zu den Solen der beiden anderen Anlagen die aromatischen Kohlenwasserstoffe Toluol und Benzen als Spuren nachgewiesen. Mit dem angewandten Analyseverfahren (Quadrupolmassenspektrometrie) konnten diese Komponenten nur qualitativ bestimmt werden. Die Auswertung der Spektren zeigte jedoch eindeutig die

Anwesenheit von Toluol und Benzen an, da das komplette Cracking-Pattern dieser Verbindungen zu erkennen ist.

| Lokation | Proben-name | Datum Probenahme | H ₂ [Vol.-%] | ± | He [vpm] | ± | N ₂ [Vol.-%] | ± | CH ₄ [vpm] | ± | Ar [vpm] | ± | CO ₂ [Vol.-%] | ± |
|----------------|-------------|------------------|-------------------------|------|----------|-----|-------------------------|---|-----------------------|-----|----------|-----|--------------------------|-----------------------------|
| Neubrandenburg | NBGM1 | 24.04.1997 | 0.22 | 0.04 | 3240 | 380 | 39 | 2 | 824 | 64 | 5640 | 320 | 60 | 5 |
| Neubrandenburg | NBGM2 | 24.04.1997 | 0.29 | 0.03 | 3150 | 360 | 41 | 2 | 836 | 61 | 5530 | 310 | 58 | 4 |
| Neubrandenburg | NB298A | 19.02.1998 | 0.65 | 0.06 | 4700 | 550 | 45 | 2 | 1001 | 82 | 6470 | 360 | 53 | 3 |
| Neubrandenburg | NB298E | 19.02.1998 | 0.39 | 0.04 | 2300 | 450 | 43 | 5 | 906 | 119 | 7130 | 900 | 56 | 6 |
| Waren | WRNA | 09.07.1998 | 0.29 | 0.03 | 2280 | 260 | 20 | 1 | 3950 | 280 | 3610 | 200 | 79 | 4 |
| Waren | WRNB | 09.07.1998 | 0.29 | 0.03 | 2490 | 290 | 23 | 1 | 4570 | 320 | 4100 | 230 | 75 | 4 |
| Waren | WRNC | 09.07.1998 | 0.30 | 0.03 | 1870 | 220 | 17 | 1 | 3540 | 250 | 3310 | 180 | 81 | 5 |
| Waren | WRND | 09.07.1998 | 0.20 | 0.02 | 693 | 134 | 18 | 2 | 2830 | 360 | 4040 | 510 | 82 | ⁺⁸ ₋₉ |

Tab. 4.7: Gasphasenzusammensetzung der Thermalwässer der Geothermie-Anlagen Neubrandenburg und Waren, bestimmt nach Vollentgasung von Wasserproben durch Quadrupolmassenspektrometrie.

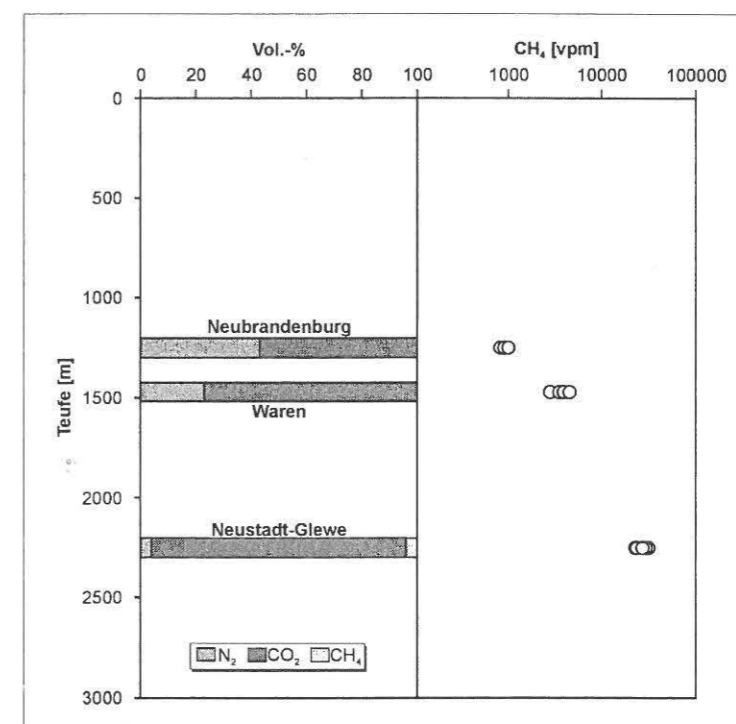


Abb. 4.15: Hauptbestandteile der Gasphasen der Solen aus Neustadt-Glewe, Neubrandenburg und Waren vs. Tiefe. In allen Solen dominieren CO₂ und N₂. In Neustadt-Glewe tritt außerdem CH₄ als charakteristische Komponente auf, das in Neubrandenburg und Waren nur als Spurengas vorliegt. Der CO₂-Gehalt in der Gasphase nimmt mit steigender Tiefe zu, ebenso der CH₄-Anteil.

In Abb. 4.15 sind die Konzentrationen der Gaskomponenten CO₂, N₂ und CH₄ in der Gasphase gegen die Tiefe aufgetragen. Dabei sind deutliche Trends in Abhängigkeit von der Förder-tiefe festzustellen. Der CO₂-Anteil nimmt mit der Tiefe zu, während N₂ abnimmt. Der Gehalt an CH₄ nimmt ebenfalls mit steigender Tiefe zu. Während im Wasser aus dem niedrigsten Aquifer (Neubrandenburg) Methan nur als Spur zu finden ist, steigt sein Gehalt in der Gasphase des Wassers aus Waren schon merklich an und erreicht in Neustadt-Glewe Werte bis zu 3 Vol.-%.

Vergleicht man die gemessenen CO₂- und CH₄-Konzentrationen mit der in Abb. 4.16 dargestellten Beziehung von Inkohlungsgrad und Gasbildungspotential C_{org}-reicher Sedimente des Norddeutschen Beckens (HOTH et al., 1997a), sind Übereinstimmungen festzustellen. Dem-

nach muß in noch größeren Tiefen mit einem erhöhten Auftreten von Methan in Formationswässern gerechnet werden.

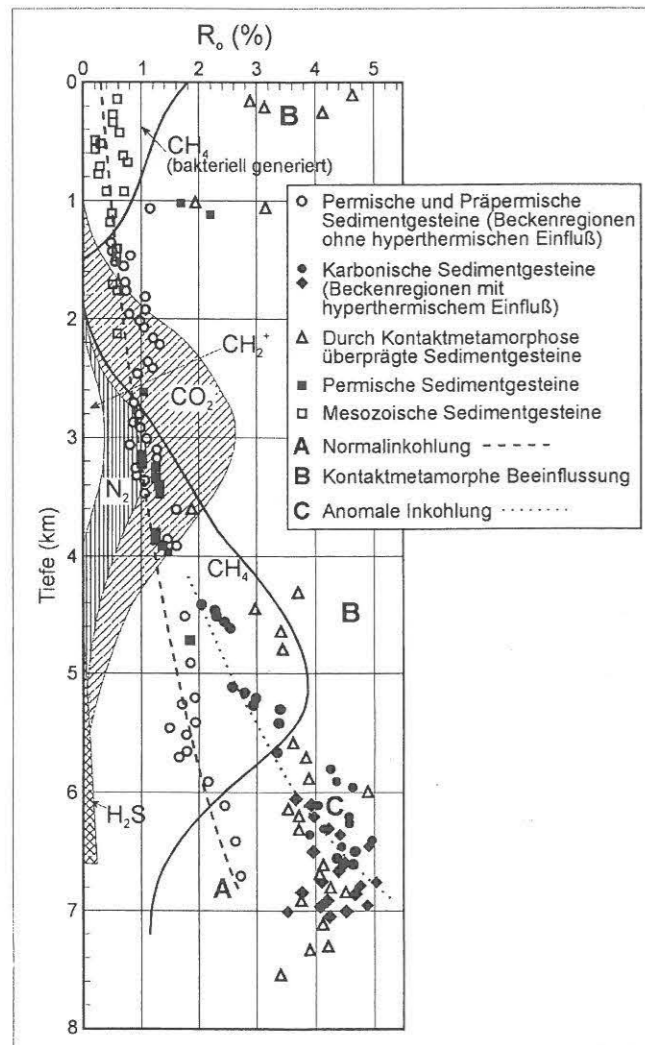


Abb. 4.16: Beziehung zwischen Inkohlungsgrad und Gasbildungspotential C_{org} -reicher Sedimentgesteine im Norddeutschen Becken (HOTH et al., 1997a). Es wird deutlich, daß die in den Gasphasen der untersuchten Solen gemessenen CO_2 - und CH_4 -Konzentrationen (Abb. 19) mit den entsprechenden Feldern, die die relative Gasfreisetzung aus C_{org} -reichen Sedimenten darstellen, übereinstimmen.

Die Zusammensetzung der Gasphase deuten ebenfalls darauf hin, daß es sich bei den untersuchten Wässern um ehemalige Oberflächenwässer handelt. In Abb. 4.17 sind die He-Ar- N_2 -Verhältnisse in einem Dreiecksdiagramm modifiziert nach GIGGENBACH (1986) und NORMAN & MUSGRAVE (1994) dargestellt. Die eingezeichneten Felder beruhen auf Daten von Fluideinschlüssen. Auf der N_2 -Ar-Achse sind sowohl die Verhältnisse von luftgesättigten Wasser als auch von Luft eingezeichnet, da Luft in Grundwässern auch im Überschuß vorhanden sein kann (HEATON & VOGEL, 1981). Um einen Hinweis für die Herkunft der Gase respektive der Wässer zu bekommen, eignen sich die drei Komponenten deshalb, weil sie chemisch inert sind. Eine Anreicherung durch organisch produzierten Stickstoff oder radiogene Produktion einzelner Isotope ist allerdings möglich.

Die Verhältnisse der untersuchten Solen liegen alle im Bereich der „deep-circulating meteoric waters“ bis hin zu einer rein kristallinen Signatur (Abb. 4.17). Diese Wässer werden als Oberflächenwässer interpretiert, die während der Einsickerns und Verweilens im Aquifer radiogenes He akkumulieren (s.u.). Daraus ergibt sich auch ein Hinweis zur atmosphärischen Herkunft des gelösten Stickstoffs.

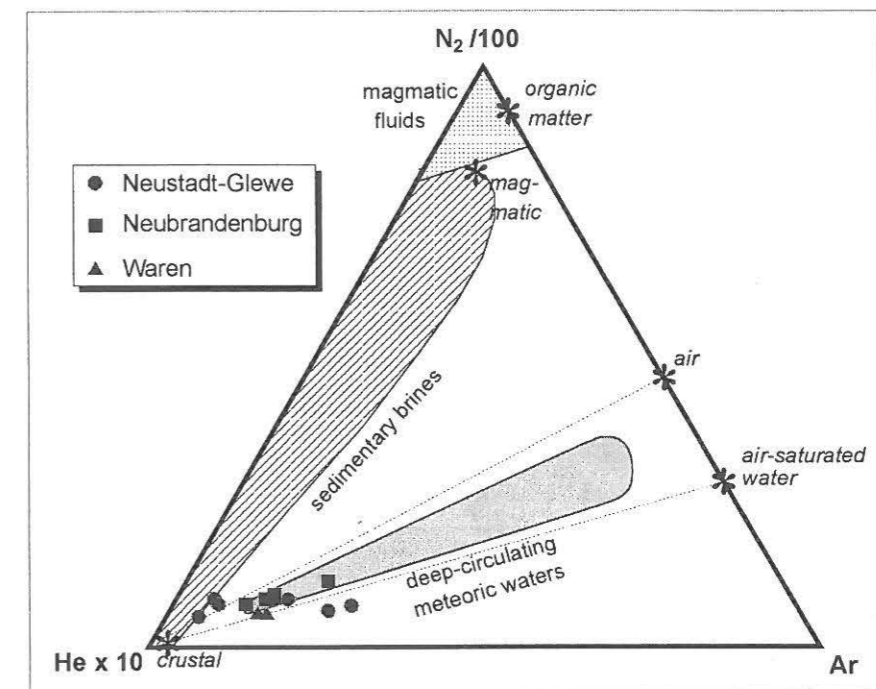


Abb. 4.17: In einem nach GIGGENBACH (1986) und NORMAN & MUSGRAVE (1994) modifizierten Dreieck liegen die ermittelten Daten in den Bereichen der tiefzirkulierenden meteorischen Wässer und der sedimentären Solen. Die mit einem Stern markierten N_2 -Ar-He-Verhältnisse entsprechen den Verhältnissen dieser Reservoirs in geothermalen Fluiden.

Stickstoff kann in sedimentären Becken folgender Herkunft sein (KROOSS et al., 1995): primordial (Mantelentgasung), vulkanisch/magmatisch (juvenil), radiogen (^{11}B (α, n) ^{14}N ; ^{12}C (α, p) ^{15}N), atmosphärisch (z.B. gelöst in Wässern), organisch (Fixierung durch Mikroorganismen und Mobilisierung während Inkohlung) und anorganisch (Fixierung organischen Stickstoffs als Ammonium in Mineralen durch Substitution von K und Freisetzung während der Diagenese). Während die ersten drei Möglichkeiten nahezu ausgeschlossen werden können bzw. wenn überhaupt nur einen sehr geringen Anteil des N_2 darstellen können, besteht theoretisch natürlich die Möglichkeit, daß N_2 aus einer der zahlreichen Erdgaslager Norddeutschlands einmigriert ist. Die Erdgasvorkommen des Rotliegenden und des Buntsandsteins vor allem im Ostteil des Norddeutschen Beckens sind sehr N_2 -reich. Stickstoff tritt dort in unterschiedlich hohen Konzentration bis zu 99 Vol.-% auf (MÜLLER et al., 1976; KROOSS et al., 1995; GERLING et al., 1997; SCHRETZENMAYR, 1998). Gase in Fluideinschlüssen von Zechsteinsalzen beinhalten überwiegend N_2 (SIEMANN et al., 1999). Da die Salze des Zechstein nach den o.g. Erkenntnissen gelöst bzw. gelaugt wurden, hat dieses wenn auch relativ kleine N_2 -Reservoir vermutlich einen geringen Beitrag geliefert.

Die Herkunft des Stickstoffs in den Erdgaslagerstätten Norddeutschlands ist nicht vollkommen geklärt und Gegenstand vieler Arbeiten, u.a. EICHMANN et al. (1971), WOLLANKE et al. (1974), MAKSIMOW et al. (1975), MÜLLER et al. (1976), KROOSS et al. (1995) und GERLING et al. (1997). Nach den neueren Arbeiten gilt für die Herkunft von N_2 in den Gasen des Norddeutschen Beckens folgende Interpretation. KROOSS et al. (1995) sehen in organischem Material und dabei insbesondere Kohle eine und die wahrscheinlich bedeutendste Quelle für molekularen Stickstoff in diesem Milieu. In der Arbeit von GERLING et al. (1997) wird Kohle des Oberen Karbons als Hauptquelle des N_2 in den Erdgasfeldern Norddeutschlands genannt und der N_2 -Gehalt in den verschiedenen Speichern wird vorwiegend von der Reife des Ausgangsmaterials bestimmt. Hohe N_2 -Konzentrationen gehen auf hochreifes Material zurück. Dem Schema aus Abb. 4.17 folgend wurde die gesamte Menge an N_2 beim Kontakt mit der Atmosphäre durch Lösen im Wasser fixiert. Wäre ein Teil des N_2 organischen Ursprungs, müßten die Datenpunkte in Richtung der N_2 -Ecke verschoben sein, d.h. ein höheres N_2 -Ar-

Verhältnis besitzen. Deutlich wird dies in Abb. 4.18. Hier sind die Daten dieser Arbeit zusammen mit den Variationsbereichen von Erdgasen und Tiefenwässern (Karbon bis Buntsandstein) Norddeutschlands dargestellt. Die Werte der Gase des tieferen Stockwerkes liegen vorwiegend nahe der He-N₂-Achse. Dabei sind Trends zur Anreicherung beider Komponenten vorhanden. Dies spricht für eine zum Teil höhere radiogene He-Akkumulation als in den untersuchten Solen und vor allem einen verstärkten Einfluß von Stickstoff organischen Ursprungs. Der Variationsbereich der Schichtwässer von NEUMANN (1975) stimmt annähernd mit dem Bereich der sedimentären Solen aus Abb. 4.17 überein.

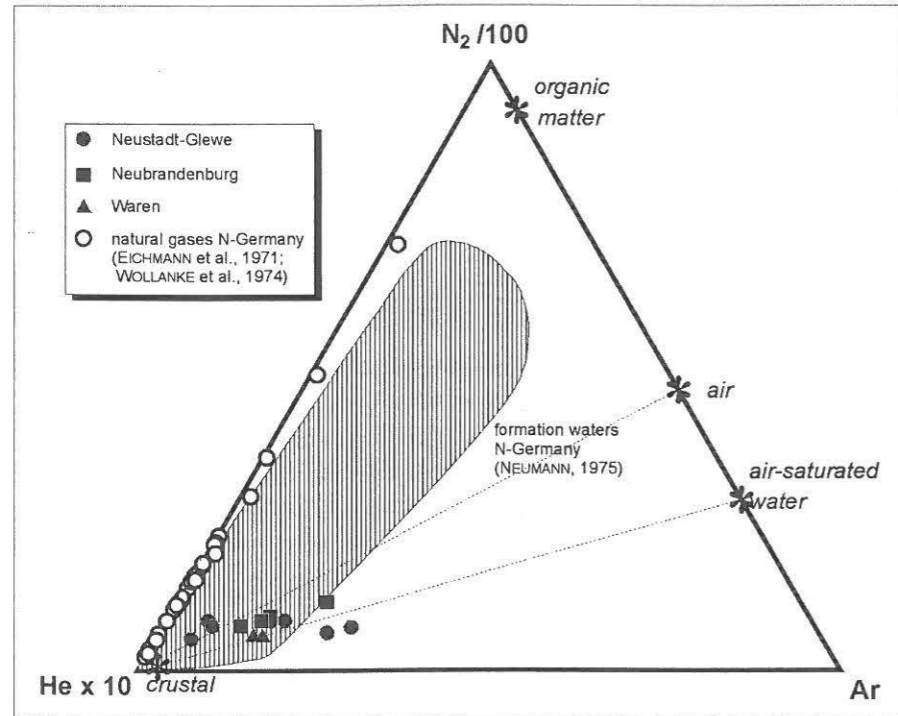


Abb. 4.18: Ein Vergleich der N₂-He-Ar-Verhältnisse mit Daten von Erdgasen und Schichtwässern Norddeutschlands zeigt, daß bei den untersuchten Solen im Gegensatz zu den Literaturdaten der Einfluß von N₂ organischer Herkunft nicht zu erkennen ist.

4.3.2 Edelgasisotopenverhältnisse

Bestimmt wurden die Isotopenverhältnisse aller Edelgase außer Radon. In Tab. 4.8 sind jedoch nur die Verhältnisse vermerkt, die im Rahmen der Interpretation und Diskussion aussagekräftig sind: ³He/⁴He, ⁴⁰Ar/³⁶Ar, ²⁰Ne/²²Ne und ²¹Ne/²²Ne. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um im Labor entgaste Wasserproben aus Neustadt-Glewe, Neubrandenburg und Waren. Zusätzlich wurden Gasproben analysiert, die während den „on-line“-Messungen gewonnen worden waren. Als Bezugsgrößen dienen die jeweiligen Edelgasisotopenverhältnisse der Atmosphäre, die in Tab. 4.8 in der unteren Zeile angegeben sind.

Die ³He/⁴He-Verhältnisse sind bei allen Proben sehr ähnlich. Den niedrigsten Wert weist die Probe Waren2 mit 0.0073·10⁻⁶ auf; NGC1 (Lokation Neustadt-Glewe) besitzt mit 0.0147·10⁻⁶ den höchsten Wert. Die Werte zeigen, daß die Solen im Vergleich zum atmosphärischen ³He/⁴He-Verhältnis von 1.39·10⁻⁶ (=R_a) stark an ⁴He angereichert sind. ⁴He entsteht innerhalb der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen von ²³⁸U, ²³⁵U und ²³²Th, die für den hohen ⁴He-Anteil verantwortlich sind. Dies bedeutet, daß der überwiegende Anteil des Heliums (>99 %) radiogen ist.

Die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse der Proben sind mit einer Ausnahme gegenüber dem atmosphärischen Verhältnis (295.5) erhöht. Die Ergebnisse der Proben aus Neubrandenburg (306.1 bis 306.9) und Waren (304.3 und 303.9) sind ähnlich und nur leicht erhöht. Dagegen zeigen die Ergebnisse der Neustadt-Glewe-Proben deutlich höhere ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse von bis zu 367.5. Auch hier ist der radioaktive Zerfall, die Genese von ⁴⁰Ar beim Zerfall von ⁴⁰K, die Ursache.

| Lokation | Probenname | Datum der Probe | Proben-typ | ³ He/ ⁴ He (10 ⁻⁶) | ± | R/R _a | ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar | ± | ²⁰ Ne/ ²² Ne | ± | ²¹ Ne/ ²² Ne | ± |
|----------------|------------|-----------------|------------|--|------------------|------------------|------------------------------------|-----|------------------------------------|-------|------------------------------------|---------|
| Neubrandenburg | NBC1 | 24.04.97 | Wasser | 0.0124 | 0.0081 | 0.009 | 306.4 | 2.2 | 9.745 | 0.036 | 0.02934 | 0.00027 |
| Neubrandenburg | NB1 | 01.08.95 | Wasser | 0.0092 | 0.0066 | 0.007 | 306.1 | 2.0 | 9.7741 | 0.007 | 0.0296 | 0.00025 |
| Neubrandenburg | NB2 | 01.08.95 | Wasser | 0.0124 | 0.0072 | 0.009 | 306.9 | 1.4 | 9.69 | 0.16 | 0.0295 | 0.0017 |
| Neustadt-Glewe | NGC1 | 23.04.97 | Wasser | 0.0147 | 0.007 | 0.011 | 359.5 | 1.6 | 9.68 | 0.19 | 0.0316 | 0.0022 |
| Neustadt-Glewe | NGC2 | 23.04.97 | Wasser | 0.0121 | 0.0038 | 0.009 | 367.5 | 5.9 | 9.55 | 0.10 | 0.0315 | 0.0013 |
| Neustadt-Glewe | NG598C | 19.05.98 | Gas | 0.0116 | 0.0061 | 0.008 | 361.8 | 2.0 | 9.80 | 0.13 | 0.0329 | 0.0011 |
| Neustadt-Glewe | NG598A | 19.05.98 | Gas | 0.0106 | 0.0066 | 0.008 | 325.9 | 1.3 | 9.805 | 0.074 | 0.02957 | 0.00059 |
| Neustadt-Glewe | NSG3 | 08.05.96 | Gas | 0.010 | 0.010 | 0.007 | 304.5 | 1.1 | 9.85 | 0.055 | 0.0285 | 0.0011 |
| Neustadt-Glewe | NSG5 | 10.05.96 | Gas | 0.014 | +0.015 -0.014 | 0.010 | 294.7 | 1.0 | 10.00 | 0.071 | 0.0283 | 0.00067 |
| Neustadt-Glewe | NSG8 | 29.05.96 | Gas | 0.017 | 0.014 | 0.012 | 297.6 | 1.7 | 10.027 | 0.060 | 0.02852 | 0.00086 |
| Neustadt-Glewe | NSG9 | 29.05.96 | Gas | 0.014 | 0.014 | 0.010 | 299.4 | 1.7 | 10.002 | 0.080 | 0.02886 | 0.00072 |
| Waren | Waren1 | 09.07.98 | Wasser | 0.0125 | 0.0085 | 0.009 | 303.9 | 4.9 | 9.744 | 0.040 | 0.02932 | 0.00073 |
| Waren | Waren2 | 09.07.98 | Wasser | 0.0073 | 0.0018 | 0.005 | 304.3 | 2.2 | 9.775 | 0.035 | 0.03025 | 0.00055 |
| | Atmosphäre | | | 1.39 | | | 295.5 | | 9.80 | | 0.0290 | |

Tab. 4.8: Ergebnisse der Edelgasisotopenuntersuchungen. (Atmosphärenverhältnisse aus OZIMA & PODOSEK 1983; R=³He/⁴He_{Probe}; R_a=³He/⁴He_{Atmosphäre})

Die ²⁰Ne/²²Ne-Verhältnisse sind in den Proben aus Neubrandenburg und Waren gleich. Mit 9.69 bis 9.775 liegen sie etwas unter dem atmosphärischen Wert von 9.80. Die Werte der Neustadt-Glewe-Sole sind durchschnittlich höher als das atmosphärische ²⁰Ne/²²Ne-Verhältnis. Dabei fällt auf, daß die Verhältnisse, die auf der Messung von im Labor entgaster Sole beruhen, mit 9.68 bzw. 9.55 unter dem atmosphärischen Wert liegen. Die Ergebnisse der Gasproben der „on-line“-Messungen erreichen ²⁰Ne/²²Ne-Verhältnisse bis zu 10.027 und sind gegenüber der Atmosphäre an ²⁰Ne angereichert. Dies ist bei den Gasproben vom Mai 1996 am deutlichsten ausgeprägt.

Das ²¹Ne/²²Ne-Verhältnis der Atmosphäre beträgt 0.0290. Auch hier ist zwischen den Daten der Wässer der Lokationen Neubrandenburg bzw. Waren und Neustadt-Glewe ein Unterschied zu erkennen. Die ²¹Ne/²²Ne-Verhältnisse der Neubrandenburg- und Waren-Sole sind mit 0.02932 bis 0.03025 gegenüber dem atmosphärischen Verhältnis leicht erhöht. Die Ergebnisse der Proben aus Neustadt-Glewe variieren von 0.0283 bis 0.0329. Festzustellen ist auch hier eine relative ²¹Ne-Anreicherung in den Wasserproben und den Gasproben aus dem Jahr 1998 gegenüber den Gasproben aus 1996. Dieser Trend ist auch bei den ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnissen gegeben. Die Wasserproben sind am meisten ⁴⁰Ar-angereichert. Die Ursache

dafür ist vermutlich, daß den Gasproben vom Mai 1996, bedingt durch die apparativen Bedingungen vor Ort, keine vollständige Entgasung zugrunde liegt und daher die Luftkontamination bei diesen Proben am größten ist. Die Wasserproben wurden hingegen im Labor vollständig entgast. Daher sind die Werte der Wasserproben realistischer, und nur diese Werte wurden für die Interpretation der Ne-Isotopenverhältnisse verwendet.

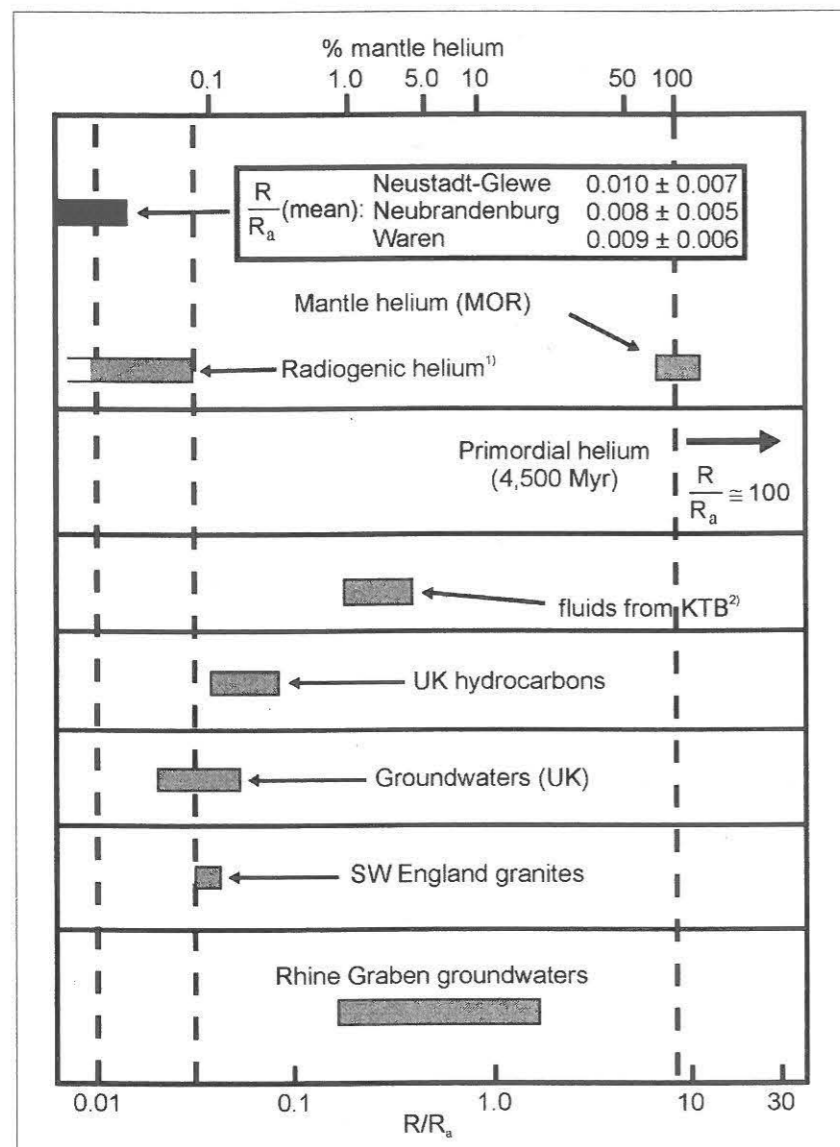


Abb. 4.19: He-Isotopensignaturen der untersuchten Solen im Vergleich mit anderen Formationswässern. Der radiogene Ursprung des Heliums ist deutlich erkennbar, eine Mantelheliumkomponente ist nicht vorhanden. (modifiziert nach HOOKER et al, 1985; ¹nach MAMYRIN & TOLSTIKHIN (1984), ²aus WEISE, 1990, und FRITZ et al., 1991; $R=^3\text{He}/^4\text{He}$ der Fluide; $R_a=^3\text{He}/^4\text{He}$ der Atmosphäre= $1.39 \cdot 10^{-6}$)

Atmosphärisches Helium besitzt ein $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von $R_a=1.39 \cdot 10^{-6}$. Beide He-Isotope werden in der Kruste produziert. Bei jedem α -Zerfall wird ein ^4He -Teilchen freigesetzt. Dies geschieht innerhalb der Zerfallsreihen von ^{235}U (7 α -Zerfälle), ^{238}U (8 α -Zerfälle) und ^{232}Th (6 α -Zerfälle). ^3He entsteht durch die Reaktion $^6\text{Li} (n,\alpha) ^3\text{H} (\beta^-) ^3\text{He}$. Der Erdmantel gilt als ein großes Reservoir primordialen ^3He und besitzt ein $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von etwa $3 \cdot 10^{-5}$. Das Heliumisotopenverhältnis in der Kruste beträgt $\sim 2 \cdot 10^{-8}$. Mit Hilfe der He-Isotopensignatur ist es daher möglich, einen möglichen Mantelheliumeinfluß nachzuweisen.

In Abb. 4.19 sind die Heliumisotopendaten der drei Lokationen Neustadt-Glewe, Neubrandenburg und Waren im Vergleich zu anderen Formationswässern und -gasen aufgetragen. Dabei zeigt sich eindeutig die radiogene Charakteristik des He in den untersuchten Wässern, d.h. eine Mantelheliumkomponente ist nicht vorhanden. Dies unterstreicht die Erkenntnis, daß die Gasphase der Solen ausschließlich krustal geprägt ist.

Im Vergleich mit Daten von anderen Fluiden aus der mitteleuropäischen Senke sind die gemessenen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse sehr niedrig: HOOKER et al. (1985) und OXBURGH et al. (1986) geben für Erdgasfelder der Nordsee und Grundwässern des benachbarten britischen Festlandes signifikant höhere R/R_a -Verhältnisse von 0.04 bis 0.09 an. Nach OXBURGH et al. (1986) sind He-Isotopensignaturen von Gasen sedimentärer Becken ein Indiz für deren Bildungsmechanismus: Becken, die fast ausschließlich durch Auflast gebildet wurden, zeigen keinen Eintrag von Mantelhelium, während dies bei Becken, die stark durch Dehnungsprozesse geprägt wurden, zu beobachten ist.

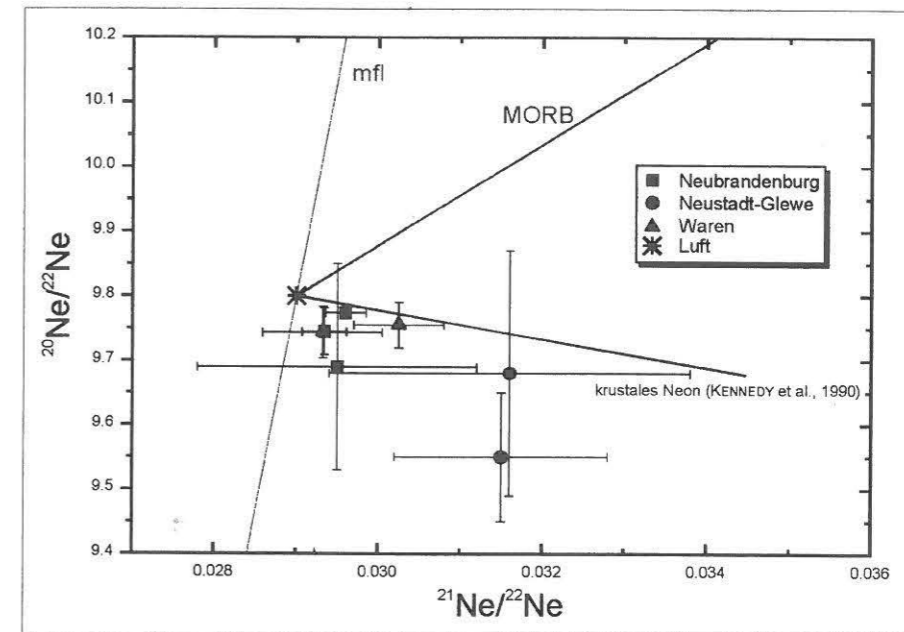


Abb. 4.20: In einem ^{20}Ne - ^{21}Ne - ^{22}Ne -Isotopendiagramm liegen die Wasserproben nahe dem krustalen Mischungstrend von KENNEDY et al. (1990). (mfl=Massenfraktionierungslinie)

Unterstützt wird die bisherige Interpretation auch durch die Ar- und Ne-Isotopensignaturen der Solen. Beide sind gegenüber dem atmosphärischen Verhältnis leicht erhöht, d.h. beide Edelgase wurden nach ihrer Fixierung im Oberflächenwasser in der Kruste nachgebildet. ^{40}Ar entsteht aus ^{40}K durch Elektroneneinfang und Positronenemission. Das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis der untersuchten Solen beträgt bis zu 367.5 (Neustadt-Glewe). Gegenüber dem atmosphärischen Verhältnis (295.5) sind die gemessenen Verhältnisse somit durch ^{40}Ar -Bildung aus ^{40}K leicht erhöht. Zum Vergleich: In Wässern des Pariser Beckens (Dogger, Trias) wurden $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse von 307 bis 325 gemessen, mit einer Ausnahme von $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=471.5$ (CASTRO et al., 1998). Der „ ^{40}Ar -Überschuß“ ist in den untersuchten Tiefenwässern demnach vergleichsweise gering.

Die Bildung von ^{21}Ne und ^{22}Ne ist nukleogen. Dabei laufen folgende Reaktionen ab: $^{18}\text{O} (\alpha,n) ^{21}\text{Ne}$ und $^{19}\text{F} (\alpha,n) ^{22}\text{Ne}$. In einem Ne-Isotopendiagramm (Abb. 4.20) wird deutlich, daß die untersuchten Wasserproben im wesentlichen dem „krustalen“ Trend folgen (nach KENNEDY et al., 1990) und nicht der MORB-Mischungslinie. Daher unterstützen auch die Neonisotopendaten die bisherige Interpretation, daß es sich bei den gelösten Gasen um reine krustale Gase handelt, da kein Mantel einfluß zu erkennen ist.

