

4 Hydrochemische Charakterisierung mesozoischer Tiefenwässer

4.1 Chemische Charakterisierung der Thermalwässer

Peer Hoth, Andrea Seibt und Torsten Kellner

Die in Norddeutschland anzutreffenden Thermalwässer umfassen ausgehend vom Gesamtlösungsinhalt ein breites Spektrum an Salzwässern und Solen, das von durch Oberflächenwasser beeinflussten Salzwässern über gering konzentrierte (36-150 g/l) bis hin zu konzentrierten (150 - 280 g/l) und hoch konzentrierten Salzlösungen (> 280 g/l) reicht. Alle diese norddeutschen Thermalwässer sind nach der Klassifikation von Nicholson (1993) Teil niedrig temperierter Geothermalsysteme zumeist statischer, teilweise jedoch auch dynamischer Art. In Norddeutschland sind diese Wässer besonders im Rahmen der Erdöl- und Erdgasexploration, bei der direkten Thermalwassererkundung sowie im Rahmen von Projekten zur Untergrundspeicherung bzw. Endlagerung untersucht worden. Die Zahl der Analysen von Erdöl- und Erdgasbegleitwässern übertrifft dabei die der Wasseruntersuchungen in den anderen Projekten um ein vielfaches. Umfassende hydrochemische Analysen der Wässer sind relativ selten, da beim größten Teil der Untersuchungen die Analytik projektspezifisch bedeutender Inhaltsstoffe im Vordergrund stand. Da außerdem ein Teil der Daten nicht frei zugänglich ist, gibt es nur relativ wenig Publikationen, die sich mit der Charakterisierung und der Genese der Thermalwässer Norddeutschlands befassen [z. B. Carlé, 1975; Müller und Papendieck, 1975; Thomas 1994].

Folgende Bedingungen bzw. Prozesse haben den Chemismus der heute vor allem in porösen Sandsteinen aber auch in geklüfteten Klastiten und Karbonaten des Norddeutschen Beckens gespeicherten Thermalwässer hauptsächlich geprägt:

- Einschluß eines primär marinen Porenwassers (Formationswasser Typ A) im Speicherhorizont während dessen Sedimentation bzw. Frühdiagenese
- Einschluß eines durch Evaporationsprozesse (z. T. auch durch oberflächennahe Subrosion) entstandenen primär hypersalinen Porenwassers im Speicherhorizont (Formationswasser Typ B)
- Einfluß meteorischer Wässer (Eindringen von Oberflächenwässern in die Tiefe über permeable Schichten und Störungszonen)
- Ablaugung von Salzgesteinen im tieferen Untergrund
- Kompaktion der Sedimentgesteine (Kompaktionswässer)
- Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen im Verlauf der Diagenese der Reservoir- und der Reservoirnebengesteine (diagenetisch-metamorphe Wässer)
- mikrobiologische Prozesse.

Bei der Charakterisierung und Klassifizierung der Thermalwässer des Norddeutschen Beckens stehen spezifische Eigenschaften der Wässer der verschiedenen stratigraphischen Einheiten, die Aufzeichnung regionaler Trends und Tiefenabhängigkeiten, Schlußfolgerungen zur Genese sowie Aussagen zum Verhalten dieser Wässer bei unterschiedlichen technologischen Prozessen im Vordergrund. Die Klassifizierung der Wässer erfolgt deshalb vor allem nach dem Gesamtlösungsinhalt, nach Temperatur sowie Eh- und pH-Werten und nach den Mengenverhältnissen der Hauptbestandteile.

Für einen großen Teil von Sedimentbecken ist eine mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Zunahme der Salinität der Wässer mit steigender Tiefe charakteristisch [Müller und Papendieck, 1975; Dickey, 1968 und 1979; Bachu, 1995; Bachu und Hitchon, 1996; Carpenter, 1978; Kharaka et al., 1987; Laier, 1989]. Diese vertikalen Salinitätsgradienten der Porenwäs-