4.3.3 Berechnung der Verweilzeiten der Solen anhand der He-Akkumulation

Wie bereits in Kap. 4.3.1 deutlich gemacht wurde, handelt es sich bei den untersuchten Solen um Oberflächenwässer, deren Stickstoff-Argon-Verhältnis sich nach dem Versickern nicht wesentlich verändert hat. Die Wässer sind jedoch an He angereichert, eine Folge der He-Akkumulation durch radiogenes ⁴He. Untermauert wird dies durch die Edelgasisotopenverhältnisse, die ebenfalls keinen Beitrag einer Mantelheliumkomponente zum He-Inventar der Solen anzeigen. Unter diesen Voraussetzungen ist es nun möglich, mit Hilfe der krustalen He-Produktion der Gesteine ein „Alter“ abzuschätzen, da der He-Gehalt mit der Verweilzeit des Fluids steigt. Dabei wird davon ausgegangen, daß das Gestein-Fluid-System bezogen auf die He-Produktion und He-Abnahme (z.B. durch Diffusion oder Fluidtransport) „steady state“-Bedingungen erreicht hat und es sich um im wesentlichen Wässer meteorischer Herkunft mit festen Ar- und N₂-Gehalten handelt. OSENBRÜCK et al. (1998) geben in ihrer Arbeit über die Datierung von Porenwässern in Sedimentbohrkernen aus der Nähe des Salzstockes Morsleben mittels Edelgasisotopendaten an, daß in Tiefen >700 m von „steady state“-Bedingungen ausgegangen werden kann. ANDREWS (1983) gibt für die Zunahme von radiogenem He aus den U- und Th-Zerfallsreihen folgende Gleichung an:

$$c_{He,t} = (1.19 \cdot 10^{-13} \cdot c_U + 2.88 \cdot 10^{-14} \cdot c_{Th}) \cdot \rho \cdot t / \phi \quad (4.11)$$

mit $c_{He,t}$ = He-Konzentration in cm³STP/g nach einer Zeit t in Jahren, c_U , c_{Th} = U- bzw. Th-Konzentrationen der Gesteine in ppm, ρ = Sedimentdichte in g/cm³, ϕ = Gesteinsporosität.

Für die vorliegenden Solen wurden nun zwei Fälle betrachtet: (a) das radiogene He wurde nur in den Aquiferen selbst produziert und (b) die U- und Th-haltigen Minerale der Nebengesteine haben einen Beitrag zur He-Akkumulation geleistet. Grundlage für die zur Berechnung notwendigen Parameter waren die Ergebnisse der ICP-MS-Analytik (c_U und c_{Th}) und mittlere Dichte- und Porositätswerte der Kernproben. Dabei wurden aus den bestimmten U- und Th-Konzentrationen Mittelwerte aus allen Aquifer- bzw. Nebengesteinsproben berechnet und diese als „typische“ Werte angesehen. Bei den Nebengesteinen wurden die Proben NG2-1, NG2-3 und Rh1-975 wegen ihrer relativ großen vertikalen Distanz zum Speicher nicht berücksichtigt. Die benutzten Parameter sind in Tab. 4.9 zusammen mit den dadurch vereinfachten Gleichungen aufgelistet. Es ist deutlich zu erkennen, daß im Aquifer- und den Nebengesteinen etwa die 5fache Menge mehr an He produziert wird als in den Aquiferen selbst.

| Fallbeispiel | Aquifergesteine | Aquifer- und Nebengesteine |
|-----------------------------|---|---|
| c_U [ppm] | 0.61 | 2.24 |
| c_{Th} [ppm] | 2.33 | 6.89 |
| ρ [g/cm ³] | 2.2 | 2.2 |
| ϕ | 0.3 | 0.2 |
| in Gl. (4.11) | $c_{He,t} = 1.024 \cdot 10^{-12} \cdot t$ | $c_{He,t} = 5.115 \cdot 10^{-12} \cdot t$ |

Tab. 4.9: Parameter zur Berechnung der scheinbaren He-Akkumulationsalter.

Der Arbeit von GIGGENBACH et al. (1983) folgend wurden nun für 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 und 200 Ma die radiogen produzierten He-Konzentrationen berechnet und in ein N₂-He-Ar-Dreieck eingezeichnet (Abb. 4.21). Dabei wurde mit N₂- und Ar-Konzentration in luftgesättigtem Wasser von 0.0137 bzw. 0.00034 mlSTP/g Wasser gerechnet. Aus den Diagrammen ist zu ersehen, daß die Abschätzungen, die nur die Aquifere selbst als He-Quelle berücksichtigen, Alter von etwa 100 bis über 220 Ma Jahre ergeben. Da die Aquifere selbst ein Alter von etwa 200 Ma besitzen und die Wässer später eingedrungen sein müssen (Auflösung von Salzen nach Halokinese), müssen die Nebengesteine ein Beitrag zur radiogenen He-Produktion gelie-

fert haben. Dies ist im rechten Diagramm der Abb. 4.21 dargestellt. Demnach besitzen die untersuchten Solen scheinbare Verweilzeiten von 20 bis 50 Ma. Diese Alter scheinen im Vergleich zu den Ergebnissen von OSENBRÜCK et al. (1998), die für Sedimentproben aus einer Tiefe von etwa 700 m in der Nähe des Morsleben-Salzstockes mit Hilfe von Edelgasisotopendaten Verweilzeiten von 6-10 Ma berechnet haben, als durchaus realistisch.

Da es sich bei den durchgeführten Altersabschätzungen um ein sehr einfaches Modell handelt, gibt es mehrere Prozesse, die die Gehalte an He, Ar und N₂ und somit die Altersabschätzung verfälschen können (GIGGENBACH et al., 1983). Bei den hier durchgeführten Abschätzungen ist die bohrungenübergreifende Mittelwertbildung bei den U- und Th-Konzentrationen sowie bei Porosität und Dichte eine erste Fehlerquelle. Stärkere Retention von radiogenem Helium in der Gesteinsmatrix würde zu niedrige Alter ergeben, während erhöhte He-Freisetzung durch intensivere Wasser-Gestein-Interaktionen zu hohe scheinbare Alter ergeben würde. Eine weitere Fehlerquelle ist z.B., daß He-Diffusionsraten, die den „steady state“-Bedingungen nicht gerecht werden, nicht berücksichtigt wurden. ⁴⁰Ar-, ³He- und/oder N₂-Produktion (radiogen oder organisch) wurden ebenfalls nicht berücksichtigt; die bisherigen Erkenntnisse zeigen jedoch, daß ein solcher Beitrag im vorliegenden Fall sehr gering ist.

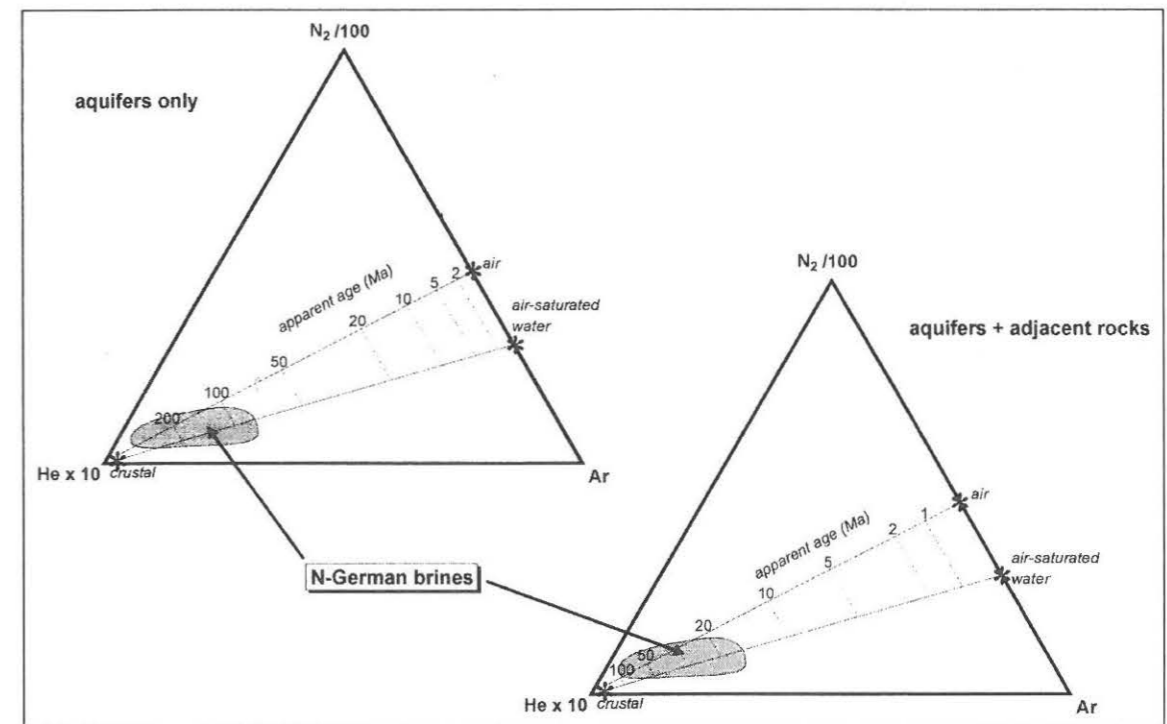


Abb. 4.21: He-Akkumulationsalter berechnet nach ANDREWS (1983). Das linke Dreieck wurde mit Parametern berechnet, die nur für die Aquifere gelten, das rechte Diagramm berücksichtigt auch die Nebengesteine (Diagramme nach GIGGENBACH et al., 1983).

4.3.4 $\delta^{13}\text{C}$ -Untersuchungen an CO_2 und Kohlenwasserstoffen der Neustadt-Glewe-Sole

Um Aussagen über die Herkunft von CO_2 , CH_4 und weiterer leichter Kohlenwasserstoffe treffen zu können wurden $\delta^{13}\text{C}$ -Bestimmungen an den entsprechenden Komponenten der Gasphase des Thermalwassers aus Neustadt-Glewe nach der Methode von DUMKE et al. (1989) durchgeführt (NAUMANN et al., 1999, 1999a).

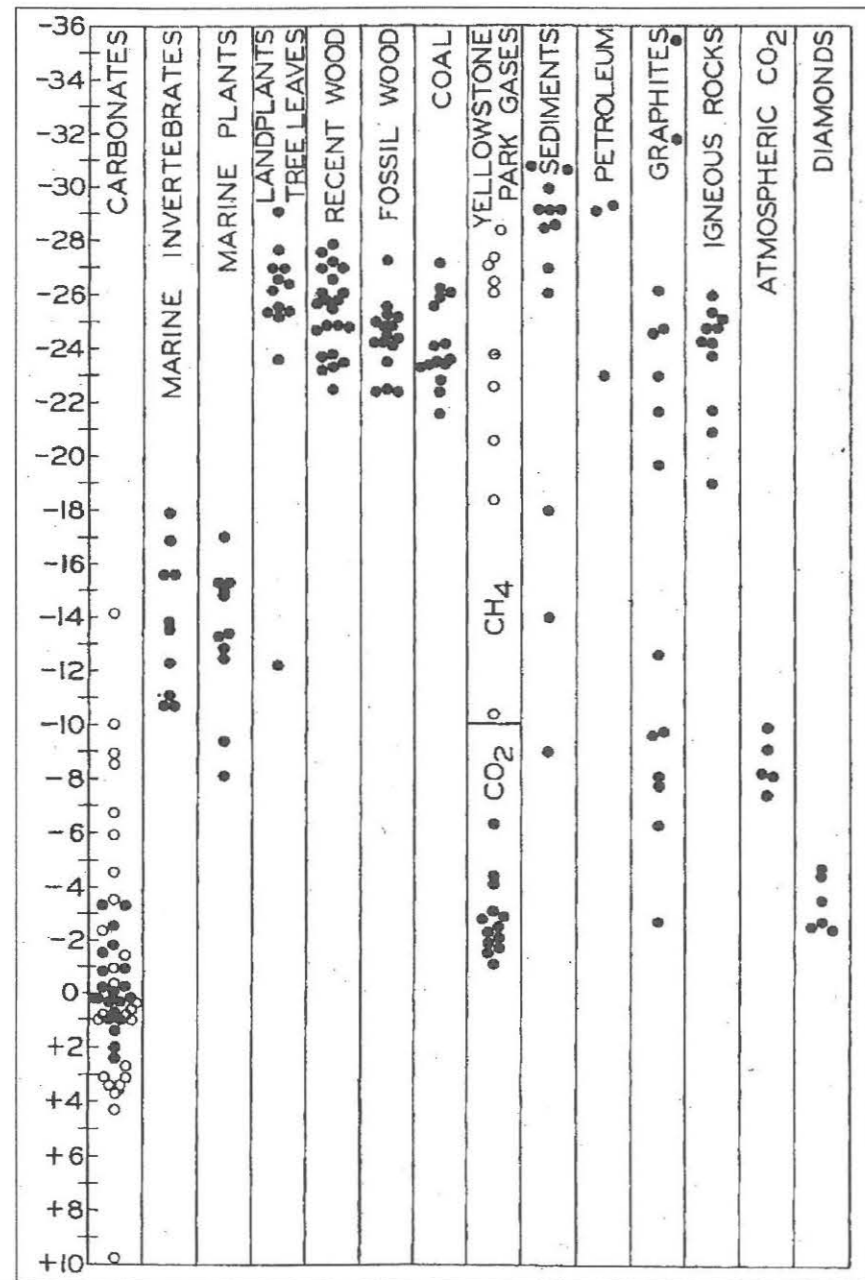


Abb. 4.22: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verschiedener kohlenstoffhaltiger Stoffe (CRAIG, 1953; s. auch HOEFS, 1996). Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des im Wasser aus Neustadt-Glewe gelösten CO_2 beträgt -11.6 und deutet somit auf eine Genese vorwiegend durch Zersetzung marinen organischen Materials hin (vgl. auch HUNT, 1996).

Für die Herkunft von CO_2 als Bestandteil von Erdgasen werden von HUNT (1979) folgende Möglichkeiten genannt: (1) thermische Zersetzung von dispersem organischem Material in Sedimenten; (2) thermische Auflösung von Carbonaten; (3) Reifung von Kohlen; (4) mikro-

biologische Zersetzung von organischem Material in Sedimenten. Weiterhin kann CO_2 auch magmatischer bzw. vulkanischer Herkunft, aus der Atmosphäre fixiert worden oder auch durch Auflösung von Carbonaten durch Wasser entstanden sein. „Mantel- CO_2 “ kann für die untersuchten Wässer wegen der Edelgasisotopensignaturen ausgeschlossen werden. Eine Fixierung von atmosphärischem CO_2 hat beim (letzten) Kontakt des Wasser mit der Oberfläche sicher stattgefunden, jedoch können dadurch nicht so hohe CO_2 -Konzentrationen entstehen, wie sie in den Solen bestimmt wurden (max. 10 mg/l gegenüber bis zu 190 mg/l in den Solen).

Allgemein neigt das schwerere Isotop ^{13}C dazu, sich in anorganischen C-O-Verbindungen anzureichern. In Abb. 4.22 sind $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verschiedener Quellen dargestellt (CRAIG, 1953; s. auch HOEFS, 1996). Vergleicht man nun den gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ von -11.6 mit den Wertebereichen in Abb. 4.22, ist eine Übereinstimmung mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von vor allem marinen Pflanzen und Vertebraten aber auch isotopisch sehr leichten Carbonaten festzustellen. Die thermische Auflösung von Carbonaten ist somit ebenso möglich wie die thermokatalytische Zersetzung von sauerstoffhaltigen Gruppen organischen Materials. Letzterer Prozeß erscheint wahrscheinlicher, da für die thermische Auflösung von Carbonaten vergleichsweise hohe Temperaturen notwendig sind (HUNT, 1979). Gase aus Mecklenburg-Vorpommern und aus dem Raum Brandenburg-Lausitz (jeweils Staßfurtkarbonat) besitzen $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werte von -10.8 bis $+0.9$ ‰ und werden als Mischgase aus der Decarboxylierung organischer Vorläufer und der Dissoziation der carbonatischen Speicher-/Muttergesteine interpretiert (GERLING et al., 1996a). Da die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des CO_2 des Thermalwassers aus Neustadt-Glewe nur isotopisch sehr leichten Carbonaten entsprechen, kann davon ausgegangen werden, daß der CO_2 -Gehalt überwiegend durch die Zersetzung marinen organischen Materials generiert worden ist (s. auch HUNT, 1996).

Bei der Herkunft der leichten Kohlenwasserstoffe (KW) ist zunächst zu klären, ob deren Bildung auf der thermischen Zersetzung organischen Materials beruht oder ob die KW durch Bakterien produziert wurden. In Abb. 4.23 sind die Daten des Thermalwassers Neustadt-Glewe in ein Diagramm nach FABER (1987) eingetragen. Die Daten der leichten KW liegen im Bereich thermischer Genese und weisen somit auf eine überwiegend thermogenetische Bildung hin.

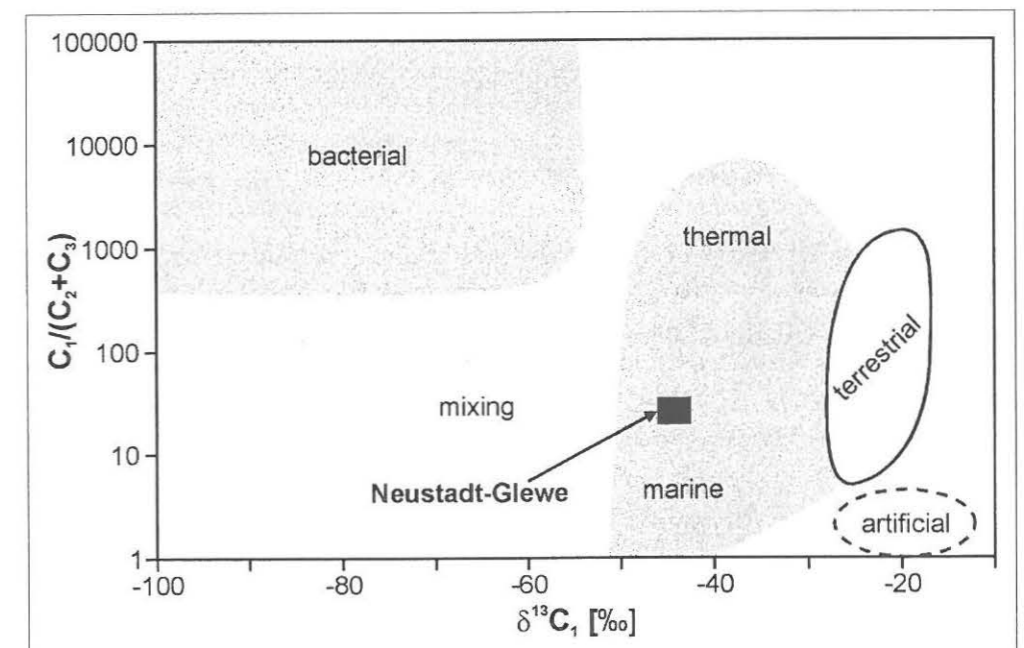


Abb. 4.23: Kohlenisotopensignatur von Methan vs. Gasverhältnisse der leichten KW der Sole von Neustadt-Glewe (nach FABER, 1987).

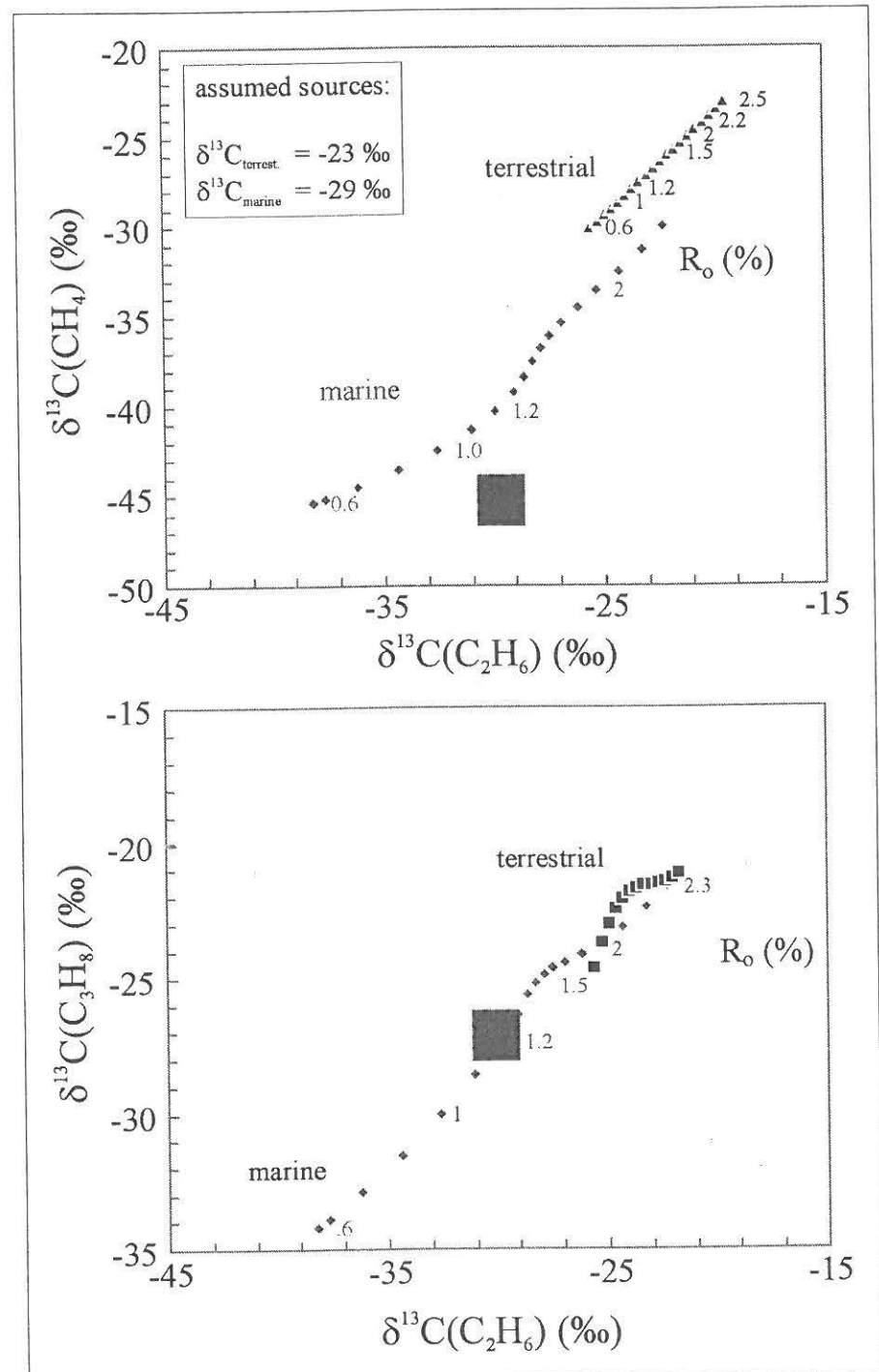


Abb. 4.24: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von CH_4 , C_2H_6 und C_3H_8 aus dem Thermalwasser von Neustadt-Glewe (graue Felder) in Diagrammen nach BERNER & FABER (1996, 1997). Für das gasgenerierende organische Material kann so eine Reife von etwa 1.2 % Vitrinitreflexion (R_0) abgeschätzt werden (NAUMANN et al., 1999, 1999a).

In Abb. 4.24 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan und Propan gegen Ethan aufgetragen, um Aussagen über das organische Ausgangsmaterial treffen zu können. Landpflanzen reichern allgemein gegenüber marinen Organismen mehr ^{13}C an. Bei den dargestellten Datenpunkten (Rauten und Dreiecke) handelt es sich um Ergebnisse von Pyrolyseexperimenten (BERNER & FABER, 1996, 1997). Diese Daten beruhen auf $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für das terrestrische und marine Material von -23 respektive -29‰ . Es ist zu erkennen, daß die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der gelösten KWs mit Werten von marinem Muttergestein übereinstimmen. Nach BERNER & FABER (1996,

1997) lassen die Daten die Abschätzung der Reife für das gasgenerierende organische Material auf etwa 1.2 % Vitrinitreflexion (R_0) zu.

Welche stratigraphische Formationen nun als Quelle der KWs dienen können, kann anhand des Vergleichs des so bestimmten R_0 -Wertes von 1.2 % für das organische Material mit den R_0 -Werten von Muttergesteinen möglicher Formationen herausgefunden werden. Die möglichen Muttergesteine des deutlich tiefer liegenden Oberkarbons sind (a) terrestrisch und (b) wesentlich reifer ($R_0=2.5-5\%$; HOTH, 1997a) und können als Quelle somit ausgeschlossen werden.

Das organische Material aus aufgeschlossenen mesozoischen Schichten der weiteren Umgebung von Neustadt-Glewe besitzt im Tiefenbereich zwischen 1100 und 2200 m einen Inkohlungsgrad zwischen 0.4 und 0.7 % R_0 (THOMASER, 1984). Diese Werte stehen im Einklang mit dem bei HOTH (1997a) für den Ostteil des Beckens angegebenen Inkohlungstrend, der das Abbild einer Versenkungsdiagenese unter normaler geothermischer Beanspruchung darstellt. Für Rhätablagerungen der Bohrung Gorlosen 12 (etwa 25 km SW von Neustadt-Glewe) sind in einer Tiefe von 1900 m Vitrinitreflexionen von $\sim 0.62\%$ bestimmt worden (THOMASER, 1984). Erste Messungen am Kernprobenmaterial von Neustadt-Glewe ergaben Reflexionswerte, die zwischen 0.6 und 0.75 % R_0 liegen (mündl. Mitt. Dr. P. Hoth, GFZ Potsdam, 1999). Diese Werte sind denen des Rhätkuper aus der Bohrung Wesenberg vergleichbar (Tiefe ~ 2140 m, $R_0=0.65-0.7\%$; s. THOMASER, 1984; Lage in HOTH et al., 1993).

Aus dem regionalen Inkohlungsbild des Mesozoikums ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der heutige Inkohlungsgrad in der näheren Umgebung von Neustadt-Glewe nicht hoch genug ist, um die im Thermalwasser vorkommenden Kohlenwasserstoffe daraus abzuleiten. Um eine entsprechende Reife zu erreichen, müßten die Jura/Keuper-Sedimente im Randbereich der Salzstrukturen (Maritz, Ludwigslust, Schlieven) eine um etwa 1000 m größere maximale Versenkung erfahren haben. Dies kann nur nach Auswertung vorhandener seismischer Messungen geklärt werden.

Als weiteres marines Muttergestein kommen neben Juraablagerungen C_{org} -reiche Sedimente des Zechsteins für die Bildung der Kohlenwasserstoffe in Frage. Nach KOCH et al. (1997) weist der untere Zechstein im Untersuchungsgebiet eine Inkohlung zwischen 2.0 und 3.0 % R_0 auf. Ein bedeutendes Reservoir für Erdgase in N-Deutschland ist das Staßfurtkarbonat, in dem zahlreiche Felder erschlossen wurden. GERLING et al. (1996) geben für die Reife des Erdöl und Begleitgase produzierenden Staßfurtkarbonats Ostdeutschlands R_0 -Werte zwischen 0.5 und 1.0 % an. Aufgrund dieser Angaben erscheint es durchaus möglich, die im Thermalwasser von Neustadt-Glewe gelösten Kohlenwasserstoffe aus organischem Material des Zechsteins (z.B. während dessen Absenkung) abzuleiten.

Die Annahme, daß das Thermalwasser von Neustadt-Glewe in irgendeiner Form mit einem Kohlenwasserstoffreservoir in Verbindung steht oder zumindest gestanden hat, wird durch die Anwesenheit von Spuren der aromatischen Verbindungen Toluol und Benzen in der Neustadt-Glewe-Sole gestützt. Diese Verbindungen sind in den Wässern der Anlagen Waren und Neubrandenburg nicht gefunden worden. Nach COLLINS (1975) und BURTELL & JONES (1996) ist die Anwesenheit entsprechender Verbindungen ein Indiz für die räumliche Nähe von Erdöl- und Erdgasvorkommen. Offensichtlich wurden im Untergrund der Umgebung von Neustadt-Glewe in der Vergangenheit auch Kohlenwasserstoffe vermutet, da in einer Entfernung von etwa 20 km Explorationsbohrungen abgeteuft wurden (MÜLLER et al., 1993; SCHRETZENMAYR, 1998).

Die Gasphase der Solen wird von CO_2 , N_2 und CH_4 dominiert. Die CO_2 und CH_4 -Gehalte nehmen mit der Tiefe zu. Die N_2 -Ar-He-Verhältnisse der Thermalwässer liegen im Bereich tiefzirkulierender meteorischer Wässer mit einem Trend zu einer rein kristallinen Signatur. Dies

wird durch die Edelgasisotopensignaturen unterstützt, eine Mantelkomponente ist nicht erkennbar. Die leichten Kohlenwasserstoffe CH_4 , C_2H_6 und C_3H_8 sind thermogen, die Reife des gasgenerierenden organischen Muttergesteins beträgt etwa 1.2 % Vitrinitreflektion. Die Herkunft aus Formationen des Zechsteins ist daher denkbar, das deutlich tieferliegende Karbon spielt demnach keine Rolle. Die Berechnung scheinbarer He-Akkumulationsalter impliziert, daß die Wässer vor etwa 20 bis 50 Millionen Jahren versickert sind.

4.4 Das Wasser als Lösungsmittel: D/H- und $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnisse der Wässer

In Tab. 4.10 sind die Ergebnisse der D/H- und $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnisse aufgelistet. Eine Korrektur wurde durchgeführt, da durch hohe Salinitäten die Isotopenaktivitäten des Wassers verändert werden können. Dies ist Gegenstand der Arbeiten von SOFER & GAT (1972, 1975), die zur Korrektur dieses Effektes folgende Gleichungen vorschlagen (m_i =Molalität):

$$\delta^{18}O: \Delta\delta^{18}O[\text{‰}] = 1.11 \cdot m_{Mg} + 0.47 \cdot m_{Ca} - 0.16 \cdot m_K \quad (4.12)$$

$$\delta D: -\Delta\delta D[\text{‰}] = 6.1 \cdot m_{CaCl_2} + 5.1 \cdot m_{MgCl_2} + 2.4 \cdot m_{KCl} + 0.4 \cdot m_{NaCl} \quad (4.13)$$

Grundlage der Korrekturberechnungen bilden die mittleren Konzentrationen für Na, K, Mg und Ca aus Tab. 4.1. In Abb. 4.25 sind die korrigierten Werte (offene Symbole) zusammen mit den Meßwerten (ausgefüllte Symbole) aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die Korrektur sehr gering ist und bei den untersuchten Na-Cl-Wässern keine nennenswerten Auswirkungen hat. Dies steht in Einklang mit den Untersuchungen von THOMAS (1994) und SOFER & GAT (1972, 1975), die größere Abweichungen bei Ca- bzw. Mg-dominierten Wässern festgestellt haben.

HORITA (1989a) weist auf einen möglichen Fehler bei der üblichen Isotopenanalytik von hochsalinaren Solen hin: Im Rahmen der Probenbehandlung kann es zu Fraktionierungen kommen, die aber ebenfalls hauptsächlich durch Mg- und Ca-Ionen sowie die Anwesenheit von $(HCO_3)^-$ hervorgerufen werden. Da es bei den untersuchten Proben um Na-Cl-Wässer handelt, kann auch diese Fehlerquelle als sehr gering bewertet werden.

| Probe | Lokation | δD [‰] | $\delta^{18}O$ [‰] | $\Delta\delta D$ [‰] | $\Delta\delta^{18}O$ [‰] | δD [‰] _{kor.} | $\delta^{18}O$ [‰] _{kor.} |
|---------|-------------------------------|----------------|--------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| HH1 | Hamburg | -14.6 | +0.79 | | | -17.4 | +0.92 |
| HHA | Hamburg | -17.1 | +0.96 | -2.8 | +0.13 | -19.9 | +1.09 |
| NB1 | Neubrandenburg | -24.1 | -3.58 | | | -25.5 | -3.52 |
| NB2404E | Neubrandenburg | -22.7 | -3.75 | -1.4 | +0.06 | -24.1 | -3.69 |
| NB2404F | Neubrandenburg | -23.3 | -3.69 | | | -24.4 | -3.63 |
| NG2304D | Neustadt-Glewe | -15.9 | -1.78 | | | -19.1 | -1.60 |
| NG2304E | Neustadt-Glewe | -16.4 | -1.71 | -3.2 | +0.18 | -19.6 | -1.53 |
| NGH | Neustadt-Glewe | -16.4 | -1.84 | | | -19.6 | -1.66 |
| RHA | Rheinsberg | -26.5 | -4.39 | -1.8 | +0.08 | -28.3 | -4.31 |
| WRN798C | Waren | -22.7 | -3.57 | | | -24.4 | -3.50 |
| WRN798I | Waren | -20.5 | -3.86 | | | -22.2 | -3.79 |
| WRN798K | Waren | -21.3 | -3.54 | -1.7 | +0.07 | -23.0 | -3.47 |
| WRN798N | Waren | -21.5 | -3.42 | | | -23.2 | -3.35 |
| NBLW | Trinkwasser Neubrandenburg | -59.5 | -8.60 | | | | |

Tab. 4.10: Ergebnisse der Isotopenuntersuchungen von Deuterium und ^{18}O der Wässer zusammen mit den errechneten Korrekturdaten. Die Fehler betragen einheitlich 1 ‰ für δD und 0.05 ‰ für $\delta^{18}O$.

Die δD - $\delta^{18}O$ -Verhältnisse der Solen aus Rheinberg, Neubrandenburg und Waren liegen sehr nahe an der „global meteoric water line“ (GMWL, auch MWL, Abb. 4.25). Diese Linie repräsentiert den linearen Zusammenhang zwischen dem D- und dem ^{18}O -Gehalt von Niederschlagswässern (und oberflächennahen Grundwässern) und wurde von CRAIG (1961) ermittelt:

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10 \quad (4.14)$$

Die Lage der Punkte auf der MWL ist hauptsächlich abhängig vom geographischen Breitengrad, aber auch von der Höhe (über NN) der jeweiligen Probenlokation. Gl. (4.14) ist weltweit gültig, geringe regionale Abweichungen wurden von verschiedenen Autoren ermittelt und resultieren in leicht abweichenden Werten für die Steigung und den Achsenabschnitt (MOSER & RAUERT, 1980; ROZANSKI et al., 1993).

Die δD - $\delta^{18}O$ -Verhältnisse der Proben aus Neustadt-Glewe und Hamburg besitzen höhere $\delta^{18}O$ -Signaturen als die übrigen Solen und sind auch leicht D-angereichert. Da die Lage der δD - $\delta^{18}O$ -Verhältnisse auf der MWL vom geographischen Breitengrad abhängig ist, wurde zusätzlich eine Trinkwasserprobe aus Neubrandenburg analysiert. Das δD - $\delta^{18}O$ -Verhältnis der Trinkwasserprobe liegt erwartungsgemäß auf der MWL und ist im Vergleich zu den Solen deutlich an D und ^{18}O verarmt.

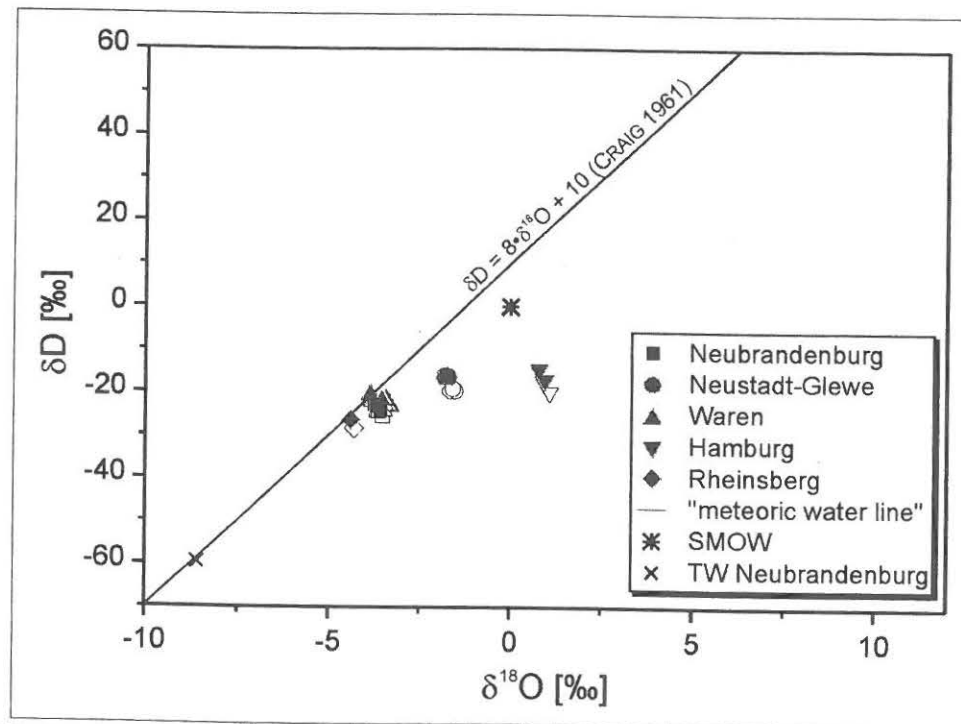


Abb. 4.25: In einem δD - $\delta^{18}O$ -Diagramm liegen die Daten des Wassers der Solen mit Ausnahme der Probenlokation Hamburg sehr nahe an der „meteoric water line“. Der Wert des Trinkwassers aus Neubrandenburg weicht erwartungsgemäß kaum von dieser Geraden ab und ist gegenüber den salinaren Wässern sowohl an D als auch an ^{18}O verarmt. Die offenen Symbole stellen die nach SOFER & GAT (1972, 1975) korrigierten Werte dar.

Anhand der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte soll nun versucht werden, Kenntnisse über das Wasser als Lösungsmittel selbst zu gewinnen. Die Prozesse, die die Entwicklung der D/H- und $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnisse des Wassers beeinflussen, sind sehr vielfältig. Hier sollen nur die Prozesse beschrieben werden, die die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte von sedimentären Tiefenwässern verändern können. Diese sind in Abb. 4.26 schematisch dargestellt. Ausgangspunkt der Entwicklung ist entweder meteorisches Wasser, dessen $\delta D/\delta^{18}O$ -Verhältnis auf der MWL liegt, oder Meerwasser (SMOW = „standard mean ocean water“).

Wasser-Gestein-Wechselwirkungen sind die grundlegenden Prozesse, die die H- und O-Isotopenverteilung im Untergrund beeinflussen. Reagiert ein Wasser mit einem Mineral (z.B. Carbonat) und ein Sauerstoffaustausch findet statt, wird ^{18}O an das Wasser abgegeben, da ^{16}O bevorzugt in der festen Phase eingebaut wird. Die Intensität der Austauschprozesse nimmt mit steigender Temperatur zu und ist mineralabhängig. Während bei Carbonaten schon bei relativ

niedrigen Temperaturen ein O-Isotopenaustausch stattfindet und diese somit als größtes „ ^{18}O -Potential“ gelten, ist die Austauschrate für Quarz gegenüber Calcit wesentlich niedriger (FAURE, 1986). Das Resultat ist eine ^{18}O -Verschiebung im $\delta D/\delta^{18}O$ -Diagramm (Abb. 4.26,a). Die Projektion des $\delta^{18}O$ -Wertes auf die MWL erlaubt dann eine Aussage über die isotopische Zusammensetzung des meteorischen Wassers, aus dem das untersuchte Wasser hervorgegangen ist.

Ein H-Isotopenaustausch ist vor allem an das Auftreten von Tonmineralen gebunden. O'NEIL & KHARAKA (1976) haben dies für Temperaturen von 100 °C nachgewiesen und vermuten dies auch bei Temperaturen <100 °C. Die dadurch hervorgerufene Verschiebung des δD - $\delta^{18}O$ -Verhältnisses parallel zur δD -Achse (Abb. 4.26,b) kann in beide Richtungen ablaufen (s. Diskussion bei KHARAKA & CAROTHERS, 1986). H_2S und wasserhaltige Minerale können ebenfalls zu einem veränderten D/H-Verhältnis beitragen.

Bei der Evaporation von Meerwasser (als möglicher Vorläufer eines Formationswassers) nimmt das $\delta D/\delta^{18}O$ -Verhältnis den Verlauf einer Kurve mit einem scharfen Wendepunkt (PIERRE, 1989; PIERRE et al., 1984; HOLSER, 1979). Zunächst werden beide schweren Isotope angereichert, da die leichten Isotope bevorzugt in die Gasphase abgegeben werden (Abb. 4.26,c). Kommt es bei fortgeschrittener Evaporation zur Ausfällung von wasserhaltigen Salzen, die bevorzugt „schweres“ Wasser einbauen (z.B. $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), wird dieser Trend umgekehrt und die Kurve zeigt einen gegenläufigen Verlauf. Dabei spielt zusätzlich der Isotopenaustausch zwischen Hydratationswasser, ungebundenem Wasser, Wassermolekülen, die die Flüssigkeit-Luft-Grenze verlassen, und atmosphärischem Wasser eine Rolle. Form und Verlauf der Kurve im $\delta D/\delta^{18}O$ -Diagramm hängen somit stark von der Humidität der Atmosphäre und anderen klimatischen Variablen ab (LLOYD, 1966). Beim Eindampfen von meteorischem Wasser ist der Entwicklungspfad ähnlich (KNAUTH & BEEUNAS, 1986).

Oft liegen die $\delta D/\delta^{18}O$ -Wertepaare von Formationswässern und Ölfeldwässern eines Beckens auf einer Geraden. Diese Gerade, die häufig sowohl die MWL als auch den Evaporationspfad von Meerwasser schneidet (Abb. 4.26,d), wird als Mischungsgerade meteorischen Wassers und einer Restsole der Meerwasserevaporation interpretiert (z.B. KNAUTH & BEEUNAS, 1986; THOMAS, 1994).

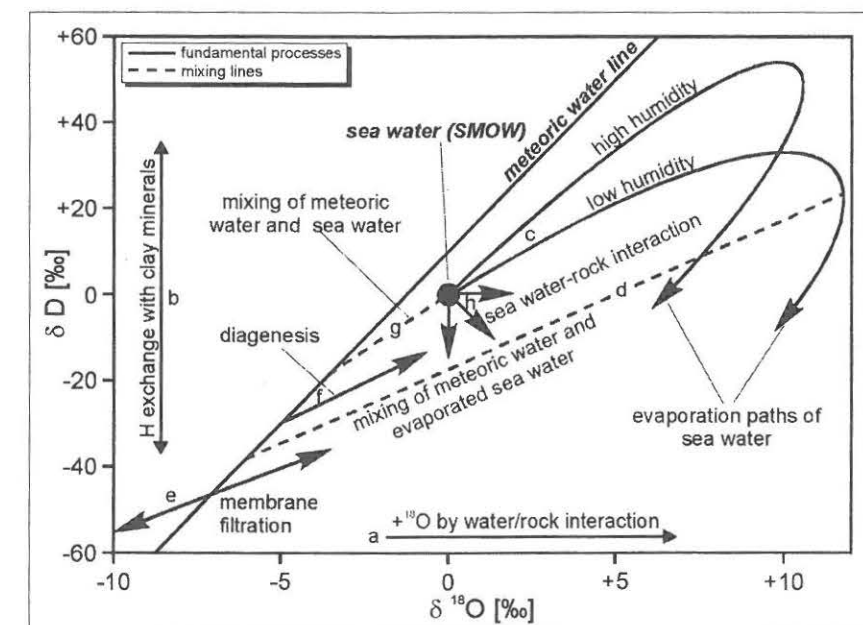


Abb. 4.26: Prinzipskizze der möglichen Entwicklungspfade von δD und $\delta^{18}O$, die für die untersuchten Tiefenwässer in Frage kommen. Als Grundlagen dienen die Arbeiten von CRAIG (1961), CLAYTON et al. (1966), COPLEN & HANSHAW (1973), KHARAKA & CAROTHERS (1986), PIERRE (1989), HANOR (1987b) und MOLDOVANYI et al. (1993).

Bei Experimenten zur Wirkung der Ultrafiltration durch Tonmembrane haben COPLEN & HANSHAW (1973) eine Verarmung des Filtrats sowohl an D als auch an ^{18}O festgestellt, während in der Reliktlösung die schwereren Isotope angereichert sind. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Isotopenverteilung durch diesen Prozeß im $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm, ist eine lineare Korrelation festzustellen (Abb. 4.26,e). Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt 3.1 und stimmt mit den Beobachtungen in einem natürlichen System überein (GRAF et al., 1965).

Dringt ein meteorisches Wasser in eine Sedimentfolge ein, kann es sowohl an D als auch ^{18}O angereichert werden (Abb. 4.26,f). $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Wasser, die dem selben Becken entstammen, liegen dabei auf einer Geraden, deren Schnittpunkt mit der MWL wiederum das $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis des eingedrungenen meteorischen Wassers angibt (CLAYTON et al., 1966). Die Anreicherung von ^{18}O und D wird wiederum durch Wasser-Carbonat- bzw. Wasser-Tonmineral-Reaktionen erklärt.

Auch die Herkunft von Wässern als Nebenprodukt der Entwässerung von Gips (Umwandlung zu Anhydrit) wird diskutiert (z.B. KNAUTH et al., 1980). Nach SOFER (1978) besitzt das Kristallwasser von Gips, der durch Meerwasserevaporation entstanden ist, eine Isotopencharakteristik, die dem von eingedampftem Meerwasser im Anfangsstadium ähnelt.

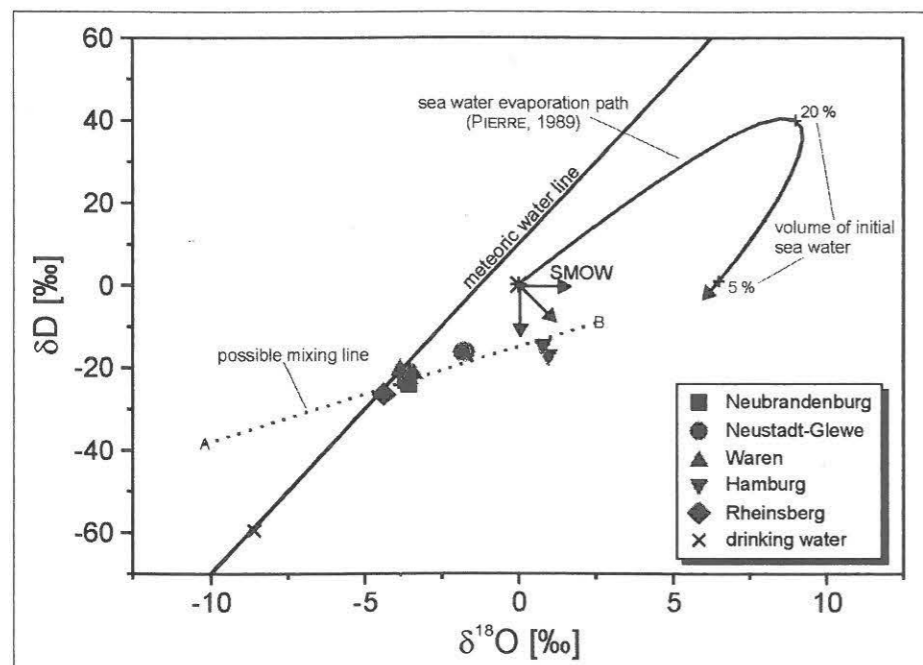


Abb. 4.27: $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse der untersuchten Solen Norddeutschlands zusammen mit den diskutierten Interpretationsmöglichkeiten. Die gemessenen Daten zeigen eine lineare Korrelation, die als Mischungsgerade interpretiert werden kann. Dabei ist eine einfache Mischung aus evaporisiertem Meerwasser und unverändertem meteorischem Wasser anhand der $\delta^{18}\text{O}$ -Cl-Verhältnisse unwahrscheinlich (s. Text). Die Mischung aus einer Sole, die aus Laugung von Evaporiten hervorgegangen ist (B), und diagenetisch verändertem meteorischem Wasser (A) ist möglich und mit der gepunkteten Linie dargestellt.

Prinzipiell ist eine Mischung aus den verschiedensten Wässern, die die beschriebenen Prozesse durchlaufen haben, denkbar. Zum Beispiel kann es sich bei einem Wasser auch um die direkte Mischung aus einem Niederschlagswasser und Meerwasser handeln (Abb. 4.26,g). Die Isotopensignatur von Meerwasser (oder einem anderen Wasser) kann zuvor durch Wasser-Gestein-Reaktionen verändert worden sein (Abb. 4.26,h). So sind die Signaturen von eingeschlossenem („konstatem“) Meerwasser erklärbar, die an D verarmt und an ^{18}O angereichert sind

(KHARAKA & CAROTHERS, 1986). Daher läßt die $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Signatur oft mehrere Möglichkeiten zur Interpretation der Herkunft und Genese eines Wassers zu (z.B. HANOR, 1987b; MOLDOVANYI et al., 1993). Auch die Veränderung der $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Signatur durch eine Abfolge von z.B. Evaporation einer primären Lösung, anschließende Mischung mit anderen Wässern und erneute Evaporation ist denkbar (KNAUTH & BEEUNAS, 1986). Zur weiteren Deutung der Entwicklungsgeschichte einer Sole sind weitere Indizien wie die chemische Zusammensetzung notwendig, anhand derer wiederum Prozesse, die die $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse verändern, ausgeschlossen werden können.

Die ermittelten δD - $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse der Solen liegen Abb. 4.27 zufolge auf einer Geraden ($R=0.84$). Zur deren Interpretation ergeben sich nach den oben beschriebenen prinzipiellen Prozesse vier Möglichkeiten, die nachfolgend diskutiert werden.

(a) einfache Mischung aus eingedampftem Meerwasser und meteorischem Wasser

Gegen diese Interpretation sprechen zwei Argumente. Zum einen haben die Bromid-Chlorid-Verhältnisse (Abb. 4.7) sowie die B-Isotopenverteilung (Abb. 4.8) gezeigt, daß das Salzinventar der Wässer überwiegend aus der Lösung/Laugung von evaporitischen Salzen hervorgeht. Ein zweites Argument gegen (a) ist die Lage der δD - $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse, die trotz hohen Salzgehaltes sehr nahe der MWL liegen. Bei Gültigkeit von Interpretation (a) würde das nahezu salzfreie (linke) Endglied einer Mischungsgeraden auf der MWL liegen, dort liegen hier jedoch die Werte der untersuchten hochsalinaren Wässer.

(b) Wasser als Produkt der Gips-Anhydrit-Umwandlung, das anschließend marine Salze gelöst hat und mit meteorischem Wasser vermischt wurde

Das Kristallwasser von Gips aus norddeutschen Zechsteinformationen besitzt nach SOFER (1978) δD -Werte von -72 bis -46 ‰ und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -10.3 bis -5.7 ‰. Diese Verhältnisse liegen fast ausnahmslos links von der MWL. Somit wird die Bildung dieser Gipse durch Hydratation von Anhydrit interpretiert (sekundärer Gips). Daraus ist abzuleiten, daß nur das Kristallwasser von primär entstandenem Gips das Wasser der untersuchten Solen bilden kann. Der in den Salzvorkommen Norddeutschlands vorhandene Gips ist jedoch meist sekundärer Natur. In den Formationen des Gipskeuper existieren Anhydrite, die auch durch die Entwässerung von Gips entstanden sind. Wasserisotopendaten von Gips aus diesen Formationen lagen jedoch leider nicht vor.

Wenn überhaupt, kann dieser Mechanismus sicher nur einen kleinen Teil zum großen Volumen der Tiefenwässer beigetragen haben. Daher gilt diese Interpretation als Erklärung für die überwiegende Herkunft des Wassers als unwahrscheinlich.

(c) Mischung aus einer Laugungssole (Laugung/Lösung von Evaporitsalzen durch eingedrungenes Meerwasser) und diagenetisch verändertem meteorischem Wasser (bezogen auf δD und $\delta^{18}\text{O}$ während des Versickerens)

Um diese Interpretationsvariante diskutieren zu können, wurden nach MATRAY & FONTES (1990) die δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wassers gegenüber dem Chloridgehalt der Solen aufgetragen (Abb. 4.28). Die dabei sich ergebende Korrelation kann als Mischungslinie interpretiert werden. Die Achsenabschnitte der jeweiligen Regressionsgeraden stellen die δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der meteorischen Komponente dar. Hier wurden für δD -38.3 ‰ und für $\delta^{18}\text{O}$ -10.2 ‰ ermittelt. Ein Wasser mit diesen Werten liegt jedoch nicht auf der Niederschlagsgeraden (CRAIG, 1961), sondern darüber. Dies ist zwar ungewöhnlich, FRITZ & FRAPE (1982) haben solche Signaturen in Wässern des kanadischen Schildes jedoch nachweisen können. Auch von nordostdeutschen Tiefenwässern aus dem Jura und der Trias sind $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse links der MWL bekannt (MÜLLER & PAPENDIECK, 1975; MÜLLER & NEBEL, 1976) und nach COPLEN & HANSHAW (1973) durch Ultrafiltration von meteorischem Wasser an Tonmembran-

nen auch erklärbar. Das links der MWL liegende Wertepaar befindet sich in einem δD - $\delta^{18}O$ -Diagramm auf einer Geraden mit den Werten der untersuchten Proben (Abb. 4.27). Auch der Wert des anderen Endgliedes, der sich aus den Gleichungen in Abb. 4.28 unter Einbezug der Chloridkonzentration bei Halitsättigung (184 g/l Cl^-) ergibt, liegt auf dieser Geraden ($\delta D = -8.98 \text{ ‰}$, $\delta^{18}O = +2.58 \text{ ‰}$).

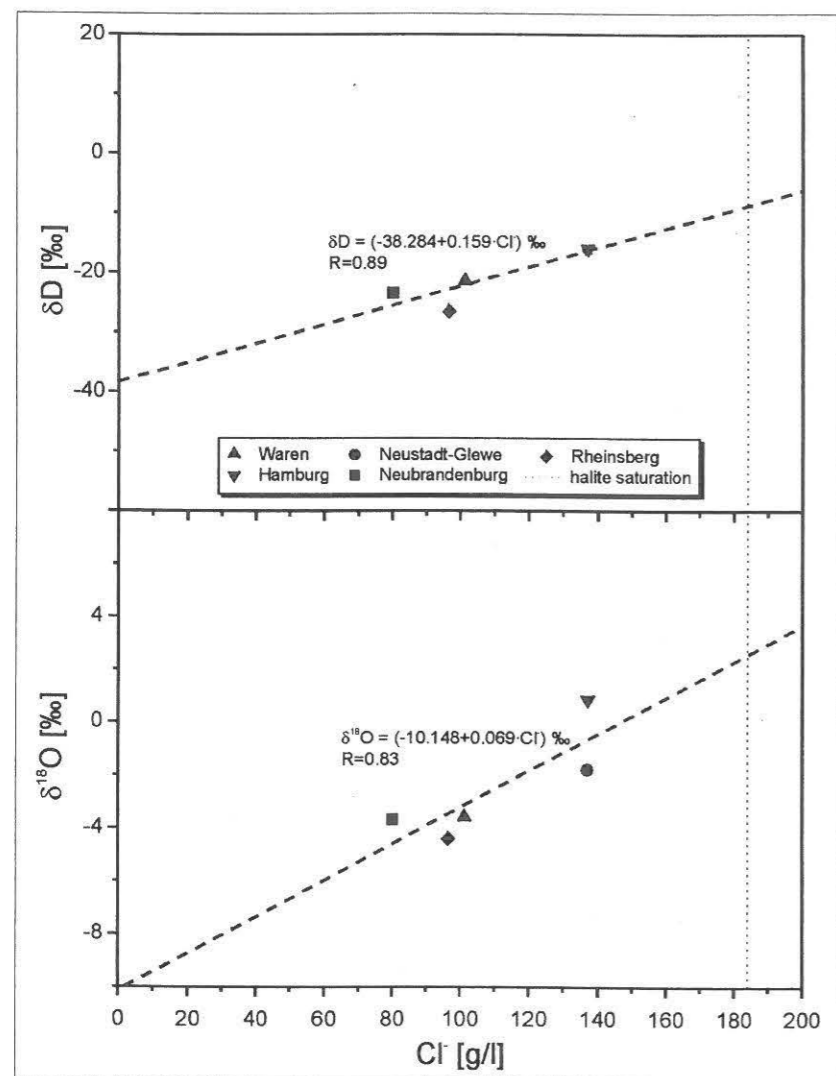


Abb. 4.28: δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Wassers gegenüber der Chloridkonzentration. Die Ergebnisse bilden eine Gerade mit Regressionskoeffizienten R von 0.89 bzw. 0.83.

Dies kann wiederum verschieden interpretiert werden: (I) beim „meteorischen“ Endglied der Mischungslinie handelt es sich um ein Niederschlagswasser, dessen Isotopensignatur durch Infiltration an Tonmembranen derart verändert wurde, daß es links der meteorischen Wasserlinie liegt; (II) die untersuchten Solen können nicht als Glieder einer Mischungsreihe angesehen werden. Obwohl Möglichkeit (I) nicht ausgeschlossen werden kann, scheint Möglichkeit (II) wahrscheinlicher: Die Solen stammen zwar aus Aquifergesteinen gleichen Alters, eine Mischung dieser Wässer ist aus zweierlei Gründen nicht zu vermuten. Die geographische Distanz der Bohrlokationen zueinander ist relativ groß. Wenn eine Mischung stattgefunden hat, muß sie zu einem Zeitpunkt geschehen sein, wo eine durchgehende Verbindung der Aquiferformation (Rhät) möglich war bzw. die Differenzierung des Beckens in die einzelnen Teilsenken noch nicht stattgefunden hatte. Ein zweiter Aspekt, der dagegen spricht, daß die Solen Glieder einer Mischungsreihe sind, läßt sich aus Abb. 4.27 ableiten. Die Solen mit den höchsten TDS-Gehalten liegen in diesem Diagramm wie zu erwarten auf der scheinbaren Mi-

schungsgeraden am weitesten von der MWL entfernt. Das Formationswasser aus der Bohrung Rheinsberg, das eine Salinität zwischen denen der Proben aus Neubrandenburg bzw. Waren und Neustadt-Glewe bzw. Hamburg besitzt, liegt im Diagramm jedoch nicht wie zu erwarten zwischen den anderen Werten, sondern am nächsten zur MWL. Hinzu kommt, daß die δD - $\delta^{18}O$ -Verhältnisse der Proben aus den heißesten Aquiferen (Neustadt-Glewe und Hamburg) die größte Abweichung (bezogen auf $\delta^{18}O$) von der meteorischen Niederschlagslinie zeigen. Dies kann durch die Zunahme der Intensität des Sauerstoffisotopenaustauschs zwischen Fluid und Gestein mit steigender Temperatur erklärt werden. Interpretation (c) kann somit nur unter der komplexen Aneinanderreihung verschiedener Prozesse als Erklärung für die Genese des Wassers dienen.

(d) meteorisches Wasser, das beim Versickern evaporitische Salze gelöst bzw. gelaugt hat („Infiltrationswasser“)

Dies ist die einfachste Möglichkeit zur Interpretation der δD - $\delta^{18}O$ -Werte für die Herkunft des Lösungsmittels H_2O und wird von CLAYTON et al. (1966, s.o.) bei einer ähnlichen Datenlage favorisiert. Abgelagerter Halit kann mehrere Gew.-% Wasser in Form von Fluideinschlüssen, intergranularen Fluiden und wasserhaltigen Mineralen beinhalten (ROEDDER & BASSETT, 1981). Vorausgesetzt, daß es sich bei den Einschlüssen ursprünglich um Reste der Mutterlösung handelt, würden diese Wässer bei der Auflösung auch zu dem beobachteten δD - $\delta^{18}O$ -Trend zumindest untergeordnet beitragen. Hochkonzentrierte Schichtwässer, die als Reliktlösungen der salinaren Abfolgen interpretiert werden, sind im Staßfurtkarbonat am Nordrand des Zechsteinbeckens sowie im Beckenzentrum vorhanden, werden aber als hydrodynamisch isoliert angesehen (MÜLLER et al., 1993). Daher kann die Interpretationsvariante als die wahrscheinlichste für die Entwicklung und Herkunft des Lösungsmittels angesehen werden.

Obwohl nicht vollkommen die Gültigkeit/Ungültigkeit der Interpretationen (c) und (d) geklärt werden kann, ist ein signifikanter Einfluß von meteorischem Wasser (Niederschlagswasser) bei beiden Prozessen gegeben. Welche $\delta D/\delta^{18}O$ -Signatur das jeweilige meteorische Wasser besaß, läßt sich durch die Rekonstruktion des Endgliedes auf die MWL bzw. durch den Schnittpunkt der Geraden aus Variante (c) mit der MWL feststellen.

Durch den Einfluß des Klimas auf die Isotopensignaturen ist es daher möglich, anhand der H- und O-Isotopenverteilung eines meteorischen Wassers auf das Klima zu schließen, das beim letzten Kontakt des Wasser mit der Atmosphäre geherrscht hat. Allgemein gilt: Je wärmer die mittlere Jahrestemperatur ist, desto „schwerer“ ist das Wasser (0.58 ‰ $\delta^{18}O$ pro °C, ROZANSKI et al., 1993).

Steigende δD - und $\delta^{18}O$ -Werte implizieren daher generell eine höhere mittlere Jahrestemperatur. Ein Vergleich mit den $\delta D/\delta^{18}O$ -Verhältnissen des oberflächennahen Grundwassers von Neubrandenburg mit dem Schnittpunkt der beiden Geraden in Abb. 4.27 zeigt, daß die meteorischen Komponente zu einem Zeitpunkt eingedrungen ist, als ein deutlich wärmeres Klima geherrscht hat als heute. Wie groß der relative Unterschied der damaligen mittleren Jahrestemperatur zur heutigen war, läßt sich durch die Beziehung des $\delta^{18}O$ -Wertes zur mittleren Jahrestemperatur t ermitteln, eine Korrelation die von verschiedenen Autoren für unterschiedliche Gebiete festgestellt wurde. Der Versuch der Rekonstruktion der mittleren Jahrestemperatur des Infiltrationszeitpunktes soll anhand vergleichender Berechnungen der folgenden Beziehungen vorgenommen werden:

- (4.15) $\delta^{18}O = 0.695 \cdot t - 13.6$
 (4.16) $\delta^{18}O = 0.23 \cdot t - 8.62$
 (4.17) $\delta^{18}O = 0.52 \cdot t - 14.96$
 (4.18) $\delta^{18}O = 0.39 \cdot t - 12.18$
 (4.19) $\delta^{18}O = 0.26 \cdot t - 9.5$

- DANSGAARD (1964)
 EVANS et al. (1978)
 YURTSEVER & GAT (1981)
 MOSER & RAUERT (1980)
 VACHIER et al. (1987)

Gl. (4.15) beschreibt die Beziehung zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und t anhand der Daten von nordatlantischen Niederschlägen (Temperaturbereich -30 °C bis $+11\text{ °C}$). Die Auswertung von Daten von Meßstationen in NW-Europa liefert Gl. (4.16). Hier sind Temperaturen von -20 °C bis $+18\text{ °C}$ zulässig. Gl. (4.18) basiert auf einer größeren Datenmenge als Gl. (4.15) und soll nach Ansicht der Autoren letztere ersetzen. In Gl. (4.17) gehen Werte aus Datenmaterial der IAEA (International Atomic Energy Agency) für die nördliche Hemisphäre ein. Daten der Champagne-Region ergaben Gl. (4.19).

Um nun geeignete Werte für die meteorische Komponente der Solen zu erhalten, muß diese auf die MWL projiziert werden. Dabei sollen sowohl Möglichkeit (b) als auch Variante (c) betrachtet werden. Bei den Überlegungen zu Möglichkeit (b) wird postuliert, daß es sich bei der Komponente A der Mischungslinie in Abb. 4.27 um ein meteorisches Wasser handelt, dessen Isotopensignatur nach den Erkenntnissen von COPLEN & HANSHAW (1973) verändert wurden. Die von COPLEN & HANSHAW (1973) ermittelte Steigung der „Ultrafiltrationsgeraden“ beträgt 3.1. Mit dem Wertepaar des Endgliedes A läßt sich nun entsprechende Geradengleichung ermitteln:

$$\delta D = 3.1 \cdot \delta^{18}\text{O} - 6.68 \quad (4.20)$$

Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der MWL ergibt nun das initiale $\delta D/\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis des meteorischen Wassers: -3.4 für $\delta^{18}\text{O}$ und -17.2 für δD .

Nach Interpretationsvariante (c) liegen die Daten der untersuchten Solen ebenfalls auf einer Geraden. Die entsprechende Regressionsgleichung lautet ($R=0.84$):

$$\delta D = 1.79 \cdot \delta^{18}\text{O} - 15.64 \quad (4.21)$$

Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der MWL ergibt -4.1 für $\delta^{18}\text{O}$ und -23.0 für δD . Ein Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Schnittpunkte der Gl. (4.20) und (4.21) mit der MWL zeigt, daß die Werte sehr ähnlich sind. Anhand der relativ großen Fehler, die aus den dargestellten Überlegungen resultieren, wird die mittlere Jahrestemperatur, bei dem das meteorische Wasser zuletzt Kontakt mit der Atmosphäre hatte, mit einem gerundeten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -4 ‰ berechnet ($\delta D = -20\text{ ‰}$). Dies ergibt analog den Gleichungen die in Tab. 4.11 aufgelisteten mittlere Jahrestemperaturen. Deutlich ist zu erkennen, daß das „alte“ meteorische Wasser zuletzt Luftkontakt hatte, als ein wesentlich wärmeres Klima als heute herrschte. Der Differenz in der mittleren Jahrestemperatur im Vergleich zu heute kann mit mindestens $+7\text{ °C}$ angegeben werden. Zum Vergleich: Die heutigen mittleren Jahrestemperaturen betragen in Berlin 8.9 °C , Hamburg 8.4 °C , Hannover 6 °C und auf Rügen 7.5 °C (Quelle: <http://www.wetternetz.de>, 1999). Somit hat zum damaligen Zeitpunkt ein subtropisches bis tropisches Klima geherrscht.

| Gl. | „altes“ meteorisches Wasser $\delta D = -20\text{ ‰}; \delta^{18}\text{O} = -4\text{ ‰}$ | Grundwasser Neubrandenburg $\delta D = -59.5\text{ ‰}; \delta^{18}\text{O} = -8.6\text{ ‰}$ |
|--------|---|--|
| (4.15) | 14 °C | 7 °C |
| (4.16) | 20 °C | 0 °C |
| (4.17) | 21 °C | 12 °C |
| (4.18) | 21 °C | 9 °C |
| (4.19) | 21 °C | 3 °C |

Tab. 4.11: Mittlere Jahrestemperaturen der Luft berechnet nach dem $\delta^{18}\text{O}$ - bzw. δD -Wert.

Anhand der δD - $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse kann nicht definitiv zwischen meteorischem Wasser und Meerwasser als Vorläufer der Solen unterschieden werden, die meteorische Komponente überwiegt jedoch sehr stark. Nach den δD - $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen haben die Wässer zu einer Zeit, die durch ein deutlich wärmeres Klima als das heutige charakterisiert war, zuletzt mit der Atmosphäre Kontakt gehabt.

5 Zum Verhalten von Gasen in geothermisch genutzten Solen am Beispiel der Anlage „Neustadt-Glewe“

In salinaren Tiefenwässern gelöste Gase können im Rahmen der geothermischen Nutzung technologische Probleme verursachen (s. Kap. 1.2.1). In diesem Kapitel sollen am Beispiel der Anlage „Neustadt-Glewe“ kurzzeitliche Variationen der Zusammensetzung der Gasphase und das Löslichkeits- bzw. Entlösungsverhalten der Gase untersucht werden. Außerdem ist es für die Interpretation der Gasanalysedaten wichtig zu wissen, ob die Gase unter Lagerstättenbedingungen im gelösten Zustand vorlagen oder ob die Thermalwässer unter Lagerstättenbedingungen an Gas übersättigt waren. In letzterem Fall können die gemessenen Gaskonzentrationen über die tatsächlichen Gasverhältnisse im Aquifer nichts aussagen, da das geförderte Thermalwasser an der Oberfläche nicht die wahren geochemischen Verhältnisse im Aquifer widerspiegelt hätte.

5.1 „On-line“-Gasanalytik an einer Geothermie-Anlage

Um die kurzzeitliche Variation der Gaskomponenten zu beobachten, wurde an der geothermischen Anlage Neustadt-Glewe eine mehrtägige Gasmonitoringkampagne durchgeführt.

5.1.1 Methode und Gerätebeschreibung

Die „on-line“-Messungen wurden mit dem in Abb. 5.1 dargestellten Meßaufbau durchgeführt. Dem Thermalwasserkreislauf wurde dabei kontinuierlich Thermalwasser entnommen. Die Entnahmestelle war so nah wie technisch möglich an der Fördersonde plziert (nach dem Filter). Mittels eines handelsüblichen Warmwasserzählers kontrollierte man die Menge entnommenen Thermalwassers, um die Kapazität der Auffanggrube für das verbrauchte Wasser („Slopwasser“) nicht zu überschreiten und das Gas-Wasser Verhältnis abschätzen zu können. Slopwässer können dem Thermalwasserkreislauf nicht mehr zugeführt werden, da es durch den Kontakt mit Luftsauerstoff zur Ausfällung von vorwiegend Fe-Verbindungen kommt. Dadurch besteht die Gefahr, daß die Speichereigenschaften des Aquifers stark beeinträchtigt werden. Die entstehenden Slopwasserentsorgungskosten limitierten die Dauer der Messungen erheblich, so daß sich der Zeitraum der Meßkampagne lediglich auf mehrere Tage beschränkte.

Im Entgaser wurde das ca. 90 °C heiße Wasser versprüht und die so freigesetzten Gase am Kopf des Entgasers abgesaugt. Um bereits einen ersten Teil des Wasserdampfes zu kondensieren, wurden die Gase zusätzlich durch einen Vorkondensator am Kopf des Entgasers geleitet. Eine Gaspumpe sorgte für den Transport der Gase, deren Pumprate mit einem vorgeschalteten Ventil und nachgeschalteter Gasuhr reguliert und kontrolliert werden konnte. Schließlich passierten die Gase einen „Peltier-Kühler“, der es ermöglichte, den noch verbliebenen Wasserdampf bei $4\text{--}5\text{ °C}$ abzuscheiden. Die getrockneten Gase wurden parallel in ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS), einen Gaschromatographen (GC) und ein Radon- α -Spektrometer geleitet. Eventuell überschüssiges Gas wurde in die Außenluft abgeleitet. Die Meßgeräte arbeiteten vollautomatisch und bedurften keiner ständigen Kontrolle. Bei Stromausfällen nahm nur der GC den Meßbetrieb wieder automatisch auf, was zum Verlust von Meßergebnissen bei den anderen Geräten führen konnte.

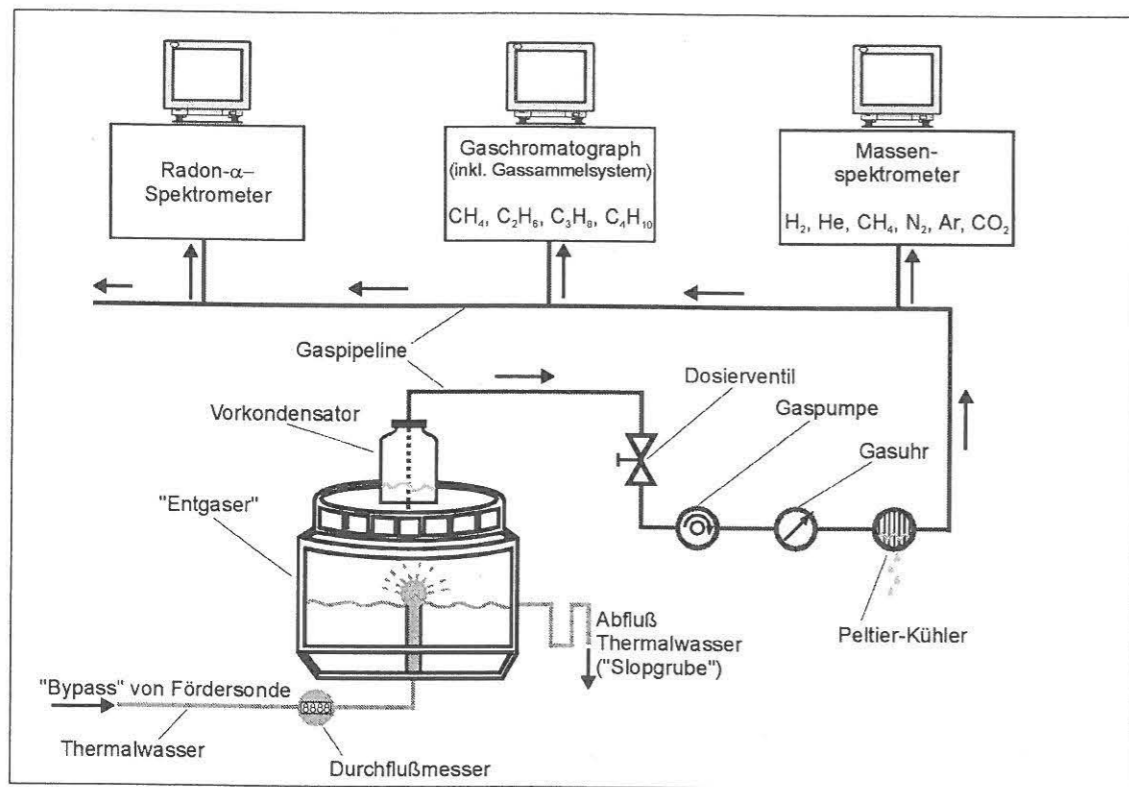


Abb. 5.1: Prinzipskizze des „on-line“-Meßaufbaus zur Bestimmung der zeitabhängigen Gaszusammensetzung der im Thermalwasser gelösten Gase an der Geothermie-Anlage in Neustadt-Glewe: Das Thermalwasser wurde mit einem „Bypass“ im Filterhaus der Fördersonde direkt nach dem Filter entnommen.

Quadrupolmassenspektrometer (QMS)

Mit dem QMS (Fa. Balzers™, QMA 120 / QMG 420) wurden N_2 , CO_2 , CH_4 , Ar, He und H_2 sowie zur Bestimmung der Luftkontamination O_2 quantifiziert. Die zu analysierenden Gase werden bei Atmosphärendruck mittels eines zweidruckstufigen Gaseinlaßsystems (Typ GES 010, Fa. Balzers™, Abb. 5.2) dem Hochvakuum des Analysators zugeführt. Das Meßprinzip des QMS ist in Kap. 3.4.1 beschrieben. Die Kalibration erfolgte mit Reingasen sowie Luft und einem zertifizierten Gasgemisch (analog Kap. 3.4.1). Der Zeitraum zwischen den einzelnen Messungen konnte beliebig festgelegt werden, hier wurde nach jeweils 5 Minuten eine Messung durchgeführt.