ser treten insbesondere in Sedimentbecken mit tief versenkten Evaporitfolgen auf. In der Literatur wird dieses Phänomen unterschiedlich diskutiert. So vermutet z. B. Land (1987), daß Porenwasserbewegungen in Sedimentbecken relativ ungehindert über geologische Zeiträume hinweg erfolgen können und sich deshalb eine Dichteschichtung herausbildet. Untersuchungen zum gravitativen Absinken von Ionen, thermoelektrischen Effekten und zur Membranfiltration von Tonen haben, wie z. B. bei Klinge (1991) dargestellt, gezeigt, daß diese Effekte und Prozesse nur zu einer geringfügigen Veränderung bestehender Salzverteilungen führen können. Aus diesem Grund finden heute Vorstellungen über einen diffusen Transport von gelösten Salzen zwischen den Salinaren und der Oberfläche [Carpenter, 1978; Klinge, 1991] verstärkt Beachtung. Für letztgenannten Autor ist ein konstanter Salinitätsgradient dabei ein Beleg für einen im Gleichgewichtszustand befindlichen Transportvorgang. Besonders in Becken mit sehr mächtigen Sedimentfüllungen und in Becken, die bis zu ihrem unterlagernden Basement bzw. bis in dessen Nähe durch Bohrungen erschlossen sind, existiert parallel zu dem generellen Salinitäts/Tiefen-Trend mit dem Übergang von NaCl-Solen über Na-Ca-Mg-Cl- zu Ca-(Mg-Na)-Cl-Solen auch eine charakteristische Veränderung der Hauptinhaltsstoffe. Bei den in der Literatur beschriebenen Sedimentbecken ohne Salinitätsgradient handelt es sich sowohl um Becken mit zahlreichen, in verschiedenen Tiefen liegenden Evaporithorizonten als auch um solche ohne Evaporite. Vor allem Evaporite begleitende bzw. mit Evaporiten direkt in Verbindung stehende Schichtwässer weisen hohe Salinitäten ohne direkten Bezug zur Tiefenlage auf [Mortan and Land, 1987].

In Abbildung 4-1 sind die teufenbezogenen Variationen der Salinitäten von Tiefenwässern des Norddeutschen Beckens aus thermalwasserführenden Schichten (nachfolgend als Aquifere bezeichnet) unterschiedlichen Alters dargestellt. Es ist ersichtlich, daß eine generelle Abhängigkeit der Konzentration der Schichtwässer von der Tiefe nur für die Aquifere des Tertiärs, der Kreide, des Jura und der Oberen Trias vorliegt. Diese Abhängigkeit wird anhand des Datensatzes aus dem Ostteil des Beckens (überwiegender Anteil der Daten aus Müller und Papendieck (1975), ergänzt durch interne Thermalwasseranalysen von GTN (30) und GFZ (10)) besonders deutlich. Abweichungen von diesem Trend sind zumeist durch Ablaugungen von Salzgesteinen in der Nähe von Salzstöcken bedingt. Da die Daten der Wässer der vergleichbaren stratigraphischen Horizonte des Westteils des Beckens vor allem von Erdölexplorations- und Erdölfördergebieten in unmittelbarer Nähe zu Salzstrukturen stammen, liegen hier oft vom generellen Salinitätstrend der Abbildung 4-1 abweichende erhöhte Salinitäten vor. Dies und der hydrodynamische Einfluß von Störungszonen sind die wesentlichen Gründe dafür, daß bei diesen Wässern der Salinitäts/Tiefen-Trend kaum noch zu beobachten ist.

Die in Abbildung 4-1 dargestellten Wässer der stratigraphischen Einheiten des Buntsandsteins bis mittleren Keupers, des Zechsteins und des Rotliegenden weisen Salinitäten zwischen ca. 20 g/l und 500 g/l in einem Tiefenbereich von 500-3500 m auf. Dabei sind die extrem hohe Salinitäten mit über 350 g/l an intrasalinare Ablagerungen des Zechsteins gebunden; niedrige Salinitäten um 20 g/l in Ablagerungen des Buntsandsteins und des Mittleren Keupers gehen auf Infiltrationen meteorischer Wässer in den Beckenrandbereichen zurück. Der überwiegende Teil der in den Speicherhorizonten des Mittleren Keupers bis Rotliegenden auftretenden Formationswässer ist durch einen Gesamtlösungsinhalt zwischen 150 und 350 g/l gekennzeichnet. Charakteristisch dabei ist, daß sich mit Annäherung an die Salinarablagerungen des Zechsteins bzw. an die Salinareinschaltungen im Buntsandstein und Keuper die Salinitäten erhöhen und deshalb in Abbildung 4-1 für diese Formationswässer keine generelle Teufenabhängigkeit der Konzentration existiert.

Aus den unterschiedlichen Salinitäten der Thermalwässer läßt sich schlußfolgern [s. Müller und Papendieck, 1975], daß es sich bei den Thermalwässern einerseits um primär marine und