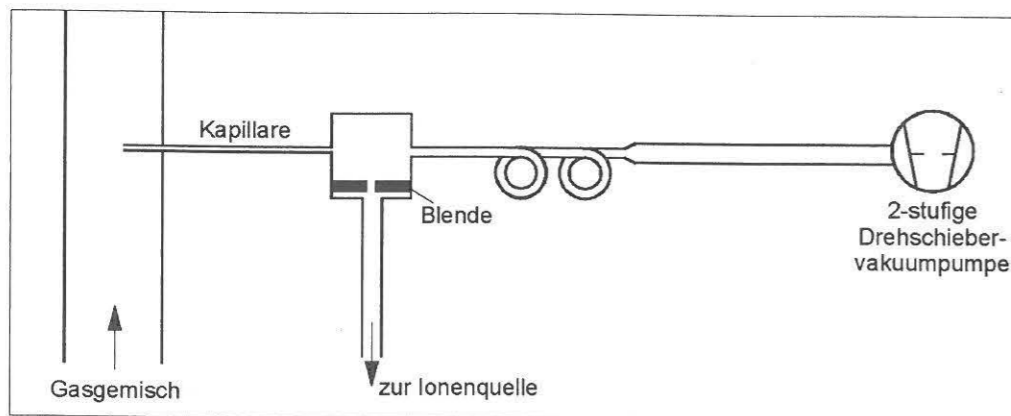


Abb. 5.2: Zweistufiges Gaseinlaßsystem zur Vermeidung massenabhängiger Konzentrationsänderungen, um das Gasgemisch unter Atmosphärendruck dem Hochvakuum des QMS-Analysators zuzuführen (nach BALZERS, 1993).

Die Auswertung der QMS-Daten erfolgte mit einem Basic-Programm, das die Rohdaten einlas und mit den Kalibrationsfaktoren und der Bruchstückverteilung analog dem Auswerteverfahren in Kap. 3.4.1 umrechnete. Die Summe der so erhaltenen Partialdrücke wurde auf 100 % normiert und die Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten schließlich in Vol.-% ausgegeben.

Gaschromatograph (GC)

Der GC (Fa. Geodata™, Typ F-30 D) quantifizierte die Kohlenwasserstoffe CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_4H_{10} . Das Gerät ist mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet, dessen Arbeitsweise bei FIGGEMEIER et al. (1991) beschrieben ist: Mit Hilfe von Druckluft als Trägergas wird eine definierte Probenmenge der Trennsäule zugeführt und anschließend in eine mit Wasserstoff und Luft brennende Flamme injiziert. In der Flamme werden die Gase ionisiert und die Änderung des Ionenstroms gemessen. Der Brenner dient als Kathode, während die Anode dicht über der Flamme angebracht ist (Abb. 5.3). Der vorgegebene Zeitraum zwischen zwei Messungen beträgt 9 Minuten. Der GC ist mit einem automatischen Gassammelsystem verbunden. Hier können Schwellenwerte eingestellt werden, bei deren Überschreitung automatisch Proben in Gasprobenrohren (Gasmäuse) abgefüllt werden. An diesen Proben wurden im Institutslabor spezielle Untersuchungen (z.B. Spuren- und Edelgase, Isotopenverhältnisse) durchgeführt. Zur Kalibration des GC diente ein zertifiziertes Gasgemisch mit der Zusammensetzung 5 Vol.-% CH_4 , 0.197 Vol.-% C_2H_6 , 100 vpm C_3H_8 und 100 vpm C_4H_{10} .

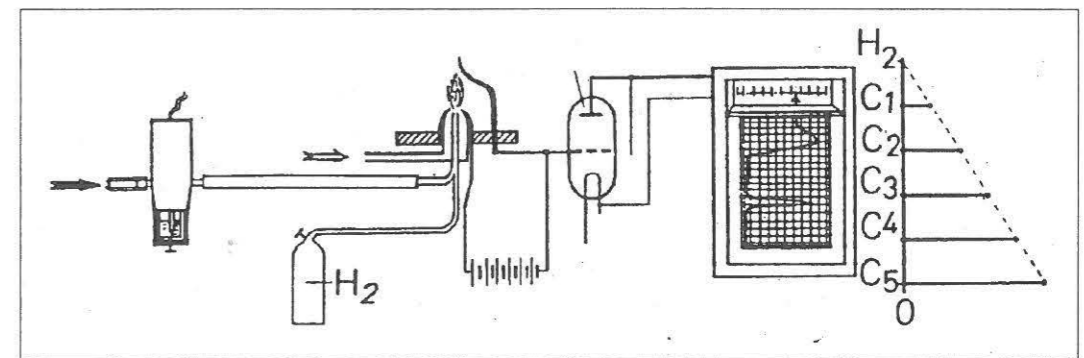


Abb. 5.3: Prinzipskizze des Flammenionisationsdetektors des Gaschromatographen der Fa. Geodata, Typ F-30 D (aus: BENDER, 1984).

Rn-α-Spektrometer

Das Radon-α-Spektrometer bestimmte die Konzentration des radioaktiven Edelgases Radon. Das Gerät war im Rahmen eines Forschungsvorhabens von ERZINGER & KELLER (1990; s. auch ERZINGER et al., 1992) entwickelt worden. Die Meßeinrichtung besteht aus zwei identischen Einheiten, die abwechselnd das zu analysierende Gas sammeln bzw. messen. Das Funktionsschema der Radon-Meßeinheit ist in Abb. 5.4 dargestellt. Der Gasstrom wird einer evakuierten Metallkugel zugeführt, die nach 20 min. „Sammeln“ wieder Atmosphärendruck erreicht hat. ^{222}Rn zerfällt in der Kugel unter Emission eines α -Teilchens zu ^{218}Po . Bei der Emission der α -Teilchen werden teilweise Elektronen „mitgerissen“, was zu kurzlebigen positiv geladenen ^{218}Po -Ionen führt. Im Hochspannungsfeld der Kugel „schießen“ die Po-Ionen direkt auf den Detektor (Oberflächenhalbleiter, geerdet). Sowohl der nachfolgende α -Zerfall von ^{218}Po zu ^{214}Pb als auch der Zerfall von ^{214}Po zu ^{210}Pb werden spektroskopisch detektiert. Das Energiespektrum wird mit einem Mehrkanalanalysator registriert (30 min) und anschließend mit einem PC ausgewertet. Die Kalibration erfolgte mit bekannten ^{222}Rn -Konzentrationen nach Emanation aus ^{222}Ra -Chloridlösungen.

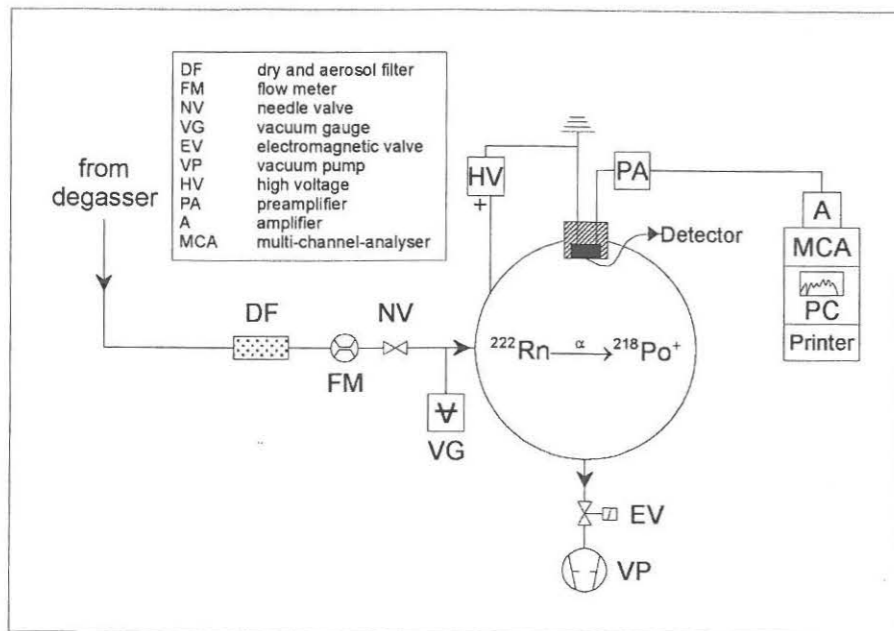


Abb. 5.4: Funktionsschema des Radon- α -Spektrometers (ERZINGER et al., 1992).

5.1.2 Ergebnisse und Interpretation

Die Meßkampagne dauerte vom 19. bis 24. Mai 1998. Da hier nur Konzentrationsveränderungen betrachtet werden, sind in den Diagrammen die Gehalte jeweils als relative prozentuale Abweichungen vom Mittelwert des betrachteten Zeitraums aufgetragen. Die absolute Zusammensetzung der Gasphase der Sole aus Neustadt-Glewe ist Tab. 4.8 zu entnehmen.

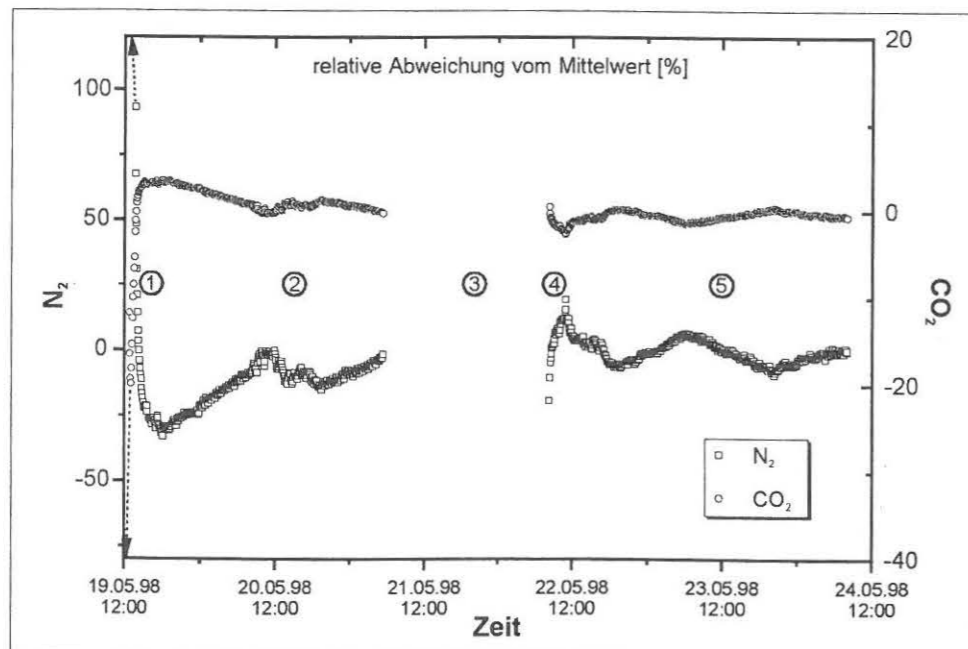


Abb. 5.5: Zeitliche Variationen von N_2 und CO_2 als prozentuale Abweichung vom Mittelwert über den gesamten Zeitraum der Meßkampagne. Zu beachten sind die gegeneinander verschobenen Ordinaten, um einen Vergleich der Meßreihen zu ermöglichen. Die zeitliche Auflösung beträgt 5 Minuten. (1 = Beginn der Messungen, 2 = Optimieren der Apparatur, 3 = Stromausfall, 4 = Neustart des Analysengerätes, 5 = „ungestörte“ Daten)

In Abb. 5.5 sind die zeitlichen Variationen der Konzentrationen der exemplarisch ausgewählten Gase N_2 und CO_2 aufgetragen, um die Vorgehensweise zu verdeutlichen. Der Zeitraum der Meßkampagne ist in mehrere Abschnitte zu unterteilen. Zu Meßbeginn sank die Konzentration von N_2 als Hauptkomponente von Luft bis die in der Entgasungsapparatur und der Gaspipeline vorhandene Luft verdrängt war. Gleichzeitig stieg der Gehalt der in der Gasphase des Wassers dominierenden Komponente CO_2 an. Anschließend wurden die Betriebsparameter der Apparatur optimiert. Dabei diente der O_2 -Gehalt als Maß für die Luftkontamination in der Apparatur; nach SEIBT & HOTH (1997) ist der Thermalwasserkreislauf der geothermischen Anlage nahezu sauerstofffrei (vgl. Kap. 4.3.1). Da die Apparatur nur langsam auf Veränderungen von Parametern wie z.B. Gas- oder Thermalwasserfluß reagierte, nahm dieser Optimierungsprozeß mehrere Stunden in Anspruch. Wenige Stunden nach Optimierung der Apparatur gingen durch einen Stromausfall Meßergebnisse von etwa einem Tag verloren. Da die Anlage nicht sofort wieder in Betrieb genommen werden konnte, steht nur der letzte Abschnitt mit „ungestörten“ Ergebnissen des QMS zur Verfügung. Dieser wurde für die weitere Auswertung und Interpretation der QMS-Daten herangezogen.

Die Ergebnisse der Messungen mit GC und Rn-Spektrometrie sind in den Abb. 5.6 und 5.7 dargestellt. Die jeweils dargestellten Zeiträume sind nicht identisch, sondern schließen zeitlich einander an. Dies ist in der für alle Meßgeräte simultan zugeführten Gasmenge begründet. Wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, nahmen die Konzentrationen der einzelnen Komponenten mit fortlaufender Zeit ab. Die Ursache dafür war eine Abnahme der zur Verfügung stehenden Gasmenge. Der Gasstrom wurde mit einem Ventil, das der Gaspumpe vorgeschaltet war (Abb. 5.1), geregelt. Die so gedrosselte Leistung der Pumpe nahm mit der Zeit kontinuierlich ab. Somit stand nicht genügend Gas zur Verfügung, um alle Geräte zu versorgen. Ein entsprechend hoch eingestellter Gasstrom, ausreichend, um über genügend Probegas für den simultanen Betrieb aller Meßgeräte zu verfügen, hätte höhere Abwassermengen zur Folge gehabt, was wiederum die Dauer der Kampagne durch die Entsorgungskosten merklich reduziert hätte. Die Problematik des zu geringen Gasvolumens spiegelte sich auch in den QMS-Daten wieder, die zu Beginn jeder Gasprobenahme des Rn-Spektrometers, wo der Probegasverbrauch am größten ist (nach jeweils 30 min), eine stärkere Sauerstoffkontamination anzeigten. Diese geringe Luftkontamination (max. 0.32 Vol.-% O_2 gegenüber durchschnittlich 0.22 Vol.-% O_2) wurde durch Ansaugen von Luft bei nicht ausreichendem Probegasvolumen über den freien Überlauf am Ende der Gaspipeline verursacht. Bei den QMS-Daten war eine einfache Luftkorrektur (über Sauerstoff) möglich. Bei den Daten der anderen Geräte war dies nicht möglich, da die Gasprobenahme an einer anderen Stelle mit folglich anderer Sauerstoffkonzentration erfolgte. Somit konnte die für das QMS berechnete Luftkontamination nicht auf die übrigen Daten angewendet werden. Um zumindest einige luftkontaminationsfreie Daten des Rn-Spektrometers zu erhalten, wurde der GC nach zwei Tagen für den Rest der Meßkampagne abgeschaltet, um dem Rn-Spektrometer ein größeres Gasvolumen bereitzustellen. Dies erklärt die aufeinander folgenden Zeiträume der Daten in den Diagrammen der Abb. 5.6 und 5.7.

Die Meßergebnisse des GC (Abb. 5.6) zeigen bei den Kohlenwasserstoffen C_2H_6 und C_3H_8 neben der kontinuierlichen Konzentrationsabnahme zusätzlich Schwankungen, die parallel verlaufen, bei CH_4 und C_4H_{10} aber weniger stark ausgeprägt sind. Daß die Schwankungen bei Methan und Butan kaum zu erkennen sind, liegt am Auflösungsvermögen des GCs für diese Konzentrationsbereiche. Aus den Abb. 5.6a und 5.6c ist zu erkennen, daß bei diesen Komponenten die einzelnen registrierten relativen Konzentrations sprünge wesentlich größer sind als bei den Komponenten Ethan und Propan.

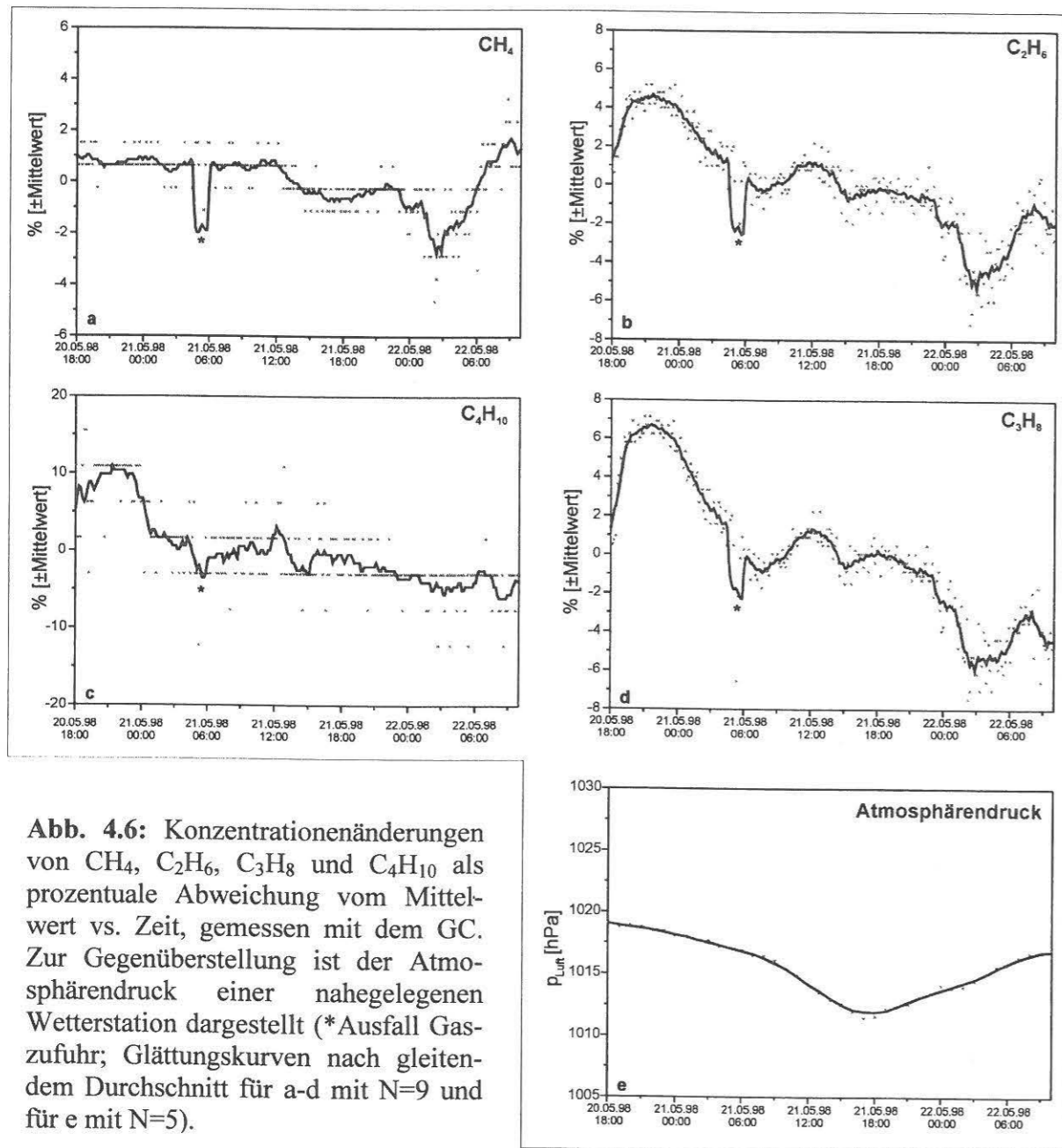


Abb. 4.6: Konzentrationsänderungen von CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_4H_{10} als prozentuale Abweichung vom Mittelwert vs. Zeit, gemessen mit dem GC. Zur Gegenüberstellung ist der Atmosphärendruck einer nahegelegenen Wetterstation dargestellt (*Ausfall Gaszufuhr; Glättungskurven nach gleitendem Durchschnitt für a-d mit $N=9$ und für e mit $N=5$).

In Abb. 5.7 sind die Ergebnisse des Rn-Spektrometers ab 22.05.98, 16:33 Uhr, bis zum Ende der Meßkampagne (24.05.98, 8:00 Uhr) gegen die Zeit aufgetragen. Im dargestellten Zeitraum nehmen die Werte aus bereits genannten Gründen kontinuierlich ab. Die eingezeichnete Glättungskurve wurde wiederum nach dem Verfahren des gleitenden Durchschnitts berechnet ($N=7$). Zwar sind aus den Daten keine Aussagen über die zeitliche Variation der Rn-Konzentration möglich, doch kann zumindest ein Maximalwert für die Rn-Konzentration in der Gasphase von rund 58 kBq/m^3 angegeben werden.

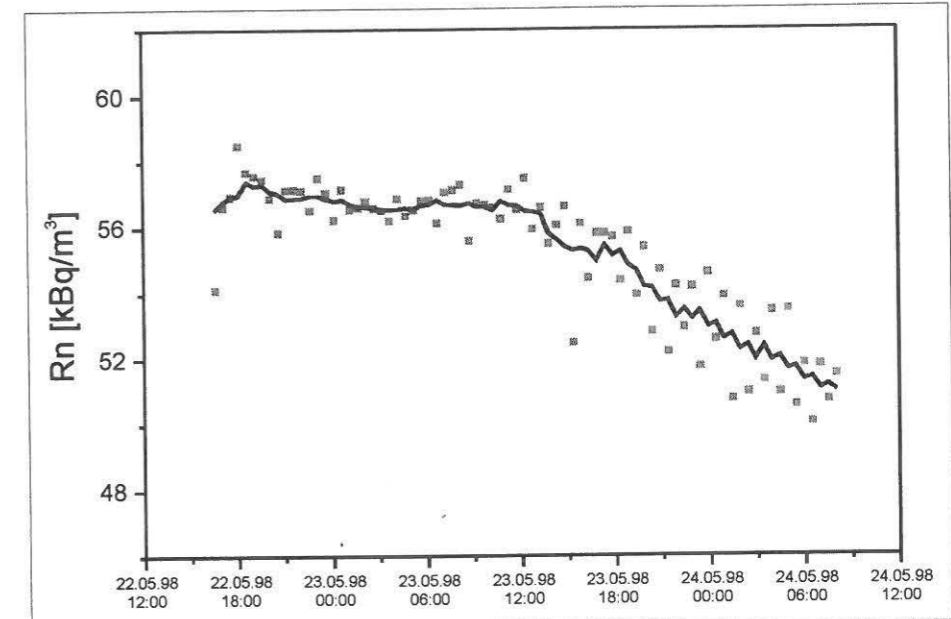


Abb. 5.7: Rn-Konzentration vs. Zeit. Die eingezeichnete Glättungskurve wurde nach dem Verfahren des gleitenden Durchschnitts berechnet ($N=7$).

Wie bereits die Ergebnisse der Gasanalytik in Kap. 4.3.1 gezeigt haben, war die Zusammensetzung der Gasphase über einen Zeitraum von 2 Jahren konstant. Die Daten des Massenspektrometers, das gegenüber dem Gaschromatographen wesentlich empfindlicher detektierte, zeigen in kleinen Konzentrationsbereichen geringe aber periodische Änderungen (Abb. 5.8). Aufgetragen sind die Meßwerte der Gase He, N_2 , CH_4 und CO_2 als prozentuale Abweichung vom Mittelwert des betrachteten Zeitraums gegenüber der Zeit. Die Daten sind hinsichtlich Luftkontamination korrigiert worden. Dabei wurde wie schon bei der Korrektur der Meßergebnisse der Laboranalysen (Kap. 4.3.1) von sauerstofffreien Solen ausgegangen. Auf die Darstellung von H_2 und Ar wurde verzichtet. Die Interpretation der gemessenen H_2 -Gehalte mittels Quadrupolmassenspektrometrie ist problematisch (vgl. Kap. 4.3.1). Ar tritt in so geringen Konzentrationen auf, daß durch die Luftkontamination die hier ebenfalls zu vermutenden Variationen auch nach erfolgter Luftkorrekturrechnung überdeckt werden.

Die in Abb. 5.8 dargestellten Glättungskurven sind nach dem Verfahren des gleitenden Durchschnitts ($N=31$) berechnet worden. Die Meßwerte selbst sind als Punkte dargestellt. Während die Gase He, CH_4 und N_2 den gleichen Verlauf zeigen, verhält sich die CO_2 -Konzentration entgegengesetzt. Die Zyklen und Trends werfen daher zum einen die Frage nach dem Verhalten der Gase untereinander und zum anderen nach den Ursachen für die auftretende Periodizität auf.

Bezüglich des Verhaltens der Gase untereinander ist zu vermuten, daß die Zusammensetzung der Gasphase vom Verhalten der dominierenden Hauptkomponente CO_2 bestimmt wird, da die Summe der Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten auf 100 % Prozent normiert wurde. Die Konzentrationsänderungen der anderen Komponenten sind demnach nur eine Folgerscheinung der CO_2 -Variabilität.

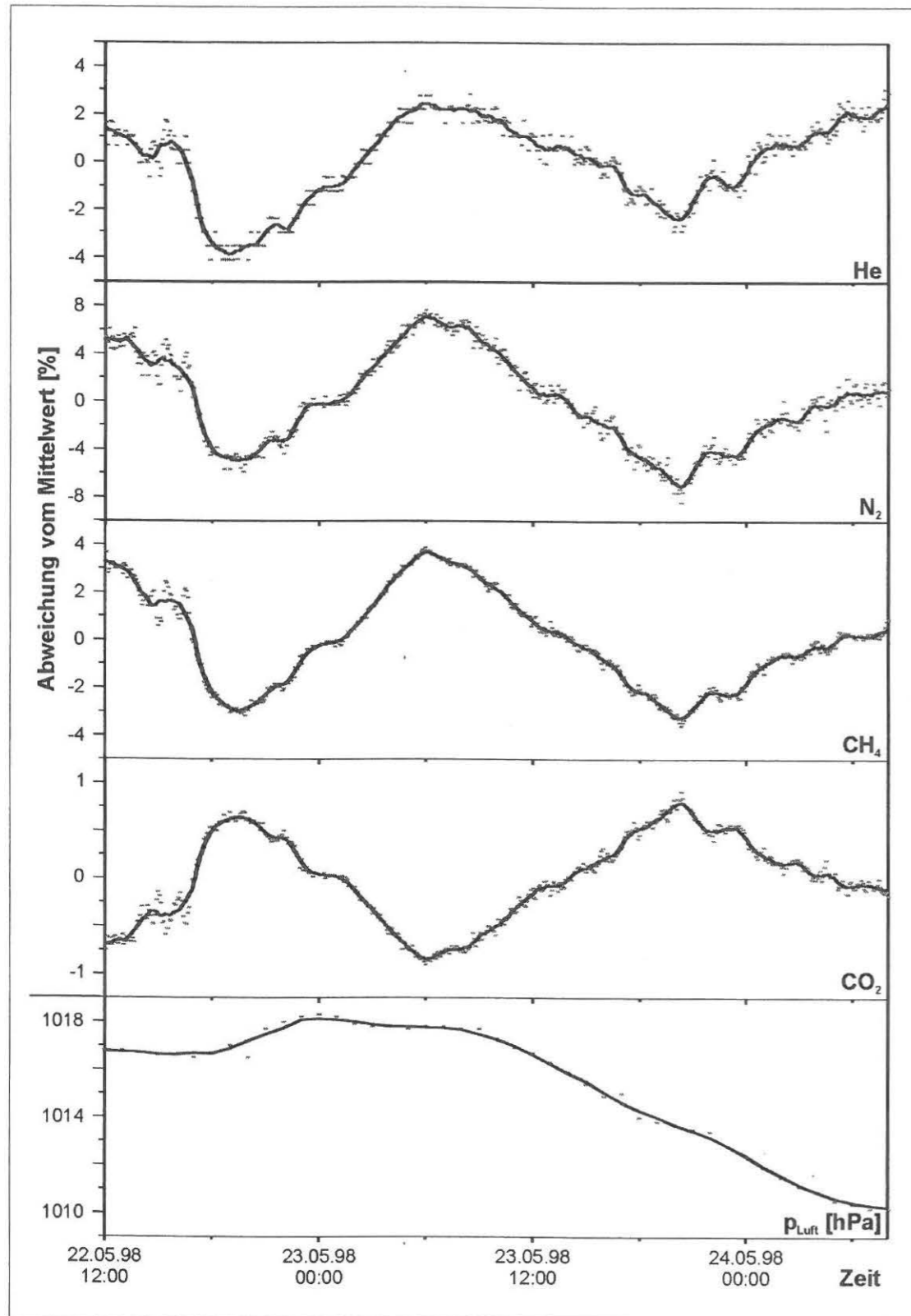


Abb. 5.8: Zeitliche Variation der Konzentration des Gase He, N₂, CH₄ und CO₂ (ermittelt mit QMS) zusammen mit den Luftdruckdaten der nahegelegenen Wetterstation Schwerin.

Als Ursache für mögliche regelmäßige und unregelmäßige Veränderungen der Konzentration von Gasen in Tiefenwässern kommen mehrere Aspekte in Betracht: I) Technische Änderungen im Betrieb der Geothermischen Heizzentrale (z. B. Pumprate o.ä.), II) analytische oder meßtechnische Ursachen, III) Luftdruckeinfluß, IV) Gezeiteneinfluß.

Die Betriebsparameter der Geothermischen Heizzentrale (GHZ) wurden während der gesam-

ten Meßkampagne nicht verändert. Die Anlage wurde konstant mit der niedrigsten technologisch möglichen Förderrate gefahren (~40 m³/h); somit war auch die Temperatur des Thermalwassers konstant. Daher kann dieser Aspekt als Ursache für etwaige Variationen generell ausgeschlossen werden.

Ähnlich wie beim Einfluß der Gezeiten können die Wegsamkeiten für Gase und Fluide durch die sich verändernde Auflast der Atmosphäre auf die Erdkruste beeinflusst werden. Ein Maß dafür ist der Atmosphärendruck. Während der Meßkampagne wurden keine Luftdruckdaten aufgezeichnet. Daher wurden Daten der nächstgelegenen meteorologischen Meßstation (Schwerin, Entfernung zu Neustadt-Glewe ca. 30 km) des Deutschen Wetterdienstes Rostock verwendet.

Erdgezeiten beeinflussen verschiedene Prozesse in der Erdkruste wie z.B. Fluidtransport und Gasemission. Durch die Verformung der Kruste werden die Wegsamkeiten im Gebirge und somit im Aquifer und dessen Nebengestein verändert. Dies hat zur Folge, daß z.B. bei einem Gezeitenmaximum die Wegsamkeiten für Gase durch die Ausdehnung der Kruste verbessert werden können. Diese Korrelation zwischen Gezeitendeformation und Gasemission wurde schon oft festgestellt (z. B. CONNOR et al., 1988; SUGISAKI, 1981; WOLLENBERG et al., 1984/85; LENZEN et al., 1996; ERNST, 1969) und kann sich in Perioden verschiedener Länge widerspiegeln, z.B. täglich, vierzehntägig oder die Periode einer Mondphase (etwa 27 Tage). Eine Modellierung der Kontinentalgezeiten für Neustadt-Glewe wurde mit dem Programm ETERNA Version 3.30 (WENZEL, 1996) erstellt. Dabei wurde für die geographischen Koordinaten für Neustadt-Glewe (53.3625 N, 11.6167 E) und einer Höhe von 50 m über NN die vertikale Verschiebung („vertical displacement“) mit einer Auflösung von 1 Stunde modelliert. Um den Einfluß der Tiefe (2200 m) zu berücksichtigen, wurden auch die Daten für diese Tiefe berechnet, was aber keinen signifikanten Unterschied zu den Oberflächendaten ergab.

Die Schwankungen der Komponenten Ethan und Propan in Abb 5.6 (b,d) sind durch den Einfluß des Atmosphärendrucks nicht zu erklären (Abb. 5.6e). Eine Korrelation mit den modellierten Kontinentalgezeiten kann nicht als Erklärung dienen, da hierfür der Zeitraum der Messungen sehr kurz ist und die Schwankungen keine Periodizität aufweisen. Ein meßtechnische Ursache ist unwahrscheinlich, da der GC während Testmessungen im Labor keine Unregelmäßigkeiten in dieser Größenordnung gezeigt hat.

Um meßtechnische Ursachen bei den periodischen Schwankungen der QMS-Daten ausschließen zu können (Abb. 5.8), wurden Testmessungen mit Luft und Stickstoff durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen sehr kleine, gegenüber den „natürlich“ gemessenen Schwankungen relativ unbedeutende Veränderungen, die keine strenge Periodizität aufweisen. Da während des dargestellten Zeitraums kein Eingriff in das Entgasungs- und Analytiksystem erfolgte, scheiden analytisch-technische Aspekte als Ursache ebenso aus.

Bei den in Abb. 5.8 aufgetragenen atmosphärischen Drücken handelt es sich um Werte mit einer zeitlichen Auflösung von 1 Stunde. Die Luftdruckdaten in Abb. 5.8 schließen sich an die Daten aus Abb. 5.6e an und zeigen über den gesamten Zeitraum (~1 Woche) keine Periodizität. Eine Korrelation mit den gemessenen Gasdaten ist nicht festzustellen, womit dieser Parameter als Ursache der Gasvariationen weitgehend ausgeschlossen werden kann.

In Abb. 5.9 ist die modellierte Gezeitenkurve zusammen mit zwei exemplarisch ausgewählten Gasvariationskurven (N₂, CO₂) und einer geglätteten Gezeitenkurve dargestellt. Die dargestellte FFT-Glättungskurve (N=6) wurde erstellt, um die halbtäglichen Gezeitensignale zu unterdrücken. Es ist möglich, eine Korrelation zwischen den Gezeitenmodellierungskurven und den Gasvariationen zu erkennen. Demnach scheint ein Einfluß der Gezeiten auf die Gaszusammensetzung vorhanden zu sein; um eine definitive Aussage über diesen Zusammenhang

treffen zu können, erscheint der Meßzeitraum jedoch zu kurz. Vergleicht man die Gezeitenmodellierungskurve (Abb. 5.9a) mit den ausgewählten Gaskurven (Abb. 5.9b,c), ist eine Übereinstimmung mit den Gezeitenmaxima niedriger und höherer Amplitude zu erkennen. Betrachtet man die geglättete Modellierungskurve (Abb. 5.9d), ist eine Übereinstimmung nur noch mit den Signalen höherer Amplituden zu erkennen. In diesem Fall üben nur die Gezeiten höherer Amplitude einen Einfluß auf das Aquifer-Fluid-System aus. Dies bedeutet, daß im Aquifer eine Dynamik bzgl. des Verhaltens der Wässer und der Gase bzw. deren Löslichkeit und Migration herrscht. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit einer Reihe von Untersuchungen über den Einfluß von Gezeiten auf Flüssigkeiten in verschiedenen Teufen (vgl. Diskussion bei NARASIMHAN, 1998; MELCHIOR, 1978 und Verweise darin); so ist z.B. bei SPERLING (1953) der Einfluß von Gezeiten auf den Erdölförderbetrieb beschrieben.

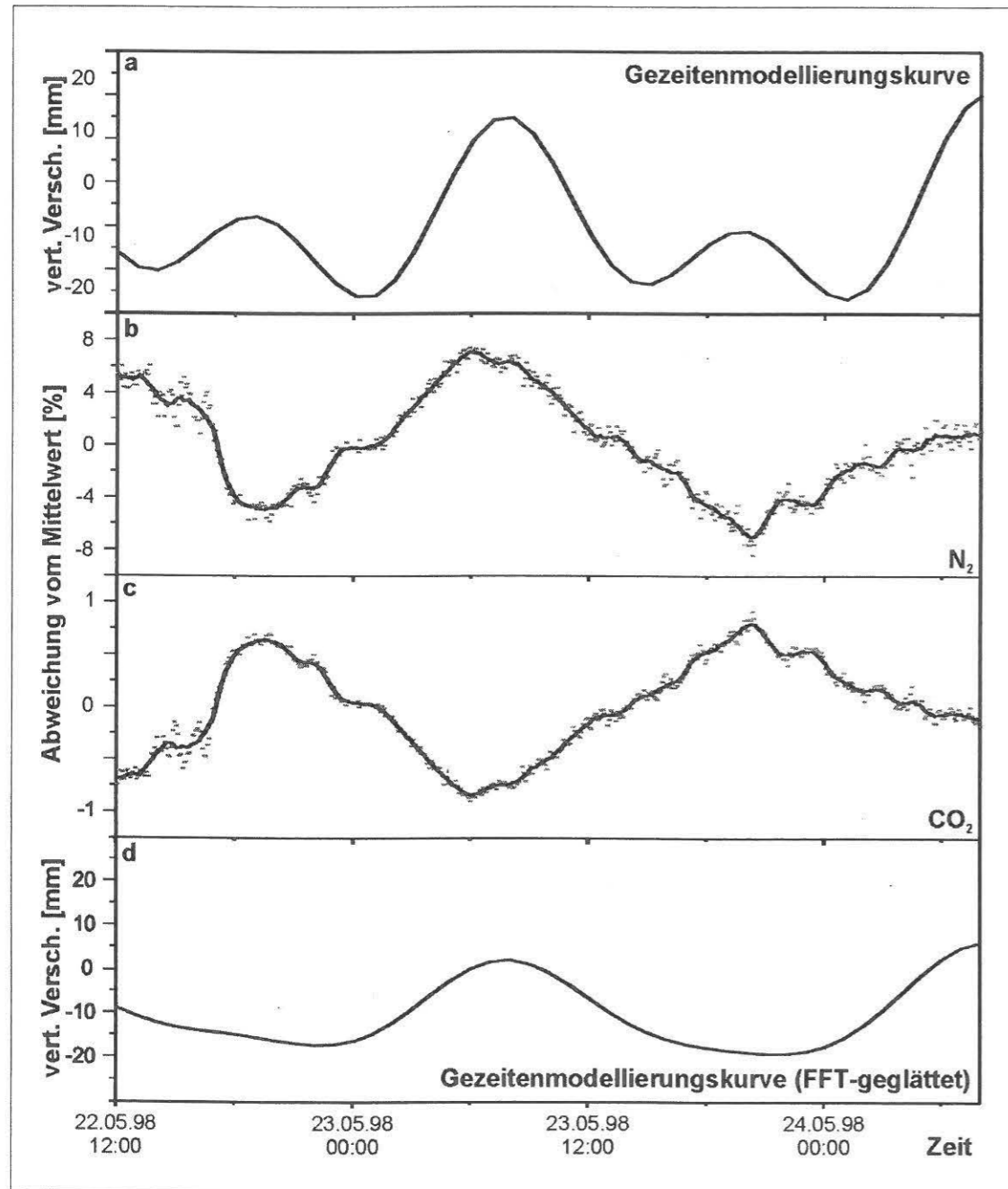


Abb. 5.9: Ausgewählte Gasvariationskurven zusammen mit den modellierten Erdgezeiten.

5.2 Lösung und Entlösung der Gase im Thermalwasser der Anlage Neustadt-Glewe

5.2.1 Löslichkeit von reinen Gasen

Um die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten zu beschreiben, kann bei niedrigen Drücken die Gasphase als ideal angesehen werden. Bei nicht zu großen Werten für die Löslichkeit (Stoffmengengehalt in der Flüssigkeit $x_i < 0.01$) und bei Partialdrücken p_i bis 1 bar gilt das Gesetz von Henry:

$$p_i = H_i \cdot x_i \quad (5.1)$$

Dabei ist die Löslichkeit eines Gases in der Flüssigkeit proportional zum Partialdruck des Gases, das mit der Flüssigkeit in Kontakt steht. Bei höheren Drücken ist die in Gl. (5.1) formulierte Linearität nicht mehr gegeben. Die Löslichkeit steigt nur noch langsam an und läuft gegen einen Grenzwert. Die Henry-Konstante H_i ist abhängig von der Gasart, dem Lösungsmittel und der Temperatur. In der Regel nimmt die Löslichkeit eines Gases mit steigender Temperatur ab, durchläuft ein Minimum und steigt wieder an. Mit steigendem Druck nimmt die Löslichkeit zu. Durch gelöste Salze wird die Löslichkeit von Gasen herabgesetzt (s. Kap. 5.2.3).

Als Maß für die Löslichkeit von Gasen werden verschiedene Koeffizienten verwendet: Der Ostwald-Koeffizient ist definiert als der Quotient aus dem Volumen des gelösten Gases und dem Volumen des reinen Lösungsmittels (bei gegebenem Druck und Temperatur). Beim Bunsen-Koeffizienten handelt es sich um das Volumen der gelösten Gasmenge im Normzustand ($T = 273.15 \text{ K}$, $P = 0.101325 \text{ MPa}$) pro Volumen des Lösungsmittels. Als technischer Löslichkeitskoeffizient wird das Volumen des gelösten Gases im Normzustand pro Masse Lösungsmittel und Partialdruck bezeichnet. Der Kuenen'sche Absorptionskoeffizient gibt das Volumen der gelösten Gasmenge im Normzustand ($T = 273.15 \text{ K}$, $P = 0.101325 \text{ MPa}$) pro Masse Lösungsmittel an. In den letzten Jahren wird die Angabe der Löslichkeit als gelöste Molfraktion immer häufiger benutzt.

Zur Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten gibt es eine Reihe von Arbeiten, die experimentell die Löslichkeit von einzelnen Gasen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck bestimmt haben. Einen Überblick geben u. a. FOGG & GERRARD (1990) und WILHELM et al. (1977). In der Reihe *Solubility Data Series* sind in einzelnen Ausgaben für die entsprechenden Gase die in der Literatur erschienenen experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten zusammengefaßt und bewertet. Im Rahmen dieser Arbeit wird nur das Löslichkeitsverhalten der Gase CO_2 , CH_4 und N_2 betrachtet, da diese Gase die Hauptkomponenten der gelösten Gase der untersuchten Thermalwässer bilden (Tab. 5.7 und 5.8).

In Tab. 5.1 ist der Ostwald-Koeffizient für Kohlendioxid, Methan und Stickstoff im Temperaturbereich von 0 bis 70 °C bei einem Druck von 1.013 bar angegeben. Aus den Werten des Ostwald-Koeffizienten wird ersichtlich, daß Kohlendioxid in Wasser deutlich besser löslich ist als Methan und Stickstoff. Stickstoff ist am schlechtesten in Wasser löslich. Außerdem nimmt für alle drei Gase die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab.

| Gas | Temperatur t (°C) (p = 1.013 bar) | | | | | | | |
|---------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| CO_2 | 1.717 | 1.238 | 0.9368 | 0.7391 | 0.6053 | 0.5124 | 0.4468 | 0.3999 |
| CH_4 | 0.05729 | 0.04491 | 0.03668 | 0.03156 | 0.02800 | 0.02565 | 0.02417 | 0.02337 |
| N_2 | 0.02381 | 0.01959 | 0.01686 | 0.01510 | 0.01400 | 0.01340 | 0.01318 | 0.01329 |

Tab. 5.1: Ostwald-Koeffizient für die Gase Kohlendioxid, Methan und Stickstoff in Wasser bei einem Druck von 1 atm (MESSER GRIESHEIM, 1989).

Das CO₂-H₂O-System spielt für die Atmosphäre und die Hydrosphäre eine besonders große Rolle (Kohlenstoffkreislauf, Treibhausgase). Aufgrund dessen sind in der Literatur eine Vielzahl experimentell ermittelter Löslichkeitsdaten insbesondere bei Atmosphärendruck zu finden. CO₂ geht im Gegensatz zu CH₄ und N₂ beim Lösen in Wasser eine chemische Reaktion ein und bildet eine schwache Säure. Der Dissoziationsgrad ist relativ klein und kann bezüglich der CO₂-Löslichkeit vernachlässigt werden (CARROLL et al., 1991). CARROLL et al. (1991) werteten ca. 100 Literaturquellen aus und leiteten daraus folgende empirische Beziehung zur Berechnung der Henry-Konstanten (MPa) von Kohlendioxid in Wasser ab:

$$\ln H_{CO_2} = -6.8346 + 1.2817 \cdot 10^4 / T - 3.7668 \cdot 10^6 / T^2 + 2.997 \cdot 10^8 / T^3 \quad (5.2)$$

gilt für T = 273 bis 433 K und P bis 1 MPa

Mit dem ermittelten Wert für H_{CO₂} kann nun die Löslichkeit nach

$$x_{CO_2} \cdot H_{CO_2} = y_{CO_2} \cdot \phi_{CO_2} \cdot P \quad (5.3)$$

berechnet werden. Dabei sind y_{CO₂} die CO₂-Molfraktion in der koexistierenden Gasphase, φ_{CO₂} der Fugazitätskoeffizient für CO₂ in der Mischung und P der Gesamtdruck in MPa.

Für CH₄ und N₂ sind durch deren Bedeutung in der Kohlenwasserstoffexploration zahlreiche Untersuchungen vor allem in hohen Druckbereichen durchgeführt worden. Aus experimentell bestimmten Löslichkeiten für Stickstoff in Wasser fanden BATTINO et al. (1984, aus FOGG & GERRARD 1990) folgende empirische Beziehung (x = gelöste Molfraktion Gas):

$$N_2: \quad \ln x = -107.176 + 4852.4 / T + 13.9321 \cdot \ln T + 0.97 \cdot \ln p - 0.000483 \cdot p \quad (5.4)$$

gilt für T = 298 bis 627 K und p = 6 bis 2000 bar

Für Methan ermittelten CLEVER & YOUNG (1987) aus einer Reihe verschiedener Literaturquellen die empirische Gleichung:

$$CH_4: \quad \ln x = -152.77 + 7478.8 / T + 20.6794 \cdot \ln T + 0.753116 \cdot \ln p \quad (5.5)$$

gilt für T = 350 bis 503 K und p = 25 bis 1000 bar

Ein Vergleich mit Literaturdaten soll zeigen, inwieweit die Gl. (5.4) und (5.5) auch für niedrige Drücke anwendbar sind. Die berechneten Löslichkeitsdaten für 98 °C (Fördersondenkopftemperatur Neustadt-Glewe) und Drücke von 1-10 bar sowie entsprechende Daten aus der Literatur sind in Abb. 5.10 dargestellt.

Die mittels der Gl. (5.4) berechneten N₂-Löslichkeiten stimmen mit den Daten von MAY (1991) sehr gut überein. Obwohl Gl. (5.5) für Methan bis zu einem Druck von 6 bar gültig sein soll, sind hier Abweichungen zwischen berechneten Löslichkeiten und den experimentellen Daten von MAY (1991) festzustellen.

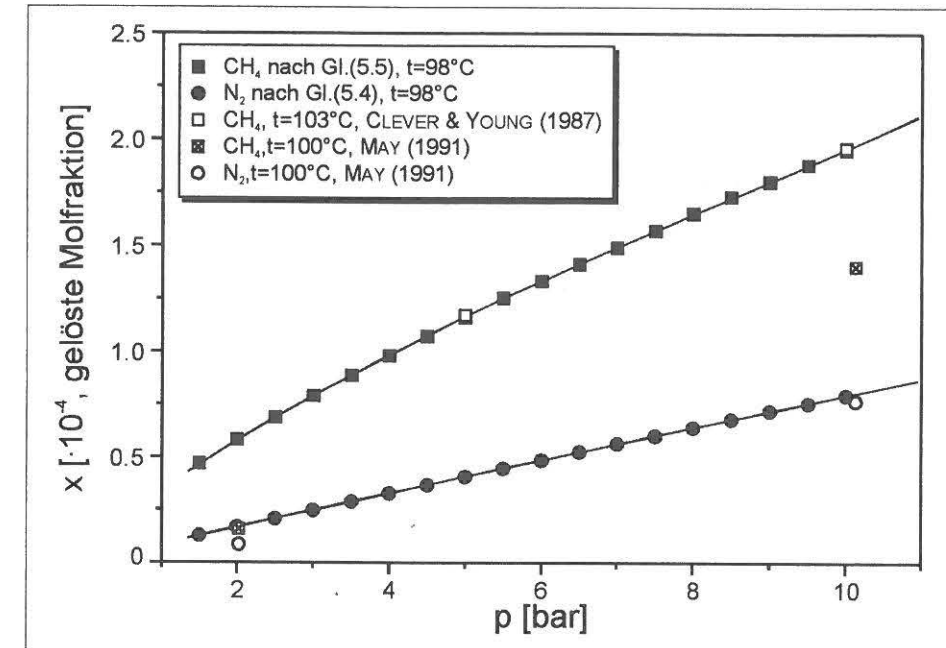


Abb. 5.10: Löslichkeit von CH₄ und N₂ bei t = 98°C in reinem Wasser als Funktion des Drucks. Für N₂ stimmen die berechneten Löslichkeiten mit den Literaturdaten gut überein, die CH₄-Löslichkeiten dagegen differieren.

5.2.2 Löslichkeit von Gasgemischen in Wasser

Befindet sich eine Flüssigkeit mit einer Mischung von mehreren Gasen im Gleichgewicht, stellt sich für jedes Gas ein Lösungsgleichgewicht entsprechend seinem Partialdruck ein. Dalton beschreibt eine Beziehung, die den Gesamtdruck eines Gasgemisches als Summe der Teildampfdrücke (Partialdrücke) betrachtet:

$$p_{Ges.} = p_{T,A} + p_{T,B} + \dots \quad (5.6)$$

p_{Ges} Gesamtdruck (bar)
 p_{T,A} Partialdruck des Gases A (bar)
 p_{T,B} Partialdruck des Gases B (bar)

Die Partialdrücke können nach dem Raoult'schen Gesetz berechnet werden:

$$p_T = p_{0,A} \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} \quad (5.7)$$

p_T Partialdruck (bar)
 p_{0,A} Druck des reinen Stoffes A (bar)
 n_A Stoffmenge des Stoffes A
 n_B Stoffmenge des Stoffes B

Bewegt man sich im Gültigkeitsbereich der Gesetze von Henry und Dalton, ist die Löslichkeit eines Gases L_i unabhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches (X_i = Molfraktion eines Gases in der koexistierenden Gasphase):

$$L_{Gemisch} = L_A \cdot X_A + L_B \cdot X_B + \dots \quad (5.8)$$

Dies wird durch die Untersuchungen von WILCOCK & BATTINO (1974) gestützt, die nachge-

wiesen haben, daß die experimentell bestimmte Löslichkeit eines Gasgemisches aus 49.5 Mol-% O₂ und 50.5 Mol-% N₂ (t = 25 °C, p = 1.013 bar) von dem aus den Löslichkeiten der reinen Gase berechneten Wert (Gl. (5.8)) um lediglich 3 % abweicht. Für eine größere Präzision bedarf es der experimentellen Bestimmung für den jeweils vorliegenden Fall. Bei relativ hohen Drücken und Gasgehalten ist diese Näherung so nicht mehr gegeben und der Fehler zwischen experimentell bestimmter und berechneter Löslichkeit wächst. Für das Gasgemisch Luft liegen z.B. eine Reihe von Daten vor, die bei BATTINO (1982) zusammengestellt sind. Demgegenüber stehen die Untersuchungen von HARTING et al. (1981) und MAY (1991): Danach nimmt bei CH₄-N₂-Gemischen die Löslichkeit der Unterschubkomponente im Vergleich zu den anteilig berechneten Werten der reinen Komponenten nach Gl. (5.8) zu. Die Löslichkeit der Überschubkomponente stimmt weitgehend mit dem Produkt aus der Löslichkeit der reinen Komponente und deren Molenbruch in der koexistierenden Gasphase überein. Diese Zunahme der Löslichkeit der Unterschubkomponente ist bei N₂ geringer (ca. 3 %) als bei CH₄ (bis ca. 10 %). Weiterhin wurden von MAY (1991) Daten von NAMIOT & BONDAREWA (1959) zur Löslichkeit von CH₄-CO₂-Gemischen ausgewertet. Ergebnis dieser Auswertung war eine für CO₂ als Unterschubkomponente bis zu 50 % höhere und für CH₄ als Überschubkomponente eine geringfügige geringere (<5 %) Löslichkeit gegenüber den nach Gl. (5.8) berechneten Werten.

Liegt eine Komponente in der Gasphase im großen Überschuß vor (wie z.B. in Neustadt-Glewe Kohlendioxid mit 94 Vol.-%), wird davon ausgegangen, daß die berechnete Löslichkeit eines Gemisches aus den für die reinen Gase anteilig ermittelten Löslichkeiten hinreichend genau ist.

5.2.3 Einfluß der Salinität auf die Gaslöslichkeit

Die Löslichkeit von Gasen in wäßrigen Salzlösungen (wie z. B. Formationswässern) wird im Vergleich zur Löslichkeit in reinem Wasser bei gleichen p-T-Bedingungen durch die Anwesenheit der Elektrolyte herabgesetzt. In solchen Lösungen verringert sich durch die Bildung von Hydrathüllen um die gelösten Ionen das für den Lösungsprozeß zur Verfügung stehende Wasser, so daß effektiv weniger „Platz“ für Gasmoleküle und Gasatome vorhanden ist. Nach der bereits vor über 100 Jahren festgestellten *Sechenov*-Beziehung ist der Logarithmus der Löslichkeit bei konstanter Temperatur eine lineare Funktion der Salzkonzentration. Die Gültigkeit dieses sog. „Aussalzeffekts“ ist für eine Reihe gasförmiger und nichtelektrolytischer Solvate in wäßrigen Salzlösungen nachgewiesen worden, auch bei extrem hohen Salzkonzentrationen (SHOOR et al., 1969; WEISS & PRICE, 1989 und Verweise darin). Der Aussalzeffekt kann nach *Sechenov* mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\lg[S_0^i(T)/S^i(T)] = C \cdot K^i(T) \quad (5.9)$$

Dabei sind C die Salzkonzentration in der Lösung, S₀ⁱ(T) die Löslichkeit eines Nichtelektrolyten i in reinem Wasser bei der Temperatur T, Sⁱ(T) die Löslichkeit des Nichtelektrolyten in der Salzlösung bei der Temperatur T und Kⁱ(T) der empirische Salzkoeffizient bei der Temperatur T. Sind der empirische Salzkoeffizient, die Löslichkeit in reinem Wasser und die Salzkonzentration bekannt, kann somit die Löslichkeit des Gases in der Salzlösung berechnet werden nach:

$$S^i(T) = \frac{S_0^i(T)}{10^{CK^i(T)}} \quad (5.10)$$

Die Löslichkeit verschiedener Gase verringert sich nach O'SULLIVAN et al. (1966) mit zunehmender Salzkonzentration in relativ gleichem Maße (unabhängig von den Eigenschaftsunterschieden der Gasmoleküle bzw. -atome). Auch bei verschiedenen Drücken und Temperaturen ist die prozentuale Abnahme der Gaslöslichkeit bei Salinitäts-erhöhung ähnlich. Verschiedene experimentelle Arbeiten haben die Abnahme der Gaslöslichkeit durch die Salzkonzentration bestimmt. ZIMMER (1993) stellte z. B. für das Fluid der KTB-VB (60 g/l Gesamtlösungsinhalt „TDS“) eine Minderung der Gaslöslichkeit im Vergleich zu reinem Wasser auf etwa 64 % fest. Für das Tote Meer (315 g/l TDS, BENTOR, 1961) wurde eine Reduzierung der Löslichkeit verschiedener atmosphärischer Gase gegenüber Wasser auf 15-25 % bestimmt (WEISS & PRICE, 1989). HARTING et al. (1981) fanden folgende Abhängigkeit in Auswertung ihrer experimentellen Ergebnisse zur Löslichkeit von N₂ und CH₄ in NaCl-Lösungen (L_{rel.} = relative Löslichkeit in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Lösung, c = Molalität NaCl):

$$L_{rel.} = 100 \cdot e^{(-0.315c + 0.01452c^2)} \quad (5.11)$$

Kleine oder mehrfach geladene Ionen bewirken eine größere Löslichkeitserniedrigung als große oder einfach geladene Ionen. Für CaCl₂-Lösungen bzw. Mischungen von NaCl und CaCl₂ wurde von HARTING et al. (1981) ein Faktor von 1.8 ermittelt, mit dem die CaCl₂-Molalität zu multiplizieren ist, um die äquivalente NaCl-Konzentration zu erhalten, die die gleiche Löslichkeitserniedrigung hervorruft. Für Schichtwässer, deren Mineralisation sich vorwiegend aus NaCl und CaCl₂ zusammensetzt, wird vorgeschlagen, die Salze einwertiger Kationen wie NaCl und die Salze zweiwertiger Kationen wie CaCl₂ zu behandeln. Auf diese Weise erhält man die Konzentration c_{aq} einer „NaCl-Lösung“, die eine gleiche Löslichkeitserniedrigung hervorruft wie das vorliegende Schichtwasser (HARTING et al., 1981).

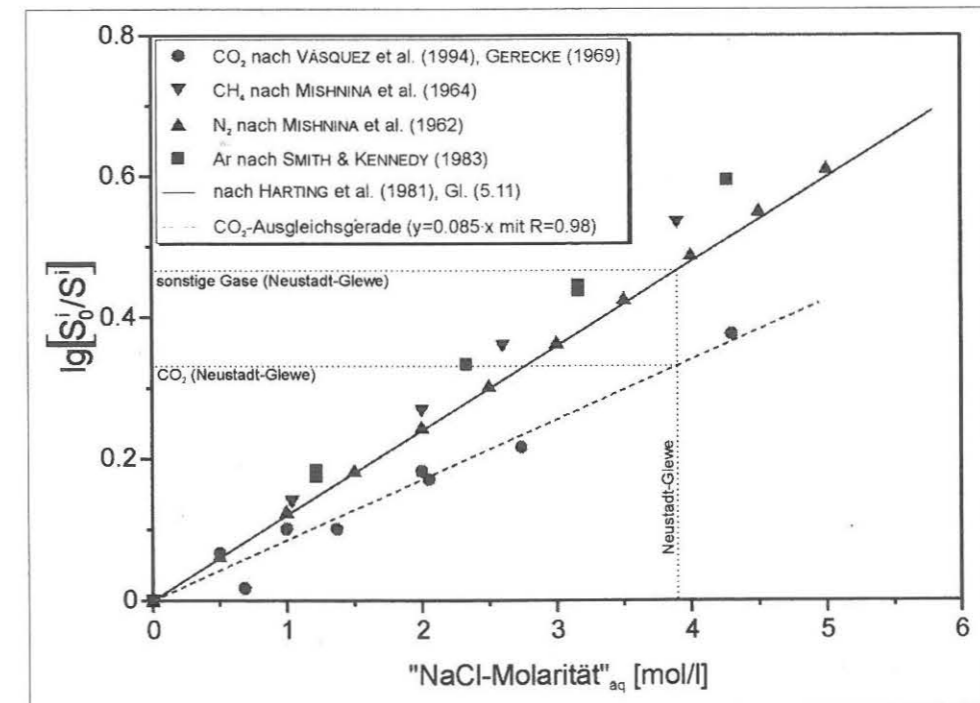


Abb. 5.11: Löslichkeitserniedrigung von CH₄, N₂, CO₂ und Ar bei t = 30 °C und Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der „NaCl-Molarität“_{aq}. Die Darstellung ermöglicht eine Auswertung nach Gl. (5.9). Die Steigung der Geraden entspricht dem empirischen Salzkoeffizienten. Für CO₂ ist K = 0.085, für die anderen Gase ist die Berechnung der relativen Löslichkeit in salzhaltigen Wässern nach Gl. (5.11) direkt möglich.

Inwieweit die für praktische Anwendungen einfach zu handhabende Gl. (5.11) Gültigkeit hat, soll anhand eines Vergleichs mit Literaturdaten gezeigt werden. In Abb. 5.11 sind

$\lg[S_0^i(T)/S^i(T)]$ -Daten für verschiedene Gase ($t = 30\text{ °C}$ und Atmosphärendruck) bei unterschiedlicher Salinität aufgetragen. Aus der Abbildung geht hervor, daß die reduzierte Löslichkeit nach Gl. (5.11) mit den Literaturdaten für die Gase Ar, N₂ und CH₄ gut übereinstimmt. Bei CO₂ gibt es dagegen große Abweichungen. Die Steigung der in Abb. 5.11 dargestellten Ausgleichsgeraden von 0.085 stellt nach Gl. (5.9) den empirischen Salzkoeffizienten dar. Somit gilt für CO₂ bei $t = 30\text{ °C}$ (Salzkonzentration der Lösung C geht in mol/l ein):

$$S^{\text{CO}_2}(T) = \frac{S_0^{\text{CO}_2}(T)}{10^{C \cdot 0.085}} \quad (5.12)$$

Die durch den Salzgehalt des Thermalwassers der Anlage in Neustadt-Glewe hervorgerufene relative Löslichkeitserniedrigung kann für Stickstoff und Methan nach Gl. (5.11) ermittelt werden. Sie beträgt in Bezug auf reines Wasser 35 % („NaCl-Molalität“_{aq} = 4.18 mol/kg). Zur Berechnung der Löslichkeitsreduzierung für Kohlendioxid wurde Gl. (5.12) genutzt. Danach beträgt die Löslichkeit von CO₂ in diesem Thermalwasser nur 47 % derjenigen in reinem Wasser („NaCl-Molarität“_{aq} = 3.9 mol/l). Dies gilt auch für höhere Temperaturen, da sich der Salzkoeffizient mit steigender Temperatur wenig ändert (GERECKE, 1969).

5.2.4 Bestimmung von Gasentlösungsdrücken und maximalen Gaslöslichkeiten

Das Thermalwasser von Neustadt-Glewe enthält 10 Vol.-% Gas_{gesamt} im Wasser, das wiederum aus durchschnittlich 94 Vol.-% CO₂, 3 Vol.-% N₂ und 3 Vol.-% CH₄ zusammengesetzt ist. Mit diesen Daten als Grundlage wird im folgenden anhand verschiedener Literaturdaten exemplarisch für die in Neustadt-Glewe herrschenden Gegebenheiten der Druck berechnet, bei dem alle Gase in Lösung bleiben.

Zunächst wurden die maximalen Löslichkeiten der reinen Gaskomponenten bei 98 °C (Fördersondenkopftemperatur) im zu erwartenden Druckbereich bis 10 bar ermittelt. Ausgehend von diesen Werten ist dann die Löslichkeit des Gasmischtes anteilig nach Gl. (5.8) berechnet worden. Die Berechnung der maximal löslichen Molfraktionen der reinen Komponenten Stickstoff und Methan resultieren aus den Gl. (5.4) und (5.5). Für CO₂ wurden sowohl die Daten von CARROLL et al. (1991, $t = 100\text{ °C}$, s. auch Gl. (5.2)) als auch die Daten von RUMPF et al. (1994), die sich auf eine 4 molale NaCl-Lösung bei 80 und 120 °C beziehen, verwendet. Um die Daten von RUMPF et al. (1994) für das Beispiel Neustadt-Glewe anwenden zu können wurden diese in Abb. 5.12 als Funktion des Drucks aufgetragen. Die Löslichkeiten für reines CO₂ im Thermalwasser von Neustadt-Glewe für Drücke bis 10 bar basieren auf den so ermittelten Regressionskurven und -gleichungen:

$$y = (-1.02 + 7.60 \cdot x - 0.44 \cdot x^2 - 1.63 \cdot 10^{-2} \cdot x^3) \cdot 10^{-2} \quad \text{für } t = 80\text{ °C} \quad (5.13)$$

$$y = (-8.53 + 51.1 \cdot x - 1.12 \cdot x^2 - 5.98 \cdot 10^{-3} \cdot x^3) \cdot 10^{-3} \quad \text{für } t = 100\text{ °C} \quad (5.14)$$

$x = P$ in MPa,

$y = \text{CO}_2$ -Löslichkeit in mol/kg

Parallel dazu wurden die Daten von CARROLL et al. (1991) für reines Wasser und $t = 100\text{ °C}$ mit dem bereits ermittelten Faktor 0.47 multipliziert, um die Löslichkeitserniedrigung durch den Salzgehalt zu berücksichtigen. Zur Berechnung der Löslichkeiten von N₂ und CH₄ sind die Ergebnisse aus den Gl. (5.4) und (5.5) ($t = 98\text{ °C}$) mit dem Faktor 0.35 (L_{rel}) multipliziert worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.2 zusammengestellt.

Aus den so ermittelten Löslichkeiten der reinen Gase wurde anschließend die Löslichkeit des in Neustadt-Glewe vorliegenden Gasmischtes anteilig berechnet und aufsummiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.13 dargestellt und beruhen auf Tab. 5.2. Die Werte für 100 °C (CARROLL et al., 1991) liegen erwartungsgemäß zwischen den Daten für 80 und 120 °C.

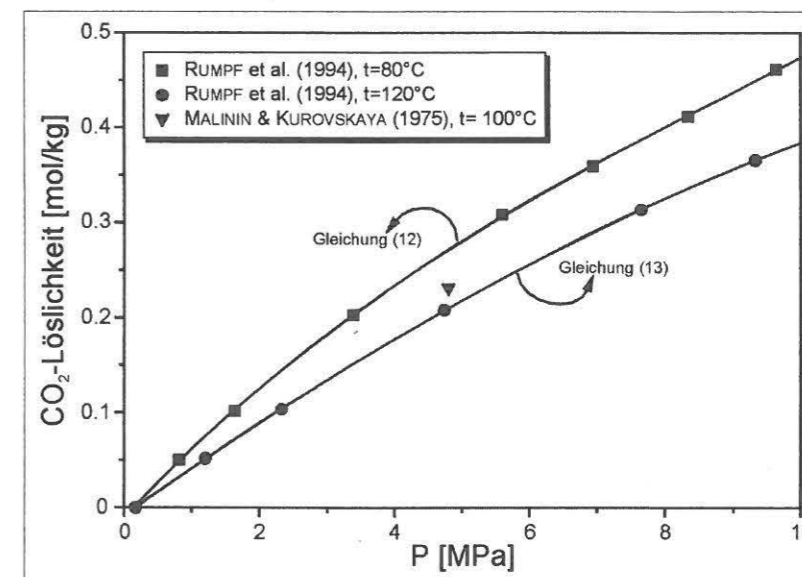


Abb. 5.12: CO₂-Löslichkeit nach RUMPF et al. (1994) in einer 4 molalen NaCl-Lösung. Die eingezeichneten Regressionskurven besitzen jeweils einen Regressionskoeffizienten von $R=0.99$. Zum Vergleich ist die Löslichkeit bei 100 °C und einem Druck von 5.8 MPa nach MALININ & KUROVSKAYA (1975) angegeben.

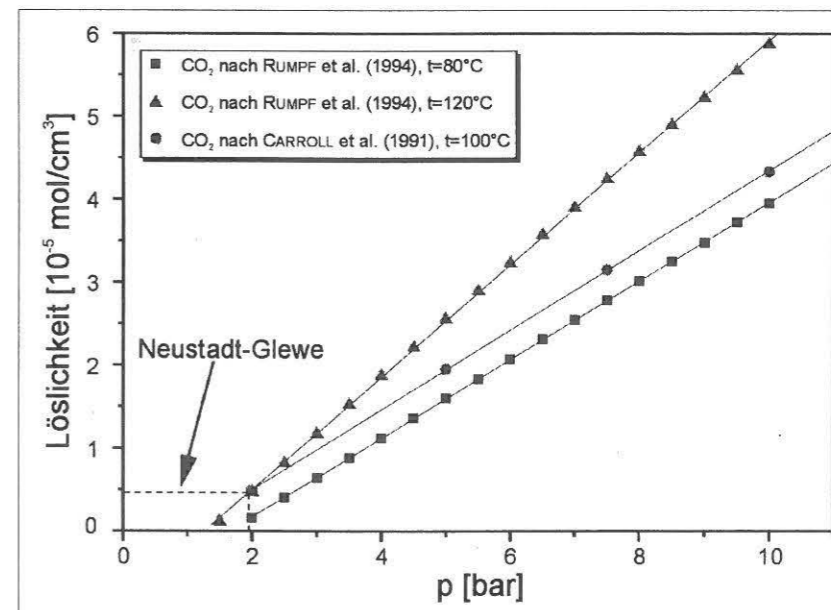


Abb. 5.13: Berechnete Löslichkeiten eines Gasmischtes mit einer Neustadt-Glewe entsprechenden Zusammensetzung als Funktion des Drucks. Bei den verschiedenen Datensätzen wurden N₂ und CH₄ jeweils nach den Gl. (5.4) und (5.5) berechnet, während die Werte für CO₂ verschiedenen Literaturquellen entstammen.

| p | x CH ₄ (t=98°C) | x N ₂ (t=98°C) | x CO ₂ (t=120°C) | x CO ₂ (t=80°C) | x CO ₂ (t=100°C) |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|--|
| (bar) | Gl.(5.5), L _{rel.} =35% | Gl.(5.4), L _{rel.} =35% | berechnet nach RUMPF et al. (1994) | | CARROLL et al. (1991), L _{rel.} =47% |
| 1.5 | 1.64·10 ⁻⁵ | 4.42·10 ⁻⁶ | - | 2.07·10 ⁻⁵ | |
| 2 | 2.03·10 ⁻⁵ | 5.85·10 ⁻⁶ | 2.94·10 ⁻⁵ | 8.77·10 ⁻⁵ | 9.17·10 ⁻⁵ |
| 2.5 | 2.41·10 ⁻⁵ | 7.26·10 ⁻⁶ | 7.49·10 ⁻⁵ | 1.54·10 ⁻⁴ | |
| 3 | 2.76·10 ⁻⁵ | 8.66·10 ⁻⁶ | 1.20·10 ⁻⁴ | 2.21·10 ⁻⁴ | |
| 3.5 | 3.10·10 ⁻⁵ | 1.01·10 ⁻⁵ | 1.66·10 ⁻⁴ | 2.87·10 ⁻⁴ | |
| 4 | 3.43·10 ⁻⁵ | 1.14·10 ⁻⁵ | 2.11·10 ⁻⁴ | 3.52·10 ⁻⁴ | |
| 4.5 | 3.75·10 ⁻⁵ | 1.28·10 ⁻⁵ | 2.56·10 ⁻⁴ | 4.17·10 ⁻⁴ | |
| 5 | 4.06·10 ⁻⁵ | 1.42·10 ⁻⁵ | 3.01·10 ⁻⁴ | 4.82·10 ⁻⁴ | 3.68·10 ⁻⁴ |
| 5.5 | 4.36·10 ⁻⁵ | 1.56·10 ⁻⁵ | 3.46·10 ⁻⁴ | 5.46·10 ⁻⁴ | |
| 6 | 4.65·10 ⁻⁵ | 1.69·10 ⁻⁵ | 3.91·10 ⁻⁴ | 6.10·10 ⁻⁴ | |
| 6.5 | 4.94·10 ⁻⁵ | 1.83·10 ⁻⁵ | 4.35·10 ⁻⁴ | 6.74·10 ⁻⁴ | |
| 7 | 5.23·10 ⁻⁵ | 1.97·10 ⁻⁵ | 4.80·10 ⁻⁴ | 7.37·10 ⁻⁴ | |
| 7.5 | 5.50·10 ⁻⁵ | 2.10·10 ⁻⁵ | 5.24·10 ⁻⁴ | 8.00·10 ⁻⁴ | 5.95·10 ⁻⁴ |
| 8 | 5.78·10 ⁻⁵ | 2.24·10 ⁻⁵ | 5.69·10 ⁻⁴ | 8.63·10 ⁻⁴ | |
| 8.5 | 6.05·10 ⁻⁵ | 2.37·10 ⁻⁵ | 6.13·10 ⁻⁴ | 9.25·10 ⁻⁴ | |
| 9 | 6.31·10 ⁻⁵ | 2.51·10 ⁻⁵ | 6.57·10 ⁻⁴ | 9.87·10 ⁻⁴ | |
| 9.5 | 6.58·10 ⁻⁵ | 2.64·10 ⁻⁵ | 7.01·10 ⁻⁴ | 1.05·10 ⁻³ | |
| 10 | 6.84·10 ⁻⁵ | 2.77·10 ⁻⁵ | 7.45·10 ⁻⁴ | 1.11·10 ⁻³ | 8.18·10 ⁻⁴ |

Tab. 5.2: Löslichkeiten der reinen Gase CH₄, N₂ und CO₂ in einem Thermalwasser, das der Zusammensetzung von Neustadt-Glewe entspricht. Die Werte für CH₄ und N₂ wurden mit den Gl. (5.4) und (5.5) unter Berücksichtigung der Löslichkeitserniedrigung durch den Salzgehalt (35%) ermittelt. Die Daten von RUMPF et al. (1994) beruhen auf den in Abb. 5.12 dargestellten Kurven; die Originaldaten sind bereits für eine 4 molale NaCl-Lösung bestimmt worden. Bei den Daten für reines Wasser von CARROLL et al. (1991) wurde eine Löslichkeitserniedrigung für CO₂ von 47% berücksichtigt.

Im Thermalwasser von Neustadt-Glewe sind $4.5 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ Gas vorhanden. Aus der Kombination der Gasanalytik mit experimentell bestimmten Gaslöslichkeitsdaten aus der Literatur kann für die geothermische Anlage Neustadt-Glewe schließlich ein Mindestdruck von etwa 2 bar abgeleitet werden, der notwendig ist, um die Gase im Thermalwasserkreislauf in Lösung zu halten. In Abhängigkeit vom Volumenstrom und von Strömungsvorgängen werden an einzelnen Anlagenabschnitten des Thermalwasserkreislaufes die berechneten absoluten Drücke jedoch unterschritten (RINKE, 1999). Dies belegen Erfahrungswerte der Anlage Neustadt-Glewe. Im Thermalwasserkreislauf der Anlage ist ein Ausgleichsbehälter installiert (Abb. 1.2, Ziffer 8), der die Überwachung von Entgasungserscheinungen anhand der Periodizität der Wiederbefüllung des Behälters mit Thermalwasser („Abblasen von Gas“) ermöglicht. Bei einem Anlagendruck von 2.5 bar geschah das vollautomatische Abblasen dieses Behälters in einem Zyklus von etwa 3 Tagen. Nach Erhöhung des Anlagendrucks auf 4.5 bar verlängerten sich diese Zyklen auf durchschnittlich 3 Wochen. Eine Analyse des dort sich ansammelnden Gasgemisches ergab durchschnittliche Konzentrationen von 51 Vol.-% N₂, 27 Vol.-% CH₄ und 21 Vol.-% CO₂. Diese Werte zeigen, daß sich vorwiegend die schwerer löslichen Komponenten N₂ und CH₄ in diesem Behälter ansammeln und das am leichtesten lösliche und mit über 90 Vol.-% in der Gasphase des Thermalwassers dominierende CO₂ im Verhältnis zu den anderen Komponenten deutlich geringer konzentriert ist. Der relativ große Anteil an N₂ in diesen Proben kann zusätzlich auf die N₂-Beaufschlagung der Anlage zurückgeführt werden. Da die Abschätzung unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens und ohne Berücksichtigung strömungstechnischer Einflüsse erfolgte, ist anlagenspezifisch zu klären, inwieweit der Druck, bei dem die Anlage gefahren wird, diesen berechneten Wert noch überschreiten muß.

Umgekehrt bedeutet dieses Resultat, daß die Neustadt-Glewe-Sole bei einem im Aquifer herrschenden Druck von 240 bar stark an Gas untersättigt ist und mehr Gas aufnehmen könnte. Daher können die Ergebnisse der Gasanalytik als repräsentativ für diesen Aquifer angesehen werden.

Um dies auch für die Thermalwässer der Bohrungen Neubrandenburg und Waren zu überprüfen, wurde für die Gegebenheiten in Neubrandenburg die nachfolgenden Überlegungen aufgestellt. Im Thermalwasser von Waren ist das Gas-Wasser-Verhältnis bei höherem Aquiferdruck gegenüber der Neubrandenburg-Sole ähnlich niedrig und der Anteil der im Vergleich zu N₂ besser löslichen Komponente CO₂ ist höher. Daher ist eine Betrachtung der maximalen Gaslöslichkeit nur für Neubrandenburg folgenden Parametern ausreichend: 128.7 bar hydrostatischer Druck im Aquifer (mündl. Mittl. U. BECKER, GEOTHERMIE NEUBRANDENBURG GMBH) bei einer Temperatur von 54 °C sowie durchschnittlich 42 Vol.-% N₂ und 57 Vol.-% CO₂ in der Gasphase (Tab. 5.8).

Die maximale Löslichkeit der Komponente N₂ für reines Wasser wurde mit der Gl. (5.4) berechnet. Der Salzgehalt der Sole in Neubrandenburg reduziert nach Gl. (5.11) die Löslichkeit von N₂ auf 50 % (bei „NaCl-Molalität“_{aq}=2.46 mol/kg). Bei einem N₂-Anteil von 42 Vol.-% in der Gasphase ergibt dies eine „Teillöslichkeit“ für N₂ im Gasgemisch von $1.04 \cdot 10^{-5}$ mol/ml Sole. Unter der (vereinfachten) Annahme von idealem Gasverhalten entspricht dieser Wert einer Löslichkeit von 0.23 cm³/ml.

Zur Berechnung der CO₂-Löslichkeit können die bisher angewandten Gl. (5.2) und (5.3) nicht herangezogen werden, da sie nur bis zu einem Druck von 10 bar gültig sind. Daher wurden die Daten von ZEL'VENSKII (1937), WIEBE & GADDY (1939) und SHAGIAKHMETOV & TARZIMANOV (1981) für die Ermittlung der Löslichkeit von CO₂ bei Drücken bis 600 bar und einer Temperatur von 50 °C verwendet. In Abb. 5.14a sind die Literaturdaten grafisch dargestellt. Mit Hilfe einer teillogarithmischen Darstellung war es möglich, eine Regressionskurve 3. Ordnung und die dazugehörige Regressionsgleichung zu ermitteln (Abb. 5.14b). Bei 50 °C und 128.7 bar sind demnach 26.9 cm³ CO₂ pro ml Wasser löslich. Nach Gl. (5.12) verringert sich die Löslichkeit von CO₂ für das salzhaltige Tiefenwasser aus Neubrandenburg durch dessen Salinität auf 63 % („NaCl-Molarität“_{aq}=2.35 mol/l). Bei einem CO₂-Anteil in der Gasphase von 57 Vol.-% sind demnach 9.7 cm³ CO₂ pro ml Sole maximal löslich. Unter Einbezug der CO₂-„Teillöslichkeit“ sind etwa 10 cm³ Gasgemisch pro ml Salzwasser vom Typ Neubrandenburg löslich. Danach sind die Solen aus Neubrandenburg und Waren ebenfalls an Gas stark untersättigt und auch hier können die gemessenen Gasverhältnisse im Wasser als repräsentativ für den Speicher angesehen werden.

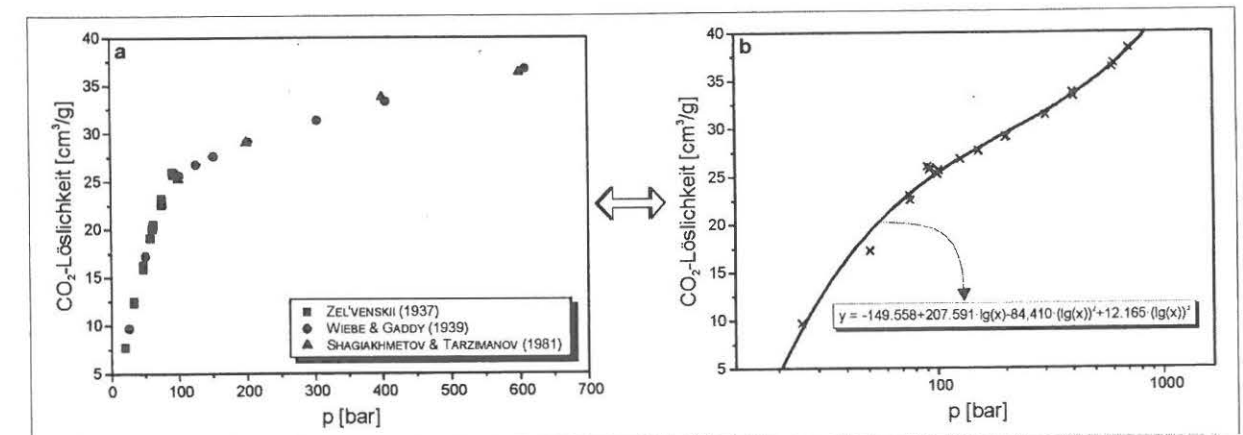


Abb. 5.14: Löslichkeit von CO₂ in Abhängigkeit von p bei 50 °C. Das rechte Diagramm ist das teillogarithmische Gegenstück zur linken Grafik, der Regressionskoeffizient für die Kurve im rechten Diagramm beträgt R=0.99.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß alle untersuchten norddeutschen sedimentären Tiefenwässer eine ähnliche Genese durchlaufen haben. Die wichtigsten Erkenntnisse zur Herkunft und Entwicklung der Solen sind nachfolgend zusammengefaßt. Dabei wurden die Resultate zur Herkunft des CO₂ und der leichten Kohlenwasserstoffe des Thermalwassers aus Neustadt-Glewe einbezogen:

- ⇒ Es handelt sich um nahezu reine Na-Cl-Wässer mit TDS-Gehalten bis zu 224 g/l, die nach Berechnung scheinbarer He-Akkumulationsalter vor etwa 20 bis 50 Millionen Jahren in die Aquifere gelangten.
- ⇒ Anhand der δD - $\delta^{18}O$ -Verhältnisse kann nicht definitiv zwischen meteorischem Wasser und Meerwasser als Vorläufer der Solen unterschieden werden, die meteorische Komponente überwiegt jedoch sehr stark. Nach den δD - $\delta^{18}O$ -Verhältnissen haben die Wässer zu einer Zeit deutlich wärmeren Klimas zuletzt mit der Atmosphäre Kontakt gehabt.
- ⇒ Die Br-Cl-Verhältnisse und die Borisotopensignaturen deuten auf die Auflösung norddeutscher Salzvorkommen als Ursache der hohen Salinität hin.
- ⇒ Veränderungen der Zusammensetzung und der Isotopie der gelösten Feststoffe durch Reaktionen mit dem Aquifer- und Nebengestein (z.B. tonhaltige Gesteine) sowie durch sulfatreduzierende Bakterien haben nachträglich stattgefunden.
- ⇒ Die Eignung der chemischen Geothermometer Na-Li, Mg-Li und K-Na für die Berechnung der Aquifertemperatur in einem sedimentären Becken wurde nachgewiesen.
- ⇒ Die N₂-He-Ar-Verhältnisse zeigen den krustalen Charakter der Fluide an, was durch die Edelgasisotopensignaturen unterstützt wird. Eine Mantelkomponente ist nicht erkennbar.
- ⇒ Die leichten Kohlenwasserstoffe CH₄, C₂H₆ und C₃H₈ sind thermogen, die Reife des gasgenerierenden marinen organischen Materials beträgt etwa 1.2 % Vitrinitreflektion. Die Herkunft aus C_{org}-reichen Sedimenten des Zechsteins ist denkbar, organisches Material des wesentlich tiefer liegenden Karbons spielt keine Rolle.

Bei der Entstehung der Schichtwässer kann der Halokinese eine bedeutende Rolle zukommen. Durch die Bildung von Salzdiapiren und -kissen, die im Norddeutschen Becken zahlreich vorhanden sind, werden Wegsamkeiten geschaffen, die dem Wasser das Versickern und die anschließende Laugung der Evaporite sowie das Eindringen in die entsprechende Speicherformation ermöglichen. Dies kann auch über Distanzen von mehreren Kilometern erfolgen: Nach HANOR (1987a) sind an Salzvorkommen in relativ großen Maßstab vertikale Fluidbewegungen zu beobachten und der Einfluß von Evaporiten auf die Salinitäten von Wässern ist in Entfernungen von über 10 km (horizontal) feststellbar (BRAY & HANOR, 1990).

Neben den Erkenntnissen zur Herkunft der Solen konnten die nachfolgenden Punkte, die im Rahmen der Exploration geothermischer Energie und beim Betrieb geothermischer Anlagen von Bedeutung sind, herausgearbeitet werden:

- ⇒ Der Methananteil in der Gasphase der Wässer nimmt bei Vorhandensein C_{org}-reicher Sedimente in N-Deutschland mit der Tiefe zu. In Wässern aus größerer Tiefe, die durch ihre höhere Temperatur

wirtschaftlicher sind, sind höhere Kohlenwasserstoffgehalte zu erwarten, wodurch die Wahrscheinlichkeit des Auftretens brennbarer Gase wächst.

- ⇒ Die Langzeitbeobachtungen deuten auf eine relativ große räumliche Homogenität der Speicher hin. Dadurch scheint der Betrieb der Anlagen durch Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Solen kaum gefährdet.
- ⇒ Die während einer „on-line“-Meßkampagne festgestellten kleinen periodischen Variationen deuten auf eine Korrelation mit den Erdzeiten hin, wobei andere Ursachen wie z.B. Luftdruck, Variation der Anlagenparameter oder analytisch-technische Fehlerquellen ausgeschlossen werden können.
- ⇒ Die Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der hydrodynamischen Vorerkundung sowohl eine genaue Gasanalytik als auch die Betrachtung der Nebengesteine eines Aquifers fester Bestandteil des Untersuchungsprogramms sein sollten.

Die Ergebnisse einer genauen Gasanalytik sind unerlässlich für die Auslegung und den Betrieb einer Anlage sowie zum Abschätzen des Entgasungsrisikos und des Auftretens brennbarer Gase (SEIBT et al., 1999; RINKE, 1999). Wird die geothermische Anlage in Neustadt-Glewe (Sole mit den höchsten Gehalten an brennbaren Gasen) mit einem Anlagendruck von 4 bar betrieben, treten bis zur Reinjektionssonde nahezu keine Entgasungen auf. Um diese wichtigen Parameter abschätzen und den reibungslosen Betrieb einer Anlage gewährleisten zu können, ist eine genaue Gasanalytik in regelmäßigen Abständen empfehlenswert.

7 Literaturverzeichnis

- ALTHAUS, T. (1999): Zur Geochemie der Edelgase ultramafischer Mantelxenolithe und Alkalibasalte der Persani-Berge, Transsilvanien, Rumänien.- Dissertation, Universität Potsdam, 129 S., siehe auch: *Scientific Technical Report, STR00/07*, Potsdam.
- ANDREWS, J.N. & WILSON, G.B. (1987): The composition of dissolved gases in deep groundwaters and groundwater degassing.- In: FRITZ, P. & FRAPE, S.K. (Hrsg.): Saline water and gases in crystalline rocks.- *Geological Association of Canada Special Paper*, 33, 245-252.
- ANDREWS, J.N. (1983): Dissolved radioelements and inert gases in geothermal investigations.- *Geothermics*, 12 (2/3), 67-82.
- ARNÓRSSON, S., GUNNLAUGSSON, E. & SVAVARSSON, H. (1983): The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 567-577.
- BACH, W. & ERZINGER, J. (1995): Volatile components in basalts and basaltic glasses from the EPR at 9°30'N.- *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 142, 23-29.
- BACH, W., NAUMANN, D. & ERZINGER, J. (1999): A helium, argon, and nitrogen record of the upper continental crust (KTB drill holes, Oberpfalz, Germany): Implications for crustal degassing.- *Chem. Geol.*, 160 (1-2), 81-101.
- BALLENTINE, C.J. & O'NIONS, R.K. (1994): The use of natural He, Ne and Ar isotopes to study hydrocarbon-related fluid provenance, migration and mass balance in sedimentary basins.- In: PARNELL, J. (Hrsg.): Geofluids: Origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins. London (Alden Press).- *Geological Society Special Publication*, 78, 347-361.
- BALZERS (1993): Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik.- Werksbroschüre Balzers AG, Balzers Liechtenstein, 33 S.
- BARTH, S. (1993): Boron isotope variations in nature: a synthesis.- *Geol. Rundsch.*, 82, 640-651.
- BATTINO, R. (1982): Nitrogen and air.- *Solubility Data Series*, Vol. 10, 570 S.
- BAYER, R., SCHLOSSER, P., BÖNISCH, G., RUPP, H., ZAUCKER, F. & ZIMMEK, G. (1989): Performance and blank components of a mass spectrometric system for routine measurement of Helium isotopes and Tritium by the ³He ingrowth method.- *Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse*, 5. Abh., Otto Haxel 1. Juli 1989, Springer-Verlag.
- BEECK, H., HORN, H., MENZEL, H., LINKE, G., ZARTH, M. & RÖHLING, H.G. (1996): Ergebnisse der Geothermie-Erkundungsbohrung Hamburg-Allermöhe.- 5. Geothermische Fachtagung, Tagungsband, 12.-15. Mai 1998, Straubing, 256-267.
- BENDER, F. (1984): Angewandte Geowissenschaften, Band III - Geologie der Kohlenwasserstoffe, Hydrogeologie, Ingenieurgeologie, Angewandte Geowissenschaften in Raumplanung und Umweltschutz.- Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 674 S.
- BENTOR, Y.K. (1961): Some geochemical aspects of the Dead Sea and the question of its age.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25, 239-260.

- BERELSON, W.M., HAMMOND, D.E. & EATON, A.D. (1987): A technique for the rapid extraction of radon-222 from water samples and a case study.- In: GRAVES, B. (Hrsg.): Radon, radium, and other radioactivity in ground water.- Chelsea, MI, United States (Lewis Publ.), 271-281.
- BERNER, U. & FABER, E. (1996): Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis.- *Org. Geochem.*, 24 10/11, 947-955.
- BERNER, U. & FABER, E. (1997): Carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter.- *Geol. Jb.*, D 103, 129-145.
- BGR (1998): Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen.- *Rohstoffwirtschaftliche Länderstudien XVII*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 400 S.
- BOIGK, H. (1981): Erdöl und Erdölgas in der Bundesrepublik Deutschland.- Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 330 S.
- BRAY, R.B. & HANOR, J.S. (1990): Spatial variations in subsurface pore fluid properties in a portion of southeast Louisiana: Implications for regional fluid flow and solute transport.- *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 40, 53-64.
- BURKE, W.H., DENISON, R.E., HETHERINGTON, E.A., KOEPNICK, R.B., NELSON, H.F. & OTTO, J.B. (1982): Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time.- *Geology*, 10, 516-519.
- BURTELL, S.G. & JONES, V.T. III (1996): Benzene content of subsurface brines can indicate proximity of oil, gas.- *Oil & Gas Journal*, 94 (23), 59-64.
- CARLÉ, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa.- Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 643 S.
- CAROTHERS, W.W. & KHARAKA, Y.K. (1978): Aliphatic acid anions in oil-field waters; implications for origin of natural gas.- *AAPG Bulletin*, 62 (12), 2441-2453.
- CARPENTER, A.B. (1978): Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins.- *Oklah. Geol. Surv. Circl.*, 79, 60-77.
- CARROLL, J.J., SLUPSKY, J.D. & MATHER, A.E. (1991): The solubility of carbon dioxide in water at low pressure.- *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20 (6), 1201-1209.
- CASE, L.C. (1945): Exceptional Silurian brine near Bay Vity, Michigan.- *AAPG Bulletin*, 29, 567-570.
- CASTRO, M.C., JAMBON, A., MARSILY, G. DE & SCHLOSSER, P. (1998): Noble gases as tracers of water circulation in the Paris Basin – 1. Measurements and discussion of their origin and mechanism of vertical transport in the basin.- *Water Resources Research*, 34 (10), 2443-2466.
- CHAUDHURI, S. & CLAUER, N. (1993): Strontium isotopic compositions and potassium and rubidium contents of formation waters in sedimentary basins: Clues to the origin of the solutes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 429-437.
- CLAYTON, R.N., FRIEDMAN, I., GRAF, D.L., MAYEDA, T.K., MEENTS, W.F. & SHIMP, N.F. (1966): The origin of saline formation waters – 1. Isotopic composition.- *J. of Geophys. Res.*, 71 (16), 3869-3882.
- CLEVER, H.L. & YOUNG, C.L. (1987): Methane.- *Solubility Data Series*, Vol. 27/28, 783 S.
- COLLINS, A.G. (1975): Geochemistry of oilfield waters.- *Developments in Petroleum Science*, 1, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 496 S.
- CONNOR, C.B., STOIBER, R.E., MALINCONICO, L.L. (1988): Variation in sulfur dioxide emissions related to Earth tides, Halemaumau Crater, Kilauea Volcano, Hawaii.- *J. of Geophys. Res.*, 93/B12, 14,867-14,871.
- COPLEN, T.B. & HANSHAW, B.B. (1973): Ultrafiltration by a compacted clay membrane - I. Oxygen und hydrogen isotopic fractionation.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2295-2310.
- CRAIG, H. (1953): The geochemistry of stable carbon isotopes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3, 53-92.
- CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters.- *Science*, 133, 1702-1703.
- CRIAUD, A. & FOUILLAC, C. (1989): Sulfide scaling in low enthalpy geothermal environments: a survey.- *Geothermics*, 18 (1/2), 73-81.
- DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation.- *Tellus*, 16, 436-468.
- DAVIS, S.N. (1964): The chemistry of saline waters by R.A. Krieger-Discussion.- *Ground Water*, 2/1, 51.
- DAVIS, J.R., FRIEDMAN, I. & GLEASON, J.D. (1986): Origin of the lithium-rich brine, Clayton Valley, Nevada.- *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1622, 131-138.
- DIENER, I., KATZUNG, G., KUEHN, P., OELSNER, C., GLAESER, S., HURTIG, E., SCHNEIDER, D., ZSCHERNIG, J., HELMERICH, K. & DORST, S. (1984): Geothermie-Atlas der Deutschen Demokratischen Republik.- ZGI Berlin, 38 S.
- DOWGIALLO, J. & TONGIORGI, E. (1972): The isotopic composition of oxygen and hydrogen in some brines from the Mesozoic in northwest Poland.- *Geothermics*, 1 (2), 67-69.
- DOWGIALLO, J. (1975): Geochemistry and origin of thermal waters in Poland.- *IAHS-AISH Publ. (GBR)*, 119, 69-77.
- DUMKE, I., FABER, E. & POGGENBURG, J. (1989): Determination of stable carbon und hydrogen isotopes of light hydrocarbons.- *Anal. Chem.*, 61/19, 2149-2154.
- DYPPVIK, H. (1983): Clay mineral transformations in Tertiary and Mesozoic sediments from North Sea.- *AAPG Bulletin*, 67 (1), 160-165.
- EICHMANN, R., PLATE, A., BEHRENS, W. & KROEPELIN, H. (1971): Das Isotopenverhältnis des Stickstoffs in einigen Erdgasen, Erdölgasen und Erdölen Nordwestdeutschlands.- *Erdöl Erdgas Kohle*, 24/1, 2-7.
- EMMERMANN, R. & LAUTERJUNG, J. (1990): Double x-ray analysis of cuttings and rock flour: a powerful tool for rapid and reliable determination of borehole lithostratigraphy.- *Scientific Drilling*, 1, 269-282.
- ERNST, W. (1969): Nachweis der Erdgezeiten in Bodengasen.- *Meteorol. Rundsch.*, 22/5, 140-142.
- ERZINGER, J. & KELLER, G. (1990): Technische Realisierung einer Meßeinrichtung zur on-line Bestimmung von Radon in Bohrspülgasen im KTB-Feldlabor.- Schlußbericht zum BMFT F&E-Projekt RG 86040, NLFb Hannover.
- ERZINGER, J., HANSMANN, J., KAMM, H. & HEINSCHILD, H.J. (1992): On-line determination of ^{222}Rn in drilling fluids of the KTB Hauptbohrung.- In: EMMERMANN, R., DIETRICH, H.G., LAUTERJUNG, J. & WÖHRL, T. (Hrsg.): KTB-Hauptbohrung – Results of the

- geoscientific investigation in the KTB field laboratory (0-6000 m).- *KTB-Report*, 92-2, C39-C45, Hannover.
- EVANS, G.V., OTLET, R.L., DOWNING, R.A., MONKHOUSE, R.A. & RAE, G. (1979): Some problems in the interpretation of isotope measurements in United Kingdom aquifers.- In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (Hrsg.): Proceedings of the International symposium on isotope hydrology 1978; Volumes 1 and 2.-, Vienna, Proceedings series - IAEA, STI/PUB/493, 679-708 (IAEA-SM-228/34).
- FABER, E. (1987): Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe.- *Erdöl Erdgas Kohle*, 103/5, 210-218.
- FAURE, G. (1986): Principles of isotope geology.- John Wiley & Sons, Inc., New York, 589 S.
- FIGGEMEIER, C. (1989): Gasanalytische Untersuchungen an metamorphen Gesteinen und gesteinsbildenden Mineralen.- Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung, 82 S.
- FIGGEMEIER, C., HANSMANN, J., HEINSCHILD, H.J. & KAMM, H. (1991): Tiefbohrung KTB-Oberpfalz HB, Ergebnisse der geowissenschaftlichen Bohrungsbearbeitung im KTB-Feldlabor - Teufenbereich von 0 bis 1720 m.- In: EMMERMANN, R., DIETRICH, H.G., LAUTERJUNG, J. & WÖHRL, T. (Hrsg.): Tiefbohrung KTB-Oberpfalz HB - Ergebnisse der geowissenschaftlichen Bohrungsarbeiten im KTB Feldlabor; Bericht 1 zur KTB-Hauptbohrung, Teufenbereich 0-1700 m.- *KTB-Report*, 91-3, C1-C41, Hannover.
- FOGG, P.G.T. & GERRARD, W. (1990): Solubility of gases in liquids.- John Wiley & Sons, Chichester-New York-Brisbane, 344 S.
- FONTES, J.C. & MATRAY, J.M. (1993): Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France; 1. Brines associated with Triassic salts.- *Chem. Geol.*, 109, 149-175.
- FOUILLAC, C. & MICHARD, G. (1981): Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs.- *Geothermics*, 10 (1), 55-70.
- FOURNIER, R.O. & POTTER, R.W. II: Magnesium correction of the Na-K-Ca chemical geothermometer.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, 43, 1543-1550.
- FOURNIER, R.O. & TRUESDELL, A.H. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1255-1275.
- FRANKE, D., HOFFMANN, N. & KAMPS, J. (1989): Alter und struktureller Bau des Grundgebirges im Nordteil der DDR.- *Z. angew. Geol.*, 35/10-11, 289-296.
- FREED, R.L. & PEACOR, D.R. (1989): Geopressured shale and sealing effect of smectite to illite transition.- *AAPG Bulletin*, 73 (10), 1223-1232.
- FRITZ, P. & FRAPE, S.K. (1982): Saline groundwaters in the Canadian Shield - a first overview.- *Chem. Geol.*, 36, 179-190.
- FRITZ, P., LODEMANN, M., WEISE, S., WOLF, M., BEHR, H.J., HANSEN, B.T., HORN, E.E., REUTEL, C., TOPP, J., PEKDEGER, A., SOMMER-VON JERMERSTEDT, C., NOLTE, E., KORSCHINEK, G. & RÜHM, W. (1991): Saline fluids in the KTB pilot borehole.- *Scientific Drilling*, 2, 231-243.
- GARAGUNIS, C. (1980): Technische Probleme bei der Nutzung der gasführenden Thermen in Bas Edipsos/Griechenland.- *bbr*, 31/12, 520-524.
- GELLERMANN, R., HEBERT, D., RADKE, S. & REMUS, W. (1991): Isotopenhydrogeologische Untersuchungen am Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben.- *Isotopenpraxis*, 27 (4), 178-184.
- GERECKE, J. (1969): Ein Beitrag zur Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen: Untersucht am Beispiel der Löslichkeit von H₂, CO₂ und NH₃ in Wasser und wäßrigen Salzlösungen.- Dissertation, Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg.
- GERLING, P., PISKE, J., RASCH, H.J. & WEHNER, H. (1996): Paläogeographie, Organofazies und Genese von Kohlenwasserstoffen im Staßfurt-Karbonat Ostdeutschlands. (1) Sedimentationsverlauf und Muttergesteinsausbildung.- *Erdöl Erdgas Kohle*, 112 (1), 13-18.
- GERLING, P., PISKE, J., RASCH, H.J. & WEHNER, H. (1996a): Paläogeographie, Organofazies und Genese von Kohlenwasserstoffen im Staßfurt-Karbonat Ostdeutschlands. (2) Genese von Erdölen und Erdölbegleitgasen.- *Erdöl Erdgas Kohle*, 112 (4), 152-156.
- GERLING, P., IDIZ, E., EVERLIEN, G. & SOHNS, E. (1997): New aspects on the origin of nitrogen in natural gas in Northern Germany.- *Geol. Jb.*, D 103, 65-84.
- GIESE, L.B. (1997): Geotechnische und umweltgeologische Aspekte bei der Förderung und Reinjektion von Thermalfluiden zur Nutzung geothermischer Energie am Beispiel des Geothermalfeldes Kizildere und des Umfeldes, W-Anatolien/Türkei.- Dissertation, FU Berlin, 201 S.
- GIGGENBACH, W.F. (1986): The use of gas chemistry in delineating the origin of fluid discharges over the Taupo Volcanic Zone: A review.- *Proc. Intl. Volcanol. Congress, New Zealand*, 5, 47-50.
- GIGGENBACH, W.F. (1988): Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2749-2765.
- GIGGENBACH, W.F., GONFIANTINI, R., JANGI, B.L. & TRUESDELL, A.H. (1983): Isotopic and chemical composition of Parbati valley geothermal discharges, north-west Himalaya, India.- *Geothermics*, 12 (2/3), 199-222.
- GIGGENBACH, W.F., SANO, Y. & SCHMINCKE, H.U. (1991): CO₂-rich gases from Lakes Nyos and Monoun, Cameroon; Laacher See, Germany; Dieng, Indonesia, and Mt. Gambier, Australia - variations on a common theme.- *J. of Volcanol. and Geotherm. Res.*, 45, 311-323.
- GOVINDAJARU, K. (1994): 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandard.- *Geostandard Newsletters*, 18 (Special Issue), 1-158.
- GRAF, D.L., FRIEDMAN, I. & MEENTS, W.F. (1965): The origin of saline formation waters, II. Isotopic fractionation by shale micropore systems.- *Ill. State Geol. Surv., Circ.*, 393, 32 S.
- HANNEMANN, M. & SCHIRRMEISTER, W. (1998): Paläohydrogeologische Grundlagen der Entwicklung der Süß-/Salzwassergrenze und der Salzwasseraustritte in Brandenburg.- *Brandenb. Geowiss. Beitr.*, 5 (2), 61-72.
- HANOR, J.S. (1987): History of thought on the origin of subsurface sedimentary brines.- In: LANDA, E.R. & INCE, S. (Hrsg.): The history of hydrology.- *History of Geophysics*, 3, Washington DC, 81-91.
- HANOR, J.S. (1987a): Kilometre-scale thermohaline overturn of pore waters in the Louisiana Gulf Coast.- *Nature*, 327, 501-503.
- HANOR, J.S. (1987b): Origin and migration of subsurface sedimentary brines. USA.- *Lecture Notes for Short Course*, 21, 247 S.
- HANOR, J.S. (1994): Origin of saline fluids in sedimentary basins.- In: PARNELL, J. (Hrsg.): Geofluids: Origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins.- *Geological Society Special Publication*, 78, Alden Press, London, 151-174.

- HARTING, P., MAY, F. & SCHÜTZE, H. (1981): Tabellen und Diagramme zur Löslichkeit von Methan-Stickstoff-Gemischen in wäßrigen Natriumchloridlösung.- *ZfI-Mitteilungen*, 42, 1-427.
- HEATON, T.H.E. & VOGEL, J.C. (1981): "Excess air" in groundwater.- *J. Hydrol.*, 50, 201-216.
- HERRMANN, A.G., KNAKE, D., SCHNEIDER, J. & PETERS, H. (1973): Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: main components and bromine distribution.- *Contr. Mineral. and Petrol.*, 40, 1-24.
- HERRMANN, A.G., SIEBRASSE, G. & KÖNNECKE, K. (1978): Computerprogramme zur Berechnung von Mineral- und Gesteinsumbildungen bei der Einwirkung von Lösungen auf Kali- und Steinsalzlagerstätten (Lösungsmetamorphose).- *Kali und Steinsalz*, 7 (7), 288-299.
- HOEFS, J. (1996): Stable isotope geochemistry.- Springer Berlin, 201 S.
- HOFMANN, K., HOTH, P., HUENGES, E., KÖHLER, M., SEIBT, A. & VÖLSGEN, F. (1997): Alte Bakterienstämme in Tiefenaquiferen - ein Beitrag zur Thermalwassernutzung und zur Überprüfung der Überlebenshypothese.- *ICDP/KTB-Kolloquium, Wissenschaftliches Programm und Abstracts*, 22./23.Mai 1997, Ruhr-Universität Bochum.
- HOLLAND, H.D., HORITA, J. & SEYFRIED, W.E.JR. (1996): On the secular variations in the compositions of Phanerozoic marine potash evaporites.- *Geology*, 24 (11), 993-996.
- HOLLDORF, H., KELLNER, T. & ZIEGENBALG, G. (1992): Geochemische Charakterisierung geothermisch genutzter, hochmineralisierter Schichtwässer und chemische Probleme ihrer Entsorgung und ihrer stoffwirtschaftlichen Nutzung.- In: SCHULZ, R. (Hrsg.): Geothermische Energie: Forschung und Anwendung in Deutschland.- C.F. Müller, Karlsruhe, 122-135.
- HOLSER, W.T. (1979): Trace elements and isotopes in evaporites.- In: BURNES, R.G. (Hrsg.): Marine minerals.- *Reviews in Mineralogy*, 6, 295-346, Washington, D.C.
- HOLT, B.D., STURCHIO, N.C., AREHART, G.B. & BAKEL, A.J. (1995): Ultrasonic vacuum extraction of gases from water for chemical and isotopic analysis.- *Chem. Geol.*, 122, 275-284.
- HOOKE, P.J., O'NIONS, R.K. & OXBURGH, E.R. (1985): Helium isotopes in North Sea gas fields and the Rhine rift.- *Nature*, 318, 273-275.
- HORITA, J. (1989): Analytical aspects of stable isotopes in brines.- *Chem. Geol.*, 79, 107-112.
- HORITA, J., FRIEDMAN, T.J., LAZAR, B. & HOLLAND, H.D. (1991): The composition of Permian seawater.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 417-432.
- HOTH, P. (1997): Geologischer Untergrund.- In: HOTH, P., SEIBT, A., KELLNER, T. & HUENGES, E. (Hrsg.): Geothermie Report 97-1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland.- *Scientific Technical Report*, STR97/15, 7-13, Potsdam.
- HOTH, P. (1997a): Fazies und Diagenese von Präperm-Sedimenten der Geotraverse Harz-Rügen.- *Schriftenr. f. Geowiss.*, 4, 1-139.
- HOTH, K., RUSBÜLT, J., ZAGORA, K., BEER, H. & HARTMANN, O. (1993): Die tiefen Bohrungen im Zentralabschnitt der Mitteleuropäischen Senke - Eine Dokumentation für den Zeitabschnitt 1962-1990.- *Schriftenr. f. Geowiss.*, 2, 7-145.
- HOTH, P., SEIBT, A., KELLNER, T. & HUENGES, E. (1997): Geothermie Report 97-1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland.- *Scientific Technical Report*, STR97/15, 149 S., Potsdam.
- HOTH, P., SPANGENBERG, E., ROCKEL, W. & FREUND, D. (1997a): Speichercharakteristik und Nutzhorizonte.- In: HOTH, P., SEIBT, A., KELLNER, T. & HUENGES, E. (Hrsg.): Geothermie Report 97-1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland.- *Scientific Technical Report*, STR97/15, 44-62, Potsdam.
- HOTH, P., SEIBT, A. & KELLNER, T. (1997b): Chemische Charakterisierung der Thermalwässer.- In: HOTH, P., SEIBT, A., KELLNER, T. & HUENGES, E. (Hrsg.): Geothermie Report 97-1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland.- *Scientific Technical Report*, STR97/15, 81-89, Potsdam
- HUENGES, E., MENZEL, H., OPPERMANN, G. & SEIBT, P. (1998): Hydrogeothermale Nutzungsanlagen: bohrtechnischer Aufschluß, Ausbau und Betrieb.- *VDI Berichte*, 1406, 153-160.
- HUNT, J.M. (1979): Petroleum geochemistry and geology.- W.H. Freeman and Company, San Francisco, 617 S.
- HUNT, J.M. (1996): Petroleum geochemistry and geology.- W.H. Freeman and Company, New York, 743 S.
- JARITZ, W. (1995): Diskussion der Entstehung der Salzstrukturen Nordwestdeutschlands.- *Kali und Steinsalz*, 11 (10), 316-318.
- JEROSCHEWSKI, P. & BRAUN, S. (1996): A flow analysis system with an amperometric detector for the determination of hydrogen sulphide in waters.- *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 169-172.
- JONES, B.F., HANOR, J.S. & EVANS, W.R. (1994): Sources of dissolved salts in the central Murray Basin, Australia.- *Chem. Geol.*, 111, 135-154.
- KALTSCHMITT, M., HUENGES, E. & WOLFF, H. (1999): Energie aus Erdwärme. Geologie, Technik und Energiewirtschaft.- Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 265 S.
- KANZ, W. (1987): Grundwasserfließwege und Hydrogeochemie in tiefen Graniten und Gneisen.- *Geol. Rundsch.*, 76/1, 265-283.
- KASEMANN, S. (1999): The geochemistry of boron in the Puna Plateau of the Central Andes, NW Argentina.- Dissertation, TU Berlin, 81 S.
- KAYSER, M. & KALTSCHMITT, M. (1998): Potentiale hydrothermaler Erdwärme in Deutschland.- In: EHRLICH, H., ERBAS, K. & HUENGES, E. (Hrsg.): Angebotspotential der Erdwärme sowie rechtliche und wirtschaftliche Aspekte der Nutzung hydrothermaler Ressourcen.- *Scientific Technical Report*, STR98/09, 7-26, Potsdam.
- KENNEDY, B.M., HIYAGON, H. & REYNOLDS, J.H. (1990): Crustal neon: a striking uniformity.- *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 98, 277-286.
- KEY, R.M., BREWER, R.L., STOCKWELL, J.H., GUINASSO, N.L. & SCHINK, D.R. (1979): Some improved techniques for measuring radon and radium in marine sediments and in seawater.- *Marine Chemistry*, 7, 251-264.
- KHARAKA, Y.K. & CAROTHERS, W.W. (1986): Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of deep basin brines.- In: FRITZ, P. & FONTES, J.C. (Hrsg.): The terrestrial environment, B. Amsterdam (Elsevier).- *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 2, 305-360.

- KHARAKA, Y.K. & MARINER, R.H. (1989): Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins.- In: NAESER, N.D. & MCCULLOH, T.H. (Hrsg.): Thermal history of sedimentary basins; methods and case histories.- *S.C.P.M., Spec. Vol.*, 99-117.
- KLINGE, H. (1991): Zur Salinität der Tiefenwässer Norddeutschlands, Band 1 – Text.- *BGR-Berichte, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover*, 108262, 52 S.
- KLOPPMANN, W., DEVER, L. & EDMUNDS, W.M. (1998): Residence time of Chalk groundwaters in the Paris Basin and the North German Basin: a geochemical approach.- *Appl. Geochem.*, 13 (5), 593-606.
- KLOPPMANN, W., NEGREL, P. & CASANOVA, J. (1999): A combined isotopic tool for water-rock interaction studies: B, Sr, O, H isotopes in groundwater.- Extended Abstract, IAEA-Meeting, Vienna, IAEA-SM-361/38, 84-86.
- KNAUTH, L.P. & BEEUNAS, M.A. (1986): Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the isotopic history of ocean water and the origin of saline formation waters.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 419-433.
- KNAUTH, L.P., KUMAR, M.B. & MARTINEZ, J.D. (1980): Isotope geochemistry of water in Gulf Coast Salt Domes.- *J. of Geophys. Res.*, 85 (B9), 4863-4871.
- KOCH, J., KOCKEL, F. & KRULL, P. (1997): Coalification at the Zechstein and the pre-Permian surface in northern Germany.- *Geol. Jb.*, D 103, 33-42.
- KÖHLER, M., VÖLSGEN, F., HOFMANN, K., BOCHNING, S. & KELLNER, T. (1996): Geomikrobiologische Forschungsarbeiten an hochmineralisierten Tiefenwässern als Beitrag zur optimalen Nutzung geothermischer Energie.- 4. Geothermische Fachtagung, Tagungsband, 18.-20. September 1996, Konstanz, 136-141.
- KRAMM, U. & WEDEPOHL, K.H. (1991): The isotopic composition of strontium and sulfur in seawater of Late Permian (Zechstein) age.- *Chem. Geol.*, 90, 253-262.
- KROOSS, B.M., LITKE, R., MÜLLER, B., FRIELINGS DORF, J., SCHWOCHAU, K. & IDIZ, E.F. (1995): Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations.- *Chem. Geol.*, 126, 291-318.
- KÜHN, M. (1997): Geochemische Folgereaktionen bei der hydrothermalen Energiegewinnung. Bremen.- *Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen*, 92, 129 S.
- KÜHN, M., NIEWÖHNER, C., ISENBECK-SCHRÖTER, M. & SCHULZ, H.D. (1998): Determination of major and minor constituents in anoxic thermal brines of deep sandstones aquifers in northern Germany.- *Wat. Res.*, 32 (2), 265-274.
- LAUTERJUNG, J., WILL, G. & HINZE, E. (1985): A fully automatic peak-search program for the evaluation of Gauss-shaped diffraction patterns.- *Nucl. Inst. and Meth.*, A239.
- LEHMANN, H.W. (1974): Geochemie und Genesis der Tiefenwässer der Nordostdeutschen Senke. Teil I.- *Z. angew. Geol.*, 20/11, 502-509.
- LEHMANN, H.W. (1974a): Geochemie und Genesis der Tiefenwässer der Nordostdeutschen Senke. Teil II.- *Z. angew. Geol.*, 20/12, 551-557.
- LENZ, G. & ROCKEL, W. (1995): Geologischer Bericht Thermalwasserbohrung Rheinsberg/M. 1 (Gt RhM 1/95).- Geothermie Neubrandenburg GmbH, interner Bericht.
- LENZ, G., HORN, H. & KELLNER, T. (1997): Geologisch-bohrtechnischer Abschlußbericht Verteufung Bohrung Hamburg-Allermöhe 1.- Geothermie Neubrandenburg GmbH, interner Bericht.
- LENZEN, M., MILLICH, E. & NEUGEBAUER, H.J. (1996): Strong correlation between lunar tidal waves and radon transport.- AGU 1996 Fall Meeting, *EOS, Transactions*, 77 (46), 235.
- LIPPOLT, H.J. & BOHRMANN, H. (1984): Rubidium-Strontium-Gesteinsuntersuchungen an Sylvinitgroßproben des Salzstockes von Bokeloh/Norddeutschland.- *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 5, 303-319.
- LLOYD, R.M. (1966): Oxygen isotope enrichment of sea water by evaporation.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 801-814.
- LOEHNERT, E.P., BAUHUS, W. & SONNTAG, C. (1986): Mechanism of groundwater salinization in the Hamburg region, F.R. Germany - facis and news findings.- In: BOEKELMAN, R.H., VAN DAM, J.C., EVERTMAN, M. & TEN HOORN, W.H.C. (Hrsg.): Proceedings of the 9th salt water intrusion meeting.- Delft, Netherlands, 613-628.
- MAKSIMOW, S.P., BOTNEWA, T.A. & PANKINA, R.G. (1975): Geochemie der Nicht-Kohlenwasserstoffkomponenten der Gase aus Erdöl- und Erdgaslagerstätten.- *Z. angew. Geol.*, 21/7, 302-308.
- MALININ, S.D. & KUROVSKAYA, N.A. (1975): Solubility of CO₂ in chloride solutions at elevated temperatures and CO₂ pressures.- *Geochem. Int.*, 12 (2), 199-201.
- MAMYRIN, B.A. & TOLSTIKHIN, I.N. (1984): Helium isotopes in nature. Amsterdam (Elsevier).- *Developments in Geochemistry*, 3, 273 S.
- MARTIN, J.B., GIESKES, J.M., TORRES, M. & KASTNER, M. (1993): Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: Implications for fluid origin.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 4377-4389.
- MATRAY, J.M. & FONTES, J.C. (1990): Origin of the oilfield brines in the Paris basin.- *Geology*, 18, 501-504.
- MAY, F. (1991): Die Löslichkeit von Gasen in Wasser als Grundlage für die Bearbeitung von Geothermieproblemen - Grundlagen für die Gaslöslichkeit, Bewertung von Analysendaten und Hinweise für Anwendung.- interner Bericht Geothermie Neubrandenburg GmbH (unveröff.).
- MCCAFFREY, M.A., LAZAR, B. & HOLLAND, H.D. (1987): The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br- and K+ with halite.- *J. of Sedim. Petrol.*, 57/5, 928-937.
- MCMANUS, K.M. & HANOR, J.S. (1988): Calcite and iron sulfide cementation of Miocene sediments flanking the West Hackberry salt dome, Southwest Louisiana, U.S.A.- *Chem. Geol.*, 74, 99-112.
- MEINCKE, W. (1967): Zur Herkunft des Wasserstoffs aus Tiefenproben.- *Z. angew. Geol.*, 13, 346-348.
- MELCHIOR, P. (1978): The tides of the planet earth.- Pergamon Press, Oxford, 609 S.
- MENNING, M. (1995): A numerical time scale for the Permian and Triassic periods: an integrated time analysis.- In: SCHOLLE, P.A., PERYT, T.M. & ULMER-SCHOLLE, D.S. (Hrsg.): The Permian of northern Pangea; Volume I, Paleogeography, paleoclimates, stratigraphy.- Springer, Berlin, 77-97.
- MENNING, M. (1997): Geologische Zeitskala der Mark Brandenburg.- In: STACKEBRANDT, W., EHMKE, G. & MANHENKE, V. (Hrsg.): Atlas zur Geologie von Brandenburg.- Kleinmachnow, 74-75.
- MESSER GRIESHEIM (1989): Gase-Handbuch.- Messer Griesheim GmbH, Frankfurt a.M., 341 S.

- MEYER, H., SCHÖNICKE, L., WAND, U. & HUBBERTEN, H.W. (1999): Euqilibration technique used for H and O isotope studies of ground ice.- *Isotopes Environ. Health Studies*, (im Druck).
- MILLIKEN, K.L., LAND, L.S. & LOUCKS, R.G. (1981): History of burial diagenesis determined from isotopic geochemistry, Frio Formation, Brazoria County, Texas.- *AAPG Bulletin*, 65, 1397-1413.
- MISHNINA, T.A., AVDEEVA, O.I. & BOSHOVSKAYA, T.K. (1962): Solubility of gases in natural waters depending on temperature, pressure, and salt composition.- *Chem. Abstr.*, 57, 11916b.
- MISHNINA, T.A., AVDEEVA, O.I. & BOSHOVSKAYA, T.K. (1964): Solubility of methane and argon in sodium chloride solutions.- *Chem. Abstr.*, 60, 8705g.
- MISSBACH, D., HAENDEL, D. & WAND, U. (1981): Anwendungsmöglichkeiten von Isotopenmethoden zur Lösung von Problemen der Untergundspeicherung (UGS).- *Z. angew. Geol.*, 27/9, 424-428.
- MOLDOVANYI, E.P., WALTER, L.M. & LAND, L.S. (1993): Strontium, boron, oxygen, and hydrogen isotope geochemistry of brines from basal strata of the Gulf Coast sedimentary basin, USA.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2083-2099.
- MOSER, H. & RAUERT, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie.- *Lehrbuch der Hydrogeologie*, 8, Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 400 S.
- MÜHLENWEG, U. (1990): Untersuchung der Wechselwirkungen Abfall-Wirtsgestein bei der untertägigen Ablagerung von Sonderabfällen in Salzgesteinen.- *Z. dt. geol. Ges.*, 141, 248-254.
- MÜLLER, E.P. & NEBEL, B. (1976): Zur Isotopengeochemie des O, H und S in Tiefenwässern.- *Z. angew. Geol.*, 22/8, 351-357.
- MÜLLER, E.P. & PAPENDIECK, G. (1975): Zur Verteilung, Genese und Dynamik von Tiefenwässern unter besonderer Berücksichtigung des Zechsteins.- *Z. geol. Wiss.*, 3/2, 167-196.
- MÜLLER, E.P. (1990): Genetische Modelle der Bildung von Erdgaslagerstätten im Rotliegenden.- *Nds. Akad. Geowiss. Veröff.*, 4, 77-90.
- MÜLLER, E.P., MAY, F. & STIEHL, G. (1976): Zur Isotopengeochemie des Stickstoffs und zur Genese stickstoffreicher Erdgase.- *Z. angew. Geol.*, 22/7, 319-324.
- MÜLLER, E.P., DUBSLAFF, H., EISERBECK, W. & SALLUM, R. (1993): Zur Entwicklung der Erdöl- und Erdgasexploration zwischen Ostsee und Thüringer Wald.- *Geol. Jb.*, A 131, 5-30.
- NAMIOT, A.JU. & BONDAREWA, M.M. (1959): Wissenschaftlich-technisches Handbuch zur Erkundung von Erdöl.- *Gostoptechizdat*, 2.
- NARASHIMHAN, T.N., KANEHIRO, B.Y. & WITHERSPOON, P.A. (1984): Interpretation of earth tide response of three deep, confined aquifers.- *J. of Geophys. Res.*, 89 (B3), 1913-1924.
- NAUMANN, D., ERZINGER, J., ERBAS, K. & FABER, E. (1999): Gasanalytik am Thermalwasser der Geothermie-Anlage "Neustadt-Glewe" - Ergebnisse und Rekonstruktion der Genese anhand der Isotopie.- In: SCHALLENBERG, K., ERBAS, K., HUENGES, E. & MENZEL, H. (Hrsg.): Geothermie Report 99-1: Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe.- *Scientific Technical Report*, STR99/04, 87-101, Potsdam.
- NAUMANN, D., ERZINGER, J. & FABER, E. (1999a): Origin of deep seated hydrothermal brines in northern Germany: Geochemistry of gases and isotopes.- In: NINTH ANNUAL V.M. GOLDSCHMIDT CONFERENCE, Abstract #7257, *LPI Contribution*, No. 971, Lunar and Planetary Institute Houston (CD-ROM).
- NEUMANN, E. (1975): Hydrogeologische Verhältnisse des Paläozoikums und Mesozoikums am Nordrand der norddeutsch-polnischen Senke und ihre Beziehungen zu den Erdöl- und Erdgasvorkommen.- Dissertation, Bergakademie Freiberg, 201 S.
- NIEDERMANN, S., BACH, W. & ERZINGER, J. (1997): Noble gas evidence for a lower mantle component in MORBs from the southern West Pacific Rise: Decoupling of helium and neon isotope systematics.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61/13, 2697-2715.
- NORMAN, D.I. & MUSGRAVE, J.A. (1994): N₂-Ar-He compositions in fluid inclusions: Indicators of fluid source.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 1119-1131.
- O'NEIL, J.R. & KHARAKA, Y.K. (1976): Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 241-246.
- O'SULLIVAN, T.D., SMITH, N.O. & NAGY, B. (1966): Solubility of natural gases in aqueous salt solutions - III; Nitrogen in aqueous NaCl at high pressures.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 617-619.
- OSENBRÜCK, K., LIPPMANN, J. & SONNTAG, C. (1998): Dating very old pore waters in impermeable rocks by noble gas isotopes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (18), 3041-3045.
- OTTON, J.K. & REIMER, G.M. (1991): Radon, helium, and other gases in shallow ground waters of uraniumiferous Holocene alluvium, Flodelle Creek, Stevens County, Northeast Washington.- In: GUNDERSEN, L.C.S. & WANTY, R.B. (Hrsg.): Field studies of radon in rocks, soils, and water.- U.S. Geological Survey Bulletin, U.S. Govern. Print. Off., 319-334.
- OXBURGH, E.R., O'NIONS, R.K. & HILL, R.I. (1986): Helium isotopes in sedimentary basins.- *Nature*, 324, 632-635.
- OZIMA, M. & PODOSEK, F. (1983): Noble gas geochemistry.- Cambridge Univ. Press, Cambridge, 367 S.
- PALMER, M.R. & SWIHART, G.H. (1996): Boron isotope geochemistry: an overview.- *Reviews in Mineralogy*, 33, 709-744.
- PALMER, M.R. (1991): Boron isotope systematics of hydrothermal fluids and tourmalines: a synthesis.- *Chem. Geol.*, 94, 111-121.
- PALMER, M.R., SPIVACK, A.J. & EDMOND, J.M. (1987): Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2319-2323.
- PAUWELS, H., FOUILLAC, C. & FOUILLAC, A.M. (1993): Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2737-2749.
- PIERRE, C. (1989): Sedimentation and diagenesis in restricted marine basins.- In: FRITZ, P. & FONTES, J.C. (Hrsg.): The marine environment, A.- *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 3, 257-315.
- PIERRE, C., PORTLIEB, L. & PERSON, A. (1984): Supratidal evaporitic dolomite at Ojo de Liebre lagoon: mineralogical and isotopic arguments for primary crystallization.- *J. of Sedim. Petrol.*, 54/4, 1049-1061.
- PIPER, A.M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses.- *Trans. Am. Geophys. Un.*, 25, 914-923.

- PIPEROV, N.B., KAMENSKY, I.L. & TOLSTIKHIN, I.N. (1994): Isotopes of the light noble gases in mineral waters in the part of the Balkan Peninsula, Bulgaria.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1889-1898.
- PLATT, J.D. (1994): Geochemical evolution of pore waters in the Rotliegend (Early Permian) of northern Germany.- *Marine Petrol. Geol.*, **11** (1), 66-78.
- PLESSEN, H.G. (1997): Analytik und Geochemie der Platingruppen-elemente in magmatischen Gesteinen.- *Scientific Technical Report*, STR97/11, 135 S., Potsdam.
- POSEY, H.H. & KYLE, J.R. (1988): Fluid-rock interactions in the salt dome environment: An introduction and review.- *Chem. Geol.*, **74**, 1-24.
- POSEY, H.H., WORKMAN, A.L., HANOR, J.S., HURST, S.D. (1985): Isotopic characteristics of brines from three oil and gas fields, southern Louisiana.- *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, **35**, 261-268.
- POWERS, M.C. (1959): Adjustment of clays to chemical change and the concept of the equivalence level.- *Clays and Clay Minerals*, **6**, 309-326.
- REINHARDT, H.G. (1993): Structure of Northeast Germany: Regional depth and thickness maps of Permian to Tertiary intervals compiled from seismic reflection data.- In: SPENCER, A.M. (Hrsg.): Generation, accumulation and production of Europe's hydrocarbons III.- *Special Publication of the European Association of Petroleum Geoscientists*, **3**, 155-165.
- RINKE, M. (1999): Strömungsmechanische Betrachtung des Thermalwasserkreislaufs der Geothermieanlage Neustadt-Glewe.- In: SCHALLENBERG, K., ERBAS, K., HUENGES, E. & MENZEL, H. (Hrsg.): Geothermie Report 99-1: Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe.- *Scientific Technical Report*, STR99/04, 40-62, Potsdam.
- RITTENHOUSE, G. (1967): Bromine in oilfield waters and its use to determining possibilities or origin of these waters.- *AAPG Bulletin*, **51/12**, 2430-2440.
- ROCKEL, W. & SCHNEIDER, H. (1992): Die Möglichkeiten der Nutzung geothermischer Energie in Nordostdeutschland und der Bearbeitungsstand geplanter Vorhaben.- In: SCHULZ, R. (Hrsg.): Geothermische Energie: Forschung und Anwendung in Deutschland.- C.F. Müller, Karlsruhe, 87-98.
- ROCKEL, W., HOTH, P. & SEIBT, P. (1997): Charakteristik und Aufschluß hydrogeothermaler Speicher.- *Geowissenschaften*, **15** (8), 244-252.
- ROEDDER, E. & BASSETT, R.L. (1981): Problems in determination of the water content of rock-salt samples and its significance in nuclear-waste storage siting.- *Geology*, **9**, 525-530.
- ROSE, E.F., CHAUSSIDON, M. & FRANCE-LANORD, C. (1999): Boron isotope analysis in sediments by ion microprobe: Implications for weathering and the ocean boron budget.- In: NINTH ANNUAL V.M. GOLDSCHMIDT CONFERENCE, Abstract #7609, *LPI Contribution*, No. 971, Lunar and Planetary Institute Houston (CD-ROM).
- ROZANSKI, K., ARAGUÁS-ARAGUÁS, L. & GONFIANTINI, R. (1993): Isotopic patterns in modern global precipitation.- In: SWART, P.K., LOHMANN, K.C., MCKENZIE, J.A. & SAVIN, S. (Hrsg.): Climate change in continental isotopic records.- *Geophysical Monograph*, **78**, 1-36.
- RUMPF, B., NICOLAISEN, H., ÖCAL, C. & MAURER, G. (1994): Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: experimental results and correlation.- *J. Solution Chem.*, **23/3**, 431-448.

- SCHALLENBERG, K., ERBAS, K., HUENGES, E. & MENZEL, H. (1999): Geothermie Report 99-1: Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe.- *Scientific Technical Report*, STR99/04, Potsdam, 206 S.
- SCHARLIN, P. (1996): Carbon dioxide in water and aqueous electrolyte solutions.- *Solubility Data Series*, **62**, Oxford University Press, 383 S.
- SHECK, M. (1997): Dreidimensionale Strukturmodellierung des Nordostdeutschen Beckens unter Einbeziehung von Krustenmodellen.- *Scientific Technical Report*, STR97/10, 125 S., Potsdam.
- SCHNEIDER, H. (1990): Geologische und erkundungsmethodische Aspekte der Nutzung thermaler Tiefenwässer im Nordteil der DDR.- *Z. angew. Geol.*, **36/3**, 88-91.
- SCHOELLER, H. (1955): Géochimie des eaux souterraines.- *Revue Inst. Fr. Pétrole*, **10**, 181-213.
- SCHÖN, M. & ROCKEL, W. (1991): Nutzung niedrigthermaler Tiefenwässer - Geologische Grundlagen.- In: BUSSMANN, W. (Hrsg.): Geothermie - Wärme aus der Erde.- C.F. Müller, Karlsruhe, 20-50.
- SCHRETZENMAYR, S. (1998): Erdöl-Erdgas-Exploration in Brandenburg - Historie, Ergebnisse, Kenntnisgewinn.- *Brandenb. Geowiss. Beitr.*, **5** (2), 9-18.
- SCHRETZENMAYR, S. (1998a): Erdöl-Erdgas-Exploration in Brandenburg - Historie, Ergebnisse; Kenntnisgewinn.- Vortrag/Abstract zur Tagung "Geo-Berlin '98"- *Terra Nostra*, **98/3**, V315.
- SCHULZE, S. (1993): Parametrisierung einer Gasextraktionsanlage für die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnismessung.- Staatsexamensarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 64 S.
- SCHUMACHER, K.H. & MAY, F. (1990): Trends der Verteilung fallen- und lagerstätten-genetischer Parameter im Erdgaslagerstättengebiet der Westaltmark.- *Erdöl Erdgas Kohle*, **106/6**, 243-246.
- SCHWAB, G. (1985): Paläomobilität der Norddeutsch-Polnischen Senke.- Dissertation B der AdW der DDR, Berlin, 196 S.
- SCHWARCZ, H.P., AGYEI, E.K. & McMULLEN, C.C. (1969): Boron isotopic fractionation during clay adsorption from seawater.- *Earth and Planet. Sci. Lett.*, **6**, 1-5.
- SEDWICK, P.N., McMURTRY, G.M., HILTON, D.R. & GOFF, F. (1994): Carbon dioxide and helium in hydrothermal fluids from Loihi Seamount, Hawaii, USA: Temporal variability and implications for the release of mantle volatiles.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 1219-1227.
- SEIBT, A. & HOTH, P. (1997): Untersuchungen im Thermalwasserkreislauf.- In: HOTH, P., SEIBT, A., KELLNER, T. & HUENGES, E. (Hrsg.): Geothermie Report 97-1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland.- *Scientific Technical Report*, STR97/15, 116-131, Potsdam.
- SEIBT, A., KELLNER, T. & HOTH, P. (1997): Charakteristik der geothermischen Heizzentralen (GHZ) in Mecklenburg-Vorpommern.- In: HOTH, P., SEIBT, A., KELLNER, T. & HUENGES, E. (Hrsg.): Geothermie Report 97-1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland.- *Scientific Technical Report*, STR97/15, 134-146. Potsdam
- SEIBT, A., NAUMANN, D. & HOTH, P. (1999): Lösung und Entlösung von Gasen in Thermalwässern - Konsequenzen für den Anlagenbetrieb.- In: SCHALLENBERG, K., ERBAS, K.,

- HUENGES, E. & MENZEL, H. (Hrsg.): Geothermie Report 99-1: Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe.- *Scientific Technical Report, STR99/04*, 63-85, Potsdam.
- SEREZHNIKOV, A.I., SELETSKIY, YU.B. & MINACHEVA, L.I. (1987): Geochemistry and origin of the Mutnov geothermal field in Kamchatka.- *Intern. Geol. Rev.*, 29 (9), 1049-1064.
- SHAGIAKHMETOV, R.A. & TARZIMANOV, A.A. (1981): Solubility of carbon dioxide in water at high pressures.- *Deposited Doc.*, SPSTL 200 khp - D81 (8 S.).
- SHOOR, S.K., WALKER, R.D.JR. & GUBBINS, K.E. (1969): Salting out of nonpolar gases in aqueous potassium hydroxid solutions.- *J. Phys. Chem.*, 73, 312-317.
- SIEMANN, M.G., ELLENDORFF, B. & MENGEL, K. (1999): The distribution of gases in fluid inclusions in the Zechstein series 2 and 3.- Abstract zur ECROFI XV-Tagung 1999, Potsdam, *Terra Nostra*, 99/6, 281-282.
- SMETHIE, W.M. & SCHELL, W.R. (1980): Vacuum extraction of natural levels of radon from seawater.- *Marine Chemistry*, 8, 251-260.
- SMITH, S.P. & KENNEDY, B.M. (1983): The solubility of noble gases in water and in NaCl brine.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 503-515.
- SOFER, Z. & GAT, J.R. (1972): Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous solutions: Analytical and geophysical implications.- *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 15, 232-238.
- SOFER, Z. & GAT, J.R. (1975): The isotope composition of evaporating brines: Effect of the isotopic activity ratio in saline solutions.- *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 26, 179-186.
- SOFER, Z. (1978): Isotopic composition of hydration water in gypsum.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1141-1149.
- SPEHLING, K. (1953): Gibt es Gezeiteneinflüsse im Erdölförderbetrieb? - *Erdöl und Kohle*, 6/8, 446-449.
- STEFÁNSSON, V. (1997): Geothermal reinjection experience.- *Geothermics*, 26 (1), 99-139.
- SUGISAKI, R. (1981): Deep-seated gas emission induced by the Earth tide: A basic observation for geochemical earthquake prediction.- *Science*, 212, 1264-1266.
- SWIHART, G.H., MOORE, P.B. & CALLIS, E.L. (1986): Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borates.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1297-1301.
- THOMAS, L.G. (1994): 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) Berlin (Selbstverlag FB Geowissenschaften, FU Berlin).- *Berliner geowiss. Abh.*, Reihe A, Band 165, 166 S.
- THOMASER, P. (1984): Ergebnisse der organisch-chemischen Untersuchungen zur Muttergesteinsfrage im Mesozoikum des N-Teils der DDR.- unveröff. Bericht, EEG Gommern, 24 S.
- ULLRICH, H. (1991): Zur chemischen und isotopischen Charakterisierung von Mineral- und Thermalwässern sowie ausgewählten Problemen bei der Abbauführung geothermischer Lagerstätten.- Dissertation, Bergakademie Freiberg, 105 S.
- VACHIER, P., DEVER, L. & FONTES, J.C. (1987): Water movement in the unsaturated zone and aquifer recharge in the Champagne Chalk (France).- In: INT. AT. ENERGY AGENCY (Hrsg.): Isotope techniques in water resources development; proceedings of an international symposium.- Vienna, 367-379.
- VÁSQUEZ, G., CHENLO, F., PEREIRA, G. & PEAGUDA, J. (1994): Carbon dioxide solubility in aqueous solutions of sodium chloride, copper(II) sulfate, potassium iodide and sodium bromide.- *An. Quim.*, 90 (5-6), 324-328.
- VENGOSH, A., STARINSKY, A., KOLODNY, Y. & CHIVAS, A.R. (1991): Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1689-1695.
- VENGOSH, A., STARINSKY, A., KOLODNY, Y., CHIVAS, A.R. & RAAB, M. (1992): Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: new constraints on the marine vs. nonmarine debate.- *Geology*, 20, 799-802.
- VENGOSH, A., STARINSKY, A. & CHIVAS, A.R. (1994): Boron isotopes in Heletz-Kokhav oil-field brines, the Coastal Plain, Israel.- *Isr. J. Earth Sci.*, 43, 231-237.
- VENGOSH, A., DE LANGE, G.J. & STARINSKY, A. (1998): Boron isotope and geochemical evidence for the origin of Urania and Bannock brines at the eastern Mediterranean: Effect of water-rock interactions.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (19/20), 3221-3228.
- WEDEWARDT, M. (1995): Hydrochemie und Genese der Tiefenwässer im Ruhr-Revier.- Dissertation Universität Bonn, *DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung*, 39, 245 S.
- WEISE, S. (1990): Ergebnisse der Helium- und Neonisotopenmessungen.- In: KESSEL, W. (Hrsg.): Grundlagenforschung und Bohrlochgeophysik (Bericht 9), Hydraulische Untersuchungen in der Bohrung KTB-Oberpfalz VB.- *KTB-Report*, 90-5, 483-494.
- WEISE, S.M., DRESCHER, J., SCHÄFER, K., KIRSTEN, T., HANSMANN, J., KAMM, C., KAMM, H. & MACHON, L. (1995): Gas composition and noble gas isotope-derived model ages of the KTB-"4000 m fluid".- *Scientific Drilling*, 5, 111-118.
- WEISS, R.F. & PRICE, B.A. (1989): Dead Sea gas solubilities.- *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 92, 7-10.
- WENZEL, H.G. (1996): The nanogal software; Earth tide data processing package ETERNA 3.30.- *Bull. d'Inf. Mareés Terrestres*, 124, 9425-9439.
- WIEBE, R. & GADDY, V.L. (1939): The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75 and 100°, at pressures to 700 atmospheres.- *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 315-318.
- WILCOCK, R.J. & BATTINO, R. (1974): Solubility of oxygen-nitrogen mixture in water.- *Nature*, 252, 614-615.
- WILHELM, E., BATTINO, R. & WILCOCK, R.J. (1977): Low-pressure solubility of gases in liquid water.- *Chem. Rev.*, 77 (2), 219-262.
- WOLF, M., BATSCHE, H., GRAF, W., RAUERT, W., TRIMBORN, P., KLARR, K. & STEMPEL, C.V. (1993): Isotope hydrological study of groundwaters from overlying rocks of the Asse salt anticline, Germany.- In: NUCLEAR ENERGY AGENCY (Hrsg.): Paleohydrogeological methods and their application for radioactive waste disposal.- Proceedings of a Workshop, Paris, France, 9.-10. November 1992, Paris, 207-218.
- WOLLANKE, G., BEHRENS, W. & HÖRGAN, T. (1974): Stickstoffisotopenverhältnis von Erdgasen des Emslandes.- *Erdöl Erdgas Kohle*, 27/9, 523.
- WOLLENBERG, H.A., SMITH, A.R., MOSIER, D.F., FLEXSER, S. & CLARK, M. (1984/1985): Radon-222 in groundwater of the Long Valley Caldera, California.- *Pure Appl. Geoph.*, 122, 327-339.
- YANG, I.C. (1991): Sampling and analysis of dissolved radon-222 in water by the emanation method.- In: GUNDERSEN, L.C.S. & WANTY, R.B. (Hrsg.): Field studies of ra-

don in rocks, soils, and water.- *U.S. Geological Survey Bulletin, U.S. Govern. Print. Off.*, 227-230.

- YOU, C.F., SPIVACK, A.J., GIESKES, J.M., ROSENBAUER, R. & BISCHOFF, J.L. (1995): Experimental study of boron geochemistry: Implications for fluid processes in subduction zones.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (12), 2435-2442.
- YURTSEVER, Y. & GAT, J.R. (1981): Atmospheric waters.- In: GAT, J.R. & GONFIANTINI, R. (Hrsg.): Stable isotope hydrology – deuterium and oxygen-18 in the water cycle.- *Technical Reports Series, IAEA (Wien)*, 210, 103-142.
- ZEL'VENSII, Y.A. (1937): The solubility of carbon dioxide in water under pressure.- *J. Chem. Ind. (Zh. Khim. Prom., U.S.S.R.)*, 14, 1250-1257.
- ZHEREBTSOVA, I.K. & VOLKOVA, N.M. (1966): Experimental study of behavior of trace elements in the process of natural solar evaporation of Black Sea water and Sasyk-Sivash brine.- *Geochem. Int.*, 3, 656-670.
- ZIEGLER, P.A. (1990): Geological atlas of Western and Central Europe.- Shell Internat. Petroleum Maatschappij B.V., Amsterdam, *International Lithosphere Program*, 148, 56 Kt.
- ZIMMER, M. (1993): Zur Geochemie von Gasen in Formationsfluiden, Bohrspülungen und Krustengesteinen - Ergebnisse aus der Kontinentalen Tiefbohrung.- Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 87 S.

8 Anhang

| | | |
|-----|--|-----|
| 8.1 | Kationen- und Anionenbestimmungen der einzelnen Wasserproben mit ICP-OES und IC..... | A-2 |
| 8.2 | Liste der analysierten Gesteinsproben..... | A-3 |
| 8.3 | Mineralogie der Gesteinsproben | A-4 |
| 8.4 | Ergebnisse der RFA- und IR-Analytik an den Gesteinsproben | A-5 |
| 8.5 | Ergebnisse der Spurenelementbestimmung an Gesteinsproben mit ICP-MS ... | A-7 |
| 8.6 | Geologische Zeitskala (bezogen auf N-Deutschland)..... | A-9 |

8.1 Kationen- und Anionenbestimmungen der einzelnen Wasserproben mit ICP-OES und IC

| Lokation | Waren | Waren | Neubrandenburg | Neubrandenburg | Neustadt-Glewe | Neustadt-Glewe | Hamburg | Rheinsberg |
|--|----------|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| Probenbezeichnung | WRN798B | WRN798K | NB2404E | NB2404F | NG2304E | NG2304D | HH | RH |
| Datum Probenahme | 09.07.98 | 09.07.98 | 24.04.97 | 24.04.97 | 23.04.97 | 23.04.97 | 01.09.97 | Februar 95 |
| Probenahme vor/nach Fördersondenfilter | nach | nach | vor | vor | nach | nach | Pumptest | Pumptest |
| zusätzlich gefiltert | nein | ja (Feld) | nein | ja (Feld) | nein | ja (Feld) | ja (Labor) | ja (Labor) |
| Kation (mg/l) | | | | | | | | |
| Li ⁺ | 2.73 | 2.74 | 1.83 | 1.84 | 7.86 | 7.96 | 10.4 | n.b. |
| Na ⁺ | 57400 | 56300 | 50600 | 50600 | 73500 | 76200 | 74700 | 63500 |
| K ⁺ | 195 | 198 | 187 | 183 | 793 | 818 | 1540 | 431 |
| Mg ²⁺ | 771 | 764 | 657 | 658 | 1440 | 1440 | 1290 | 1000 |
| Ca ²⁺ | 2610 | 2700 | 2060 | 2080 | 8590 | 8630 | 6050 | 2550 |
| Sr ²⁺ | 135 | 134 | 108 | 108 | 452 | 453 | 303 | n.b. |
| Mn ²⁺ | 1.09 | 1.06 | 0.63 | 0.63 | 10.4 | 10.2 | 18.2 | 2.16 |
| Fe ³⁺ | 10.8 | 10.4 | 11.4 | 11.5 | 65.4 | 63.8 | 113 | 54.0 |
| B ³⁺ | 21.2 | 21.7 | 16.7 | 16.5 | 43.3 | 43.4 | 61.3 ¹⁾ | 15.8 ¹⁾ |

Tabelle I: Ergebnisse der Kationenbestimmungen mittels ICP-OES. Zur Messungen wurden salpetersaure Proben (1 Gew.-% HNO₃) verwendet (¹⁾ Mittelwert aus zwei Messungen der gleichen Probe).

| Lokation (²⁾ aus: SEIBT et al. 1997) | Waren | Waren | Hamburg | Hamburg | Neubrandenburg | Neustadt-Glewe |
|---|-----------|----------|------------|------------|----------------|----------------|
| Probenbezeichnung | WRN798D | WRN798L | HH3 | HH4 | ²⁾ | ²⁾ |
| Datum Probenahme | 09.07.98 | 09.07.98 | 01.09.97 | 01.09.97 | | |
| Probenahme vor/nach Fördersondenfilter | nach | nach | Pumptest | Pumptest | nach | nach |
| zusätzlich gefiltert | ja (Feld) | nein | ja (Labor) | ja (Labor) | nein | nein |
| Anion (mg/l) | | | | | | |
| Cl ⁻ | 101500 | 101000 | 137400 | 136900 | 80000 | 137000 |
| Br ⁻ | 117 | 117 | 300 | 309 | 98 | 390 |
| (SO ₄) ²⁻ | 933 | 915 | 473 | 483 | 961 | 470 |
| (HCO ₃) ⁻ ²⁾ | 163 | | - | | 204 | 40 |

Tabelle II: Konzentrationen von Chlorid, Bromid und Sulfat der untersuchten Solen, ergänzt mit Daten von SEIBT et al. (1997)²⁾. Die Analytik erfolgte mit Ionenchromatographie in nicht angesäuerten Proben.

8.2 Liste der analysierten Gesteinsproben

| Bohrung | Probe | Teufe [m] | Stratigraphie | Kurzbezeichnung |
|------------------|-----------|-----------------|--|---|
| Neustadt-Glewe 1 | NG 1-16 | 2245.4–2245.63 | Rhätkeuper Contorta-Schichten | Mittelkörniger Quarzsandstein |
| | NG 1-19 | 2273.12–2273.29 | Dolomitmergel-Keuper/Postera Schichten | Grüngrauer Tonmergelstein |
| Neustadt-Glewe 2 | NG 2-1 | 1759.3–1759.45 | Aalen | Mittel-feinkörniger Sandstein, etwas C _{org} |
| | NG 2-3 | 1761.81–1761.88 | Aalen | C _{org} -reicher Feinsandstein |
| | NG 2-5 | 2173.18–2173.37 | Hettang | Dunkelgrauer, siltiger Tonstein mit Bioturbationen |
| | NG 2-7 | 2175.24–2175.5 | Hettang | Feinkörniger Quarzsandstein |
| | NG 2-9 | 2291.61–2292.05 | Rhätkeuper Contorta-Sch. | Mittelkörniger Quarzsandstein |
| | NG 2-15 | 2301.07–2301.09 | Rhätkeuper Contorta-Sch. | C _{org} -reicher toniger Siltstein |
| Neubrandenburg 2 | N2-1 | 1207.3–1207.56 | Rhätkeuper Triletes-Schichten | Matrixreicher Feinsandstein |
| | N2-4 | 1229.3–1229.45 | Rhätkeuper Contorta-Schichten | Feinkörniger, matrixreicher Sandstein |
| | N2-8 | 1261.74–1262 | Dolomitmergel-Keuper/Postera Schichten | Mittelkörniger Sandstein |
| | N2-10 | 1271.9–1272 | Dolomitmergel-Keuper/Postera Schichten | Grüngrauer Mergelstein |
| | N2-11 | 1274.45–1274.6 | Keuper Schilfsandstein | Matrixreicher, feinkörniger Sandstein |
| Neubrandenburg 3 | N3-12 | 1128.2–1128.4 | Hettang | Feinkörniger Sandstein |
| | N3-13 | 1144.37–1144.47 | Hettang | Rotbrauner Tonmergelstein |
| | N3-14 | 1188.01–1188.19 | Hettang | Feinkörniger Sandstein |
| | N3-16 | 1191.13–1191.3 | Rhätkeuper Triletes-Schichten | Tonhaltige Kohle |
| | N3-17 | 1233.47–1233.68 | Dolomitmergel-Keuper/Postera Schichten | Feinkörniger Sandstein |
| | N3-21 | 1274.45–1274.6 | Dolomitmergel-Keuper/Postera Schichten | Grüngrauer Tonmergelstein |
| Rheinsberg 1 | Rh1-1 | 1513.59–1513.82 | Hettang | Feinkörniger Sandstein |
| | Rh1-11 | 1574.9–1575.1 | Hettang | Feinkörniger Sandstein |
| | Rh 1-28 | 1682.95–1683.27 | Rhätkeuper Contorta-Schichten | Mittelkörniger Sandstein |
| | Rh 1-975 | 975 | | Toniger Siltstein |
| | Rh 1-1330 | 1330 | | Toniger, mittelgrauer Siltstein |
| | Rh 1-1200 | 1200 | | Toniger Sandstein |
| | Rh 1-1170 | 1170 | | Siltstein |

Tabelle III: Bearbeitete Kernproben (grau unterlegt: Aquifere; sonstige: Nebengesteine).

8.3 Mineralogie der Gesteinsproben

Die Proben wurden nach RDA (Röntgendiffraktometrische Analytik) und mikroskopischen Dünnschliffuntersuchungen in drei Gruppen eingeteilt. Die Einteilung der Gruppen erfolgte nach dem Quarz-Gehalt:

- Gruppe A: ≥ 90 Gew.-% Quarz
- Gruppe B: 70 bis 90 Gew.-% Quarz
- Gruppe C: 40 bis 70 Gew.-% Quarz

Da nicht von allen Proben Dünnschliffpräparate vorlagen, war auf Grund von Textureffekten bei der RDA (hervorgerufen durch Schichtsilikate) oft nur eine grobe Abschätzung des Modalbestandes möglich. Die Mineralgehalte der Probengruppen und die Einteilung der Proben in die einzelnen Gruppen zeigt Tabelle IV. Als Spurenmineral ist in vielen Proben Halit zu finden, eine durch Thermalwasser verursachte Verunreinigung. Als Schichtsilikate treten sowohl Glimmer- (Biotit, Muscovit) als auch Tonminerale (Kaolinit, Illit, Smektit) auf. Probe N 3-16 konnte bedingt durch ihren hohen Anteil an organischem Material hier nicht berücksichtigt werden: Es handelt sich um eine tonhaltige Kohle mit 64.91 Gew.-% Kohlenstoff und 33.81 Gew.-% H_2O ($\Sigma C+H_2O=98.72$ Gew.-%).

| [Gew.-%] | Gruppe A | Gruppe B | Gruppe C |
|----------------|--|---|---|
| Hauptmengeile: | ≥ 90 Quarz Rest: Calcit, Dolomit, Schichtsilikate | 70-90 Quarz 13-24 Schichtsilikate 4-14 Chlorit <20 Calcit, Dolomit <4 K-Feldspat, Pyrit, Siderit, Baryt | 40-70 Quarz 10-60 Dolomit, Calcit 5-35 Plagioklas 5-40 Schichtsilikate <10 K-Feldspat <15 Siderit <5 Pyrit, Chlorit, Anhydrit |
| Spuren: | Halit, Pyrit, Siderit, Gips | Rutil, Sphen, Halit, Gips | |
| Proben: | NG 1-16 NG 2-1 NG 2-7 NG 2-9 N 2-8 N 3-12 N 3-14 N 3-17 | NG 2-3 NG 2-5 N 2-1 N 2-4 Rh 1-1 Rh 1-11 Rh 1-28 Rh 1-975 Rh 1-1200 | NG 1-19 NG 2-15 N 2-10 N 2-11 N 3-13 N 3-21 Rh 1-1330 Rh 1-1170 |

Tabelle IV: Mineralbestand der ausgewählten Bohrkernproben.

8.4 Ergebnisse der RFA- und IR-Analytik an den Gesteinsproben

Bei den Proben, wo der C-Gehalt nicht komplett als reiner Kohlenstoff oder als Carbonat und der S-Gehalt nicht eindeutig als Sulfat oder Sulfid zu indentifizieren war, wurde der Glühverlust bestimmt, um eine Summenbilanz zu ermöglichen. Die Gehalte von H_2O , CO_2 und S wurden mit IR-Spektroskopie bestimmt, die übrigen Komponenten mittels Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA).

*Anmerkung zu Probe Rh 1-1330: Hier wurde bei der Summenbilanz der Schwefelgehalt als Sulfat berechnet. Die RDA-Analytik ergab jedoch, daß der größte Teil des Schwefels als Pyrit gebunden ist. Daher übersteigt die Summe 100 Gew.-%. Die Berechnung der Summe mit Schwefel als Sulfid ergibt 99.64 Gew.-%.

Analysen ohne Glühverlustbestimmung

| Probe | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | H ₂ O | CO ₂ | SO ₃ | Summe | S |
|------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|---------|------|
| NG 1-16 | 96.8 | 0.08 | 0.8 | 0.40 | 0.001 | 0.03 | 0.12 | <0.1 | 0.26 | 0.02 | 0.34 | 0.25 | 0.47 | 99.57 | 0.19 |
| NG 2-1 | 95.0 | 0.16 | 1.3 | 0.45 | 0.005 | 0.08 | 0.22 | <0.1 | 0.43 | 0.02 | 0.62 | 0.86 | 0.14 | 99.29 | 0.06 |
| NG 2-7 | 95.0 | 0.26 | 1.7 | 0.33 | 0.003 | 0.07 | 0.12 | <0.1 | 0.42 | 0.03 | 0.60 | 0.55 | 0.21 | 99.29 | 0.08 |
| NG 2-9 | 93.5 | 0.33 | 0.8 | 0.82 | 0.025 | 0.36 | 0.74 | <0.1 | 0.19 | 0.02 | 0.47 | 1.58 | 0.61 | 99.45 | 0.24 |
| N 2-1 | 82.5 | 0.59 | 5.7 | 1.49 | 0.047 | 0.99 | 1.65 | 0.64 | 1.11 | 0.06 | 1.65 | 2.76 | 0.11 | 99.30 | 0.04 |
| N 2-4 | 91.4 | 0.77 | 4.5 | 0.32 | 0.001 | 0.08 | 0.10 | 0.52 | 0.35 | 0.03 | 1.39 | 0.29 | 0.12 | 99.87 | 0.05 |
| N 2-8 | 94.1 | 0.19 | 1.6 | 0.34 | 0.005 | 0.06 | 0.42 | 0.27 | 0.62 | 0.02 | 0.53 | 0.95 | 0.12 | 99.23 | 0.05 |
| N 3-12 | 91.9 | 0.21 | 2.6 | 0.46 | 0.008 | 0.09 | 0.56 | 0.31 | 1.01 | 0.02 | 0.74 | 1.15 | 0.21 | 99.27 | 0.08 |
| N 3-14 | 93.8 | 0.23 | 1.6 | 0.48 | 0.010 | 0.09 | 0.67 | <0.1 | 0.45 | 0.03 | 0.57 | 1.10 | 0.11 | 99.14 | 0.04 |
| N 3-17 | 93.1 | 0.23 | 2.3 | 0.34 | 0.004 | 0.07 | 0.50 | 0.18 | 0.79 | 0.02 | 0.64 | 0.92 | 0.07 | 99.16 | 0.03 |
| Rh 1-1 | 89.3 | 0.29 | 2.4 | 2.01 | 0.039 | 0.55 | 0.71 | <0.1 | 0.63 | 0.03 | 0.83 | 2.07 | 0.51 | 99.37 | 0.20 |
| Rh 1-11 | 93.2 | 0.14 | 1.3 | 1.49 | 0.004 | 0.06 | 0.23 | <0.1 | 0.49 | 0.02 | 0.52 | 0.53 | 2.27 | 100.25 | 0.91 |
| Rh 1-28 | 94.5 | 0.10 | 1.2 | 0.66 | 0.002 | 0.04 | 0.16 | 0.21 | 0.54 | 0.02 | 0.45 | 0.54 | 0.99 | 99.41 | 0.40 |
| Rh 1-1330* | 51.9 | 0.95 | 21.4 | 7.04 | 0.040 | 2.41 | 0.55 | 0.95 | 3.63 | 0.11 | 7.64 | 2.03 | 2.47 | 101.12* | 0.99 |

Tabelle V: Hauptbestandteile (in Gew.-%, *siehe Text).

| Probe | Ba | Cr | Ni | Rb | Sr | V | Y | Zr |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| NG 1-16 | 212 | 12 | <10 | 11 | 39 | <10 | <10 | 59 |
| NG 2-1 | 132 | 22 | <10 | 13 | 31 | 14 | <10 | 109 |
| NG 2-7 | 297 | 48 | <10 | 12 | 58 | 12 | <10 | 309 |
| NG 2-9 | 105 | 68 | <10 | 7 | 34 | 16 | <10 | 233 |
| N 2-1 | 227 | 82 | 17 | 40 | 58 | 54 | 33 | 934 |
| N 2-4 | 168 | 77 | 8 | 13 | 38 | 27 | 32 | 944 |
| N 2-8 | 160 | 32 | <10 | 19 | 34 | <10 | <10 | 214 |
| N 3-12 | 236 | 33 | <10 | 27 | 46 | 13 | <10 | 230 |
| N 3-14 | 103 | 57 | <10 | 15 | 35 | 11 | <10 | 417 |
| N 3-17 | 211 | 41 | <10 | 24 | 45 | 10 | <10 | 248 |
| Rh 1-1 | 221 | 54 | 11 | 18 | 32 | 20 | <10 | 386 |
| Rh 1-11 | 120 | 23 | <10 | 16 | 23 | 11 | <10 | 151 |
| Rh 1-28 | 155 | 20 | <10 | 15 | 30 | <10 | <10 | 99 |
| Rh 1-1330 | 317 | 128 | 54 | 171 | 118 | 144 | 27 | 156 |

Tabelle VI: Spurenelemente (in ppm).

Analysen mit Glühverlustbestimmung

| Probe | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | GV | Summe | S | H ₂ O | CO ₂ |
|-----------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|------|--------|------|------------------|-----------------|
| NG 1-19 | 42.4 | 0.35 | 4.6 | 3.59 | 0.381 | 8.91 | 14.98 | 0.55 | 1.41 | 0.04 | 23.2 | 100.41 | 0.03 | 1.43 | 22.5 |
| NG 2-3 | 76.3 | 0.37 | 2.9 | 3.09 | 0.011 | 0.24 | 0.21 | 0.43 | 0.68 | 0.04 | 14.9 | 99.17 | 1.66 | 5.42 | 34.6 |
| NG 2-5 | 61.0 | 1.23 | 17.9 | 5.94 | 0.073 | 1.80 | 0.25 | 0.74 | 2.91 | 0.12 | 7.44 | 99.40 | 0.12 | 6.19 | 5.74 |
| NG 2-15 | 47.9 | 2.28 | 25.1 | 5.12 | 0.029 | 2.28 | 0.15 | 1.46 | 4.03 | 0.09 | 10.3 | 98.74 | 0.97 | 7.80 | 5.83 |
| N 2-10 | 56.2 | 0.75 | 11.5 | 4.73 | 0.171 | 4.24 | 5.67 | 1.61 | 3.16 | 0.10 | 11.0 | 99.13 | 0.17 | 3.66 | 8.41 |
| N 2-11 | 66.8 | 0.54 | 11.2 | 2.74 | 0.190 | 1.73 | 4.50 | 3.81 | 1.62 | 0.11 | 7.42 | 100.66 | 1.15 | 1.64 | 3.60 |
| N 3-13 | 55.9 | 1.34 | 19.7 | 7.09 | 0.173 | 1.15 | 0.35 | 1.20 | 2.16 | 0.08 | 10.2 | 99.34 | 0.05 | 7.02 | 7.88 |
| N 3-21 | 32.3 | 0.55 | 11.9 | 6.34 | 0.142 | 8.23 | 13.09 | 1.41 | 3.94 | 0.22 | 21.8 | 99.92 | 0.60 | 4.17 | 17.9 |
| Rh 1-975 | 62.1 | 0.24 | 5.2 | 2.47 | 0.048 | 0.87 | 13.72 | 0.25 | 1.23 | 1.30 | 12.3 | 99.73 | 0.38 | 2.14 | 10.9 |
| Rh 1-1170 | 53.7 | 0.74 | 13.4 | 8.55 | 0.081 | 1.90 | 5.35 | 0.51 | 2.47 | 0.21 | 12.0 | 98.91 | 0.64 | 5.56 | 10.2 |
| Rh 1-1200 | 59.7 | 0.62 | 10.0 | 7.83 | 0.067 | 1.46 | 5.33 | 0.36 | 1.90 | 0.22 | 11.3 | 98.79 | 1.43 | 4.30 | 9.74 |

Tabelle VII: Hauptbestandteile (in Gew.-%, GV=Glühverlust).

| Probe | Ba | Cr | Ni | Rb | Sr | V | Y | Zr |
|-----------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| NG 1-19 | 201 | 39 | 23 | 40 | 217 | 54 | 16 | 238 |
| NG 2-3 | 133 | 77 | 29 | 23 | 67 | 61 | <10 | 241 |
| NG 2-5 | 288 | 118 | 44 | 124 | 148 | 142 | 41 | 351 |
| NG 2-15 | 333 | 182 | 76 | 158 | 211 | 165 | 58 | 813 |
| N 2-10 | 211 | 70 | 28 | 100 | 231 | 61 | 27 | 360 |
| N 2-11 | 377 | 60 | 26 | 55 | 317 | 60 | 21 | 207 |
| N 3-13 | 324 | 105 | 37 | 109 | 87 | 125 | 45 | 352 |
| N 3-21 | 224 | 83 | 45 | 120 | 576 | 73 | 16 | 132 |
| Rh 1-975 | 195 | 57 | 63 | 51 | 321 | 60 | <10 | 72 |
| Rh 1-1170 | 216 | 138 | 68 | 96 | 144 | 187 | 24 | 205 |
| Rh 1-1200 | 247 | 108 | 59 | 74 | 188 | 125 | 18 | 242 |

Tabelle VIII: Spurenelemente (in ppm).

8.5 Ergebnisse der Spurenelementbestimmung an Gesteinsproben mit ICP-MS

| [ppm] | NG 1-16 | NG 1-19 | NG 2-1 | NG 2-3 | NG 2-5 | NG 2-7 | NG 2-9 | NG 2-15 | N 3-12 | N 3-13 | N 3-14 | N 3-16 | N 3-17 |
|-------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Li | 3.4 | 8.5 | 7.2 | 20 | 138 | 6.2 | 3.4 | 295 | 8.9 | 129 | 7.0 | 3.3 | 9.3 |
| Sc | <1 | 6.1 | 1.0 | 2.7 | 16 | 1.1 | <1 | 19 | 1.4 | 17 | 1.2 | 11 | 1.3 |
| Co | 1.6 | 5.9 | 2.0 | 14 | 19 | 3.0 | 2.3 | 70 | 4.3 | 25 | 2.8 | 47 | 1.7 |
| Ni | 3.8 | 13.3 | 5.7 | 27 | 45 | 3.8 | 5.1 | 93 | 6.9 | 36 | 4.4 | 60 | 5.3 |
| Cu | 19 | 15 | 29 | 15 | 19 | 6.0 | 9.8 | 37 | 8.2 | 27 | 5.9 | 3.4 | 5.6 |
| Zn | 6.3 | 17 | 11 | 19 | 60 | 16 | 11 | 84 | 13 | 72 | 12 | 38 | 13 |
| Ga | <1 | 5.6 | 1.7 | 4.8 | 24 | 1.7 | <1 | 39 | 2.6 | 25 | 1.8 | 9.5 | 2.5 |
| Rb | 7.4 | 36 | 11 | 21 | 116 | 12 | 5.6 | 129 | 27 | 102 | 13 | 13 | 22 |
| Sr | 34 | 202 | 26 | 58 | 133 | 52 | 30 | 180 | 42 | 76 | 30 | 100 | 40 |
| Nb | 1.4 | 6.4 | 3.1 | 5.9 | 23 | 4.1 | 4.1 | 40 | 4.2 | 25 | 4.3 | 3.4 | 4.3 |
| Sn | 1.9 | 0.84 | 3.1 | 2.2 | 3.5 | 0.51 | 0.83 | 5.5 | 0.73 | 3.6 | 0.50 | 0.75 | 0.56 |
| Sb | 0.12 | 0.26 | 0.19 | 0.84 | 0.56 | 0.25 | 0.16 | 1.2 | 0.21 | 0.49 | 0.19 | 6.7 | 0.25 |
| La | 3.9 | 17 | 4.4 | 12 | 51 | 11 | 4.60 | 44 | 9.0 | 49 | 9.7 | 5.3 | 11.4 |
| Ce | 7.4 | 45 | 9.0 | 25 | 111 | 25 | 8.7 | 98 | 18 | 113 | 20 | 10 | 24 |
| Pr | 0.84 | 4.4 | 0.98 | 2.7 | 12 | 2.7 | 0.99 | 9.9 | 2.0 | 12 | 2.2 | 1.3 | 2.6 |
| Nd | 3.0 | 17 | 3.7 | 9.5 | 45.3 | 10.5 | 3.7 | 35 | 7.5 | 45 | 8.2 | 5.2 | 9.8 |
| Sm | 0.52 | 3.5 | 0.65 | 1.6 | 8.4 | 1.9 | 0.78 | 6.0 | 1.4 | 8.5 | 1.4 | 1.4 | 1.7 |
| Eu | <0.5 | 0.75 | <0.5 | <0.5 | 1.8 | <0.5 | <0.5 | 1.3 | <0.5 | 1.9 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Gd | 0.53 | 3.6 | 0.68 | 1.8 | 8.4 | 1.7 | 0.89 | 6.4 | 1.4 | 8.6 | 1.5 | 2.1 | 1.7 |
| Tb | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 1.1 | <0.5 | <0.5 | 0.89 | <0.5 | 1.1 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Dy | <0.5 | 2.5 | <0.5 | 1.3 | 5.8 | 0.97 | 0.75 | 5.3 | 0.97 | 6.2 | 1.0 | 3.9 | 0.96 |
| Ho | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 1.1 | <0.5 | <0.5 | 1.1 | <0.5 | 1.2 | <0.5 | 0.84 | <0.5 |
| Er | <0.5 | 1.4 | <0.5 | 0.79 | 3.3 | 0.58 | <0.5 | 3.4 | 0.57 | 3.6 | 0.61 | 2.5 | 0.53 |
| Tm | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.52 | <0.5 | 0.50 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Yb | <0.5 | 1.2 | <0.5 | 0.77 | 3.0 | 0.54 | <0.5 | 3.6 | 0.55 | 3.2 | 0.60 | 2.3 | <0.5 |
| Lu | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.57 | <0.5 | 0.50 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Pb | 3.7 | 4.3 | 8.0 | 34 | 13 | 6.4 | 14 | 48 | 16 | 10 | 9.4 | 7.7 | 20 |
| Th | 0.97 | 6.3 | 1.2 | 4.6 | 17 | 2.9 | 1.7 | 22 | 2.5 | 15 | 3.2 | 2.7 | 2.6 |
| U | 0.23 | 1.6 | 0.35 | 0.74 | 3.4 | 0.69 | 0.59 | 13 | 0.65 | 5.3 | 0.75 | 3.3 | 0.80 |

Tabelle IX

Ergebnisse der Spurenelementbestimmung an Gesteinsproben mit ICP-MS (Fortsetzung)

| [ppm] | N 3-21 | N 2-1 | N 2-4 | N 2-8 | N 2-10 | N 2-11 | Rh 1-1 | Rh 1-11 | Rh 1-28 | Rh 1-975 | Rh 1-1170 | Rh 1-1200 | Rh 1-1330 |
|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Li | 25 | 14 | 6.3 | 6.6 | 26 | 26.1 | 10.0 | 6.1 | 5.2 | 33 | 124 | 77 | 91 |
| Sc | 11 | 5.4 | <1 | 1.0 | 6.7 | 8.5 | 2.3 | <1 | <1 | 5.2 | 13 | 9.9 | 18 |
| Co | 17 | 9.4 | 1.9 | 2.0 | 13 | 11 | 3.9 | 4.5 | 14 | 13 | 18 | 16 | 20 |
| Ni | 39 | 16 | 5.5 | 6.4 | 22 | 31 | 11 | 8.0 | 9.3 | 54 | 61 | 52 | 59 |
| Cu | 25 | 12 | 4.6 | 5.13 | 12 | 12 | 19 | 6.9 | 24 | 13 | 20 | 17 | 36 |
| Zn | 48 | 23 | 32 | 30 | 33 | 65 | 18 | 20 | 25 | 63 | 113 | 81 | 110 |
| Ga | 16 | 7.3 | 1.7 | 1.7 | 8.7 | 12 | 2.8 | 1.4 | 1.3 | 6.6 | 17 | 13 | 28 |
| Rb | 116 | 38 | 17 | 17 | 42 | 55 | 17 | 13 | 14 | 49 | 93 | 70 | 144 |
| Sr | 554 | 52 | 31 | 32 | 114 | 308 | 28 | 21 | 25 | 312 | 137 | 183 | 106 |
| Nb | 10 | 11 | 3.8 | 3.9 | 9.3 | 8.5 | 5.1 | 2.8 | 2.0 | 5.2 | 15 | 13 | 18 |
| Sn | 2.2 | 1.1 | 0.44 | 0.38 | 1.3 | 1.7 | 2.0 | 0.53 | 3.8 | 1.2 | 2.3 | 1.8 | 3.8 |
| Sb | 0.56 | 0.41 | 0.22 | 0.19 | 1.2 | 0.62 | 0.30 | 0.23 | 0.19 | 0.65 | 0.62 | 0.59 | 0.72 |
| La | 24.0 | 40.8 | 8.0 | 8.34 | 21 | 24 | 13 | 6.8 | 5.1 | 17 | 32 | 25 | 40 |
| Ce | 54 | 89 | 16 | 17 | 46 | 50 | 29 | 15 | 11 | 43 | 76 | 60 | 83 |
| Pr | 6.0 | 9.7 | 1.8 | 1.9 | 5.0 | 5.7 | 3.0 | 1.6 | 1.1 | 4.3 | 8.4 | 6.6 | 9.7 |
| Nd | 23 | 37 | 6.6 | 6.7 | 19 | 22 | 11 | 5.9 | 4.2 | 16 | 32 | 25 | 36 |
| Sm | 4.3 | 6.9 | 1.1 | 1.2 | 3.5 | 4.2 | 2.1 | 1.1 | 0.73 | 3.2 | 6.2 | 5.0 | 6.6 |
| Eu | 0.91 | 1.3 | <0.5 | <0.5 | 0.73 | 1.0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.70 | 1.4 | 1.1 | 1.5 |
| Gd | 4.4 | 6.9 | 1.1 | 1.2 | 3.7 | 4.5 | 2.1 | 1.1 | 0.77 | 3.3 | 6.4 | 5.1 | 6.6 |
| Tb | 0.56 | 0.85 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.60 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.86 | 0.67 | 0.84 |
| Dy | 3.1 | 4.6 | 0.70 | 0.73 | 2.9 | 3.4 | 1.4 | 0.71 | 0.50 | 2.1 | 4.7 | 3.7 | 4.6 |
| Ho | 0.61 | 0.86 | <0.5 | <0.5 | 0.57 | 0.63 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 0.88 | 0.68 | 0.88 |
| Er | 1.8 | 2.6 | <0.5 | <0.5 | 1.7 | 1.9 | 0.86 | <0.5 | <0.5 | 1.1 | 2.6 | 2.0 | 2.7 |
| Tm | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Yb | 1.6 | 2.3 | <0.5 | <0.5 | 1.6 | 1.7 | 0.83 | <0.5 | <0.5 | 0.92 | 2.4 | 1.9 | 2.4 |
| Lu | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Pb | 13 | 12 | 11 | 11 | 12 | 12 | 9.4 | 8.6 | 6.1 | 17 | 25 | 25 | 26 |
| Th | 9.6 | 9.2 | 2.3 | 2.4 | 6.7 | 7.9 | 4.9 | 1.9 | 1.3 | 4.0 | 13 | 9.5 | 13 |
| U | 3.9 | 2.7 | 0.58 | 0.60 | 2.5 | 2.0 | 1.1 | 0.53 | 0.36 | 5.0 | 2.3 | 2.2 | 2.4 |

Tabelle IX (Fortsetzung)

8.6 Geologische Zeitskala (bezogen auf N-Deutschland)

Auf den folgenden Seiten sind in den Abbildungen I und II die geologischen Zeitskalen des Känozoikums und des Mesozoikums zu finden. Hinzugefügt sind jeweils die für das Gebiet, aus dem die Proben stammen, spezifischen stratigraphischen Einheiten sowie die Subsidenzstadien (nach SCHWAB, 1985), das Sedimentationsmilieu und die Erosionsphasen (nach SCHWAB, 1985; ZIEGLER 1990). Die Tafeln wurden nach den Arbeiten von MENNING (1995, 1997) modifiziert.

Die gepunktet unterlegten Einheiten gelten als potentielle Speicher zur hydrothermalen Energiegewinnung (vgl. Kapitel 1). Die senkrecht schraffierten Felder stellen großräumige Schichtlücken dar.

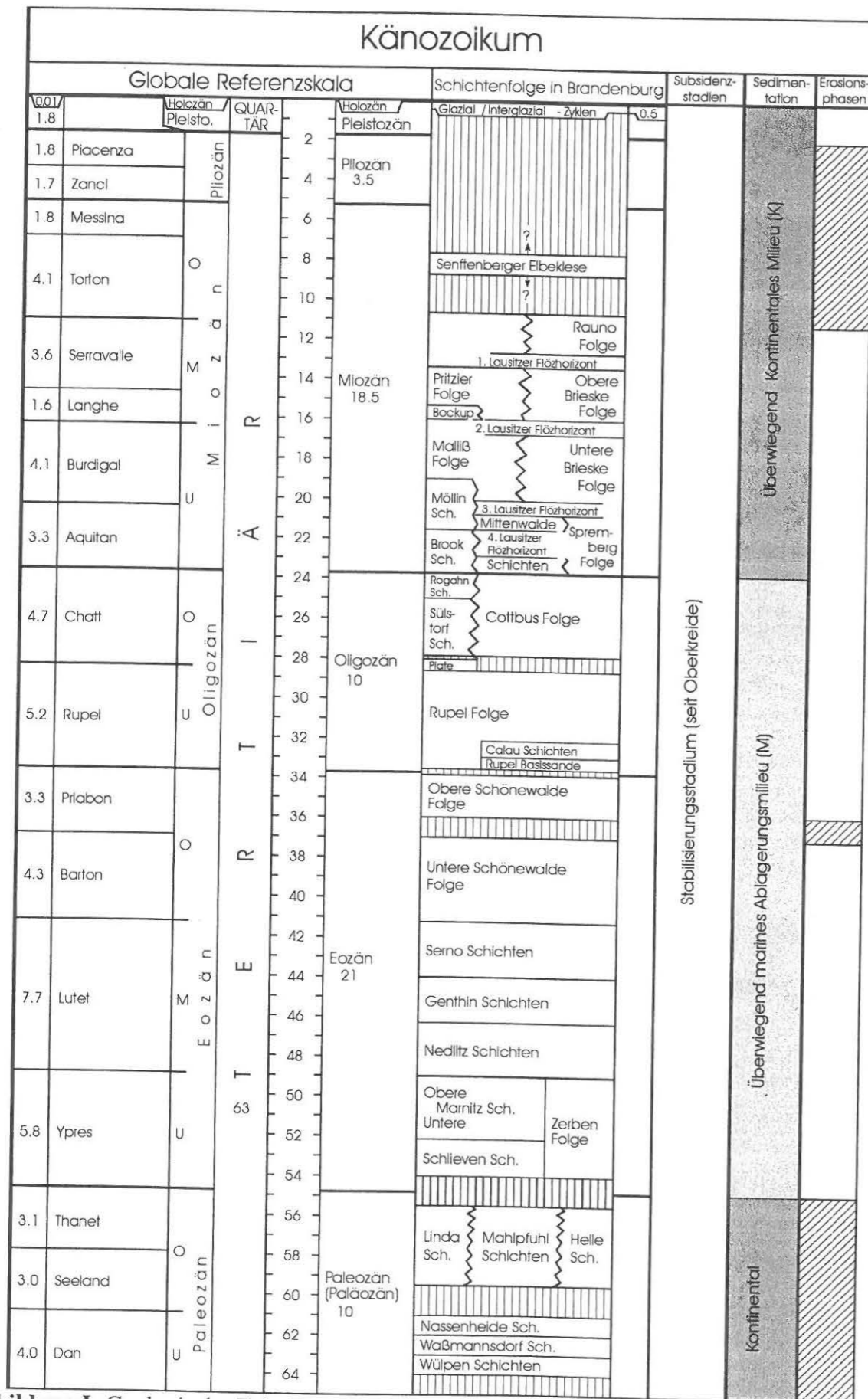


Abbildung I: Geologische Zeitskala des Känozoikums modifiziert nach MENNING (1997).

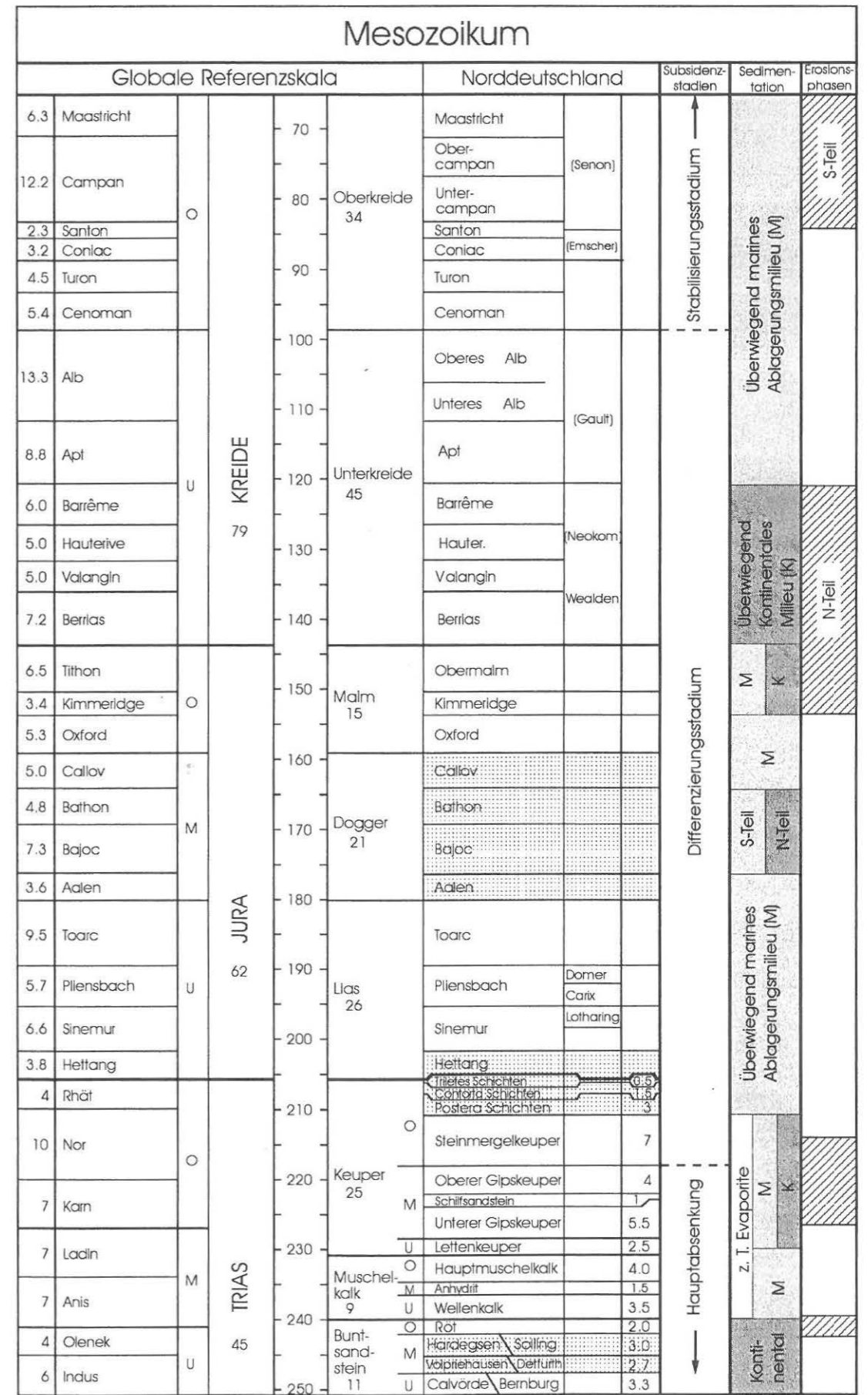


Abbildung II: Geologische Zeitskala des Mesozoikums modifiziert nach MENNING (1995, 1997).

Danksagung

Mein erster Dank gilt meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Jörg Erzinger, auf dessen Anregung hin diese Arbeit entstand. Er war stets ansprechbar. Die zahlreichen Diskussionen und kritischen Hinweise haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Vielen herzlichen Dank Herrn Prof. Dr. Hans-Wolfgang Hubberten (Universität Potsdam – Alfred-Wegener-Institut, Forschungsstelle Potsdam) für die Anfertigung des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Egon Althaus (Universität Karlsruhe) danke ich vielmals für die Übernahme der externen Begutachtung.

Bei Herrn Dr. Ernst Huenges, dem Leiter der Projektgruppe „Geothermie“ am GFZ Potsdam, möchte ich mich für die Unterstützung sehr herzlich bedanken. Dabei gilt mein besonderer Dank dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung des Projektes.

Ein herzliches Dankeschön an die Betreiber der geothermischen Heizwerke (Erdwärme Neustadt-Glewe GmbH, Stadtwerke Neubrandenburg und Waren) und die Geothermie Neubrandenburg GmbH (GTN). Ohne deren Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Mein ganz persönliches Dankeschön Herrn Dr. Peer Hoth (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berlin) und Herrn Dr. Wolfgang Bach (Woods Hole Oceanographic Institution, Massachusetts) für ihre permanente Hilfsbereitschaft und die zahlreichen konstruktiven Anmerkungen sowie die Bereitstellung der Gesteinsproben durch Dr. Peer Hoth.

Allen Mitarbeitern des Projektbereiches 4.2 am GFZ Potsdam und der Projektgruppe „Geothermie“, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, spreche ich meinen herzlichen Dank aus. Dabei möchte ich einen besonderen Dank richten an: die „gas-guys“ Dr. Martin Zimmer, Dipl.-Chem. Thomas Wiersberg und Christian Kujawa; Dr. Samuel Niedermann und Enzio Schnabel für die Edelgasisotopenanalytik; an Dr. Axel K. Schmitt für die hilfreichen Anregungen; sowie an Frau Erika Kramer, Frau Heike Rothe, Dipl.-Krist. Rudolf Naumann und die Kollegen im Isotopenlabor, Dr. Rolf L. Romer und Frau Dipl.-Min. Anette Meixner.

Folgenden Kollegen schulde ich großen Dank: Frau Dr. Andrea Seibt für die inspirierende Zusammenarbeit und das „Öffnen von Türen“ sowie Herrn Dipl.-Geophys. Kemal Erbas und Herrn Dr. Hans-Jürgen Dittfeld für die Unterstützung bei der Gezeitenmodellierung.

Herrn Dr. Eckard Faber (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover) danke ich für die Zusammenarbeit bei der C-Isotopenanalytik und die fruchtbaren Diskussionen.

Danke auch Herrn Dr. Ulrich Wand (Alfred-Wegener-Institut, Forschungsstelle Potsdam) für die wertvolle Unterstützung bei der Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenanalytik.

Herzlichen Dank Herrn Dr. Michael G. Siemann (TU Clausthal) für die Zusammenarbeit bei der Anwendung des Programms SALZ.

Ohne die wertvolle Unterstützung von Regina und die Unterstützung, vor allem finanzieller Art, von Seiten meiner Familie, insbesondere meiner Eltern, hätte ich diese Aufgabe nicht übernehmen können. Ich danke Euch dafür.

Alle, die an dieser Arbeit direkt oder indirekt mitgewirkt haben und an dieser Stelle nicht erwähnt werden, bitte ich um Nachsicht. Auch Euch: Vielen herzlichen Dank !