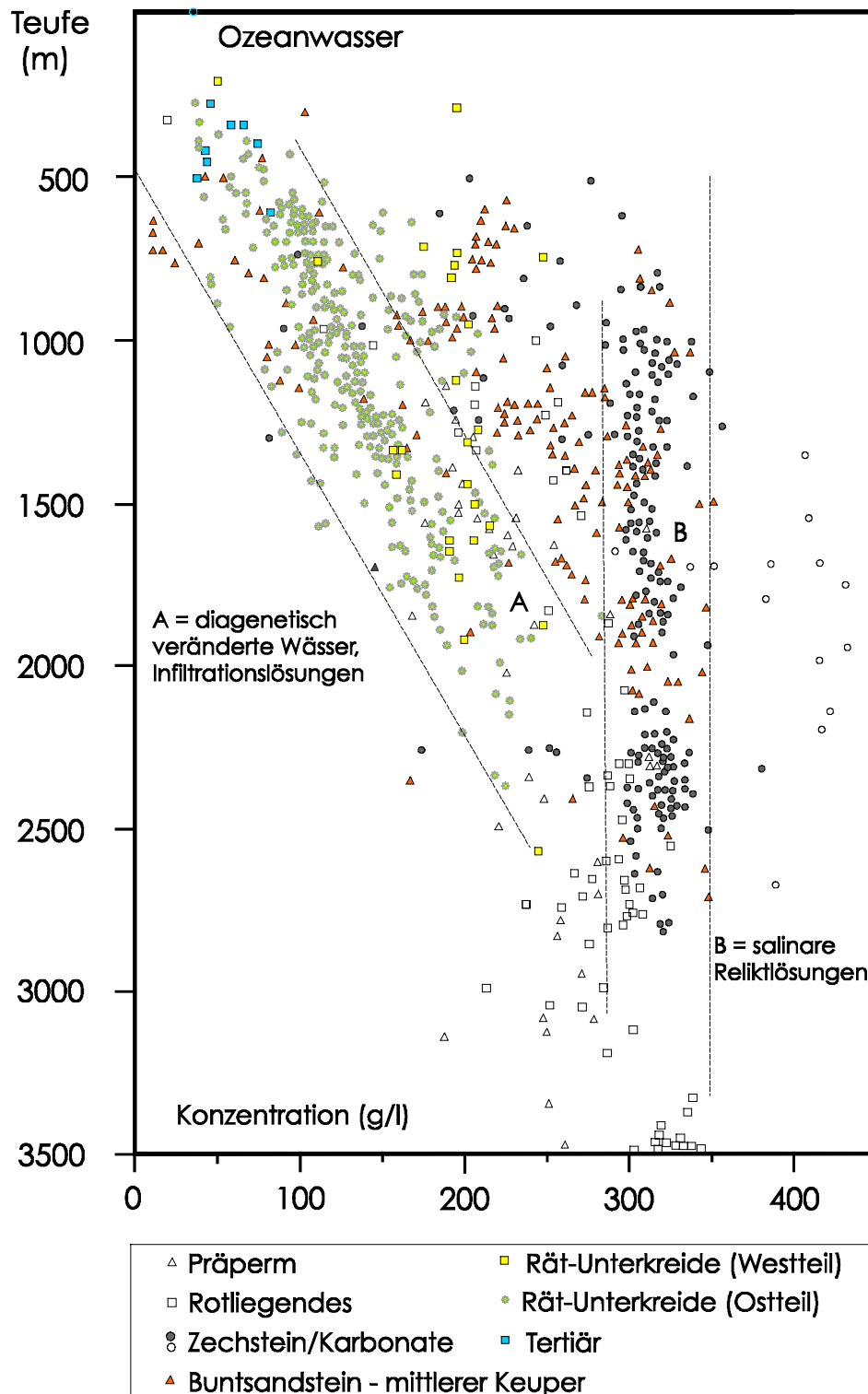


Abbildung 4-1: Gesamtmineralisation der Thermalwässer des Norddeutschen Beckens, Abbildung nach Müller und Papendieck (1975), ergänzt durch Daten von Thermalwasseranalysen von GTN, GFZ sowie aus Carlé (1975) und Schulz et al. (1994).

später diagenetisch veränderte Porenwässer, Infiltrationswässer und deren Gemische sowie andererseits um Ablaugungswässer und primär hypersalinare Reliktlösungen handelt. Diese Thermalwassertypen weisen auch charakteristische Unterschiede in der Konzentration der Haupt-, Neben- und Spurenkompontenten auf.

Nach der Klassifikation der Mineralwässer von Quentin (1969), bei der alle Ionen mit mindestens 20 mmol(eq)-% Berücksichtigung finden, handelt es sich bei den Formationswässern Norddeutschlands überwiegend um Na-Cl-, Na>>Ca>Mg/Na>>Mg>Ca-Cl- sowie um Ca>Na>Mg/Mg>Na>Ca-Cl-Typen. Charakteristische Unterschiede in den Kationengehalten zwischen den Formationswässern erlauben z. T. eine Tiefengliederung in ein postsalinare (über den Zechsteinsalinaren gelegenes), ein intrasalinare und ein subsalinare (unter den Zechsteinsalinaren gelegenes) Thermalwasserstockwerk [Müller und Papendieck, 1975]. Bei einer nur auf der Konzentrationsabfolge beruhenden Klassifikation dominieren im postsalinaren Bereich Na>>Ca>Mg-Cl-Wässer, während es sich bei den Wässern des intrasalinaren Stockwerks überwiegend um erdalkalibetonte Formationswässer der Typen Mg>Ca>Na, Mg>Na>Ca und Na>Mg>Ca handelt. Für das subsalinare Stockwerk sind Na>Ca>Mg- und Ca>Na>Mg- Wässer charakteristisch. Bei den Wässern des post- und subsalinaren Stockwerkes lassen sich bei den Gehalten an K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} und Sr^{2+} ähnliche Trends, wie sie bereits von Thomas (1994) bei der Analyse nordwestdeutscher Erdölbegleitwässer nachgewiesen worden sind, aufzeigen. Während K und Mg im Vergleich mit der Evaporationskurve von Meerwasser in den Thermalwässern überwiegend mit geringeren Konzentrationen vorliegen, sind Ca und Sr angereichert. Diese Verhältnisse stehen mit den folgenden charakteristischen diagenetischen Veränderungen der Sedimentgesteine des Beckens im Zusammenhang:

- Einbau von K und Mg in Schichtsilikate bei der Versenkungsdiagenese toniger Sedimentgesteine
- Zementation von Sandsteinen
- Umkristallisation und Dolomitisierung von Karbonatgesteinen.

Bei den Anionen der betrachteten Thermalwässer dominiert Chlorid. Der Chloridanteil steigt mit zunehmender Tiefe parallel zur Abnahme der Anteile an Hydrogencarbonat und Sulfat deutlich an, Redoxpotential und pH-Wert der Wässer nehmen mit der Tiefe ab. Ausnahmen von der generellen tiefenabhängigen und vor allem durch bakterielle Reduktion verursachten Abnahme der Sulfatkonzentration treten in Regionen mit starker Gips- und Anhydritablagung auf. Als Neben- und Spurenbestandteile besitzen vor allem K, NH_4^+ , Rb, Sr, Ba, Fe, Mn, Li, Si, Al, Zn, Pb, Cu, Cd, Bi sowie Br, B, I und organische Säuren Bedeutung. Die intra- und subsalinaren Tiefenwässer weisen im Vergleich mit den postsalinaren Tiefenwässern zumeist höhere Konzentrationen an diesen Komponenten auf. Weitere Hinweise auf die Genese der Thermalwässer lassen sich unter anderem aus den im folgenden betrachteten Elementverhältnissen bzw. Gehalten an Neben- und Spurenkomponenten sowie aus den im folgenden nicht weiter betrachteten Gehalten natürlicher stabiler und radioaktiver Isotope ableiten.

Die Br^- -Gehalte der Wässer liegen zwischen 50 und 5000 mg/l, wobei Werte über 2000 mg/l vor allem für die Zechsteinkarbonate typisch sind (Abbildung 4-2). Brom reichert sich bei der Evaporation von Wässern in der Restlösung an, so daß besonders nach einer beginnenden Halit-Abscheidung die Bromkonzentration stark ansteigt. Die höchsten Brom-Anreicherungen sind aus kontinentalen Salzseen bekannt. Nach Krejci-Graf (1980) ist Brom am stärksten in hochsalinaren nichtmarinen Salzwässern konzentriert. Das Br/Cl-Verhältnis wird seit den Untersuchungen von Rittenhouse (1967) zur Beurteilung der Herkunft und Genese von Formationswässern in Sedimentbecken verwendet.

Die in den Abbildungen 4-2 und 4-3 dargestellte hydrochemische Zusammensetzung des Meerwassers im Verlaufe der Evaporation ist durch einzelne Evaporationsstadien charakterisiert, die den Beginn der Ausfällung wichtiger Salze markieren. Entsprechende Daten finden sich in den Arbeiten von Valyashko (1956), Herrmann et al. (1973), Collins (1975), Harvie et al. (1980) und Matray (1988). Sie sind von Thomas (1994, Anlage 21) in Tabellenform zusammenfassend dargestellt. Aus den in Abbildung 4-2 dargestellten Thermalwässern lassen sich folgende Trends und Aussagen ableiten. Generell nimmt der Bromgehalt der Schichtwässern vom Tertiär über Kreide, Keuper, Buntsandstein zum Zechstein hin stark zu. Aus dem

Bromid/Chlorid-Diagramm wird die Korrelation zur Anreicherung des Broms in Restlösungen bei Evaporation von Meerwasser deutlich. Die Genese des überwiegenden Anteils der Zechsteinkarbonat-Wässer ist somit durch eine fortgeschrittene syngenetische Evaporation geprägt worden. Zechsteinwässer mit deutlich von der Evaporationskurve abweichenden Br-Gehalten weisen insbesondere auf Reaktionen mit Br-haltigen Gesteinen, auf Ablaugung von Steinsalz infolge salztektonischer Prozesse und auf Mischungen mit Kompaktionswässern aus dem Zechstein selbst bzw. mit anderen Formationswässern hin.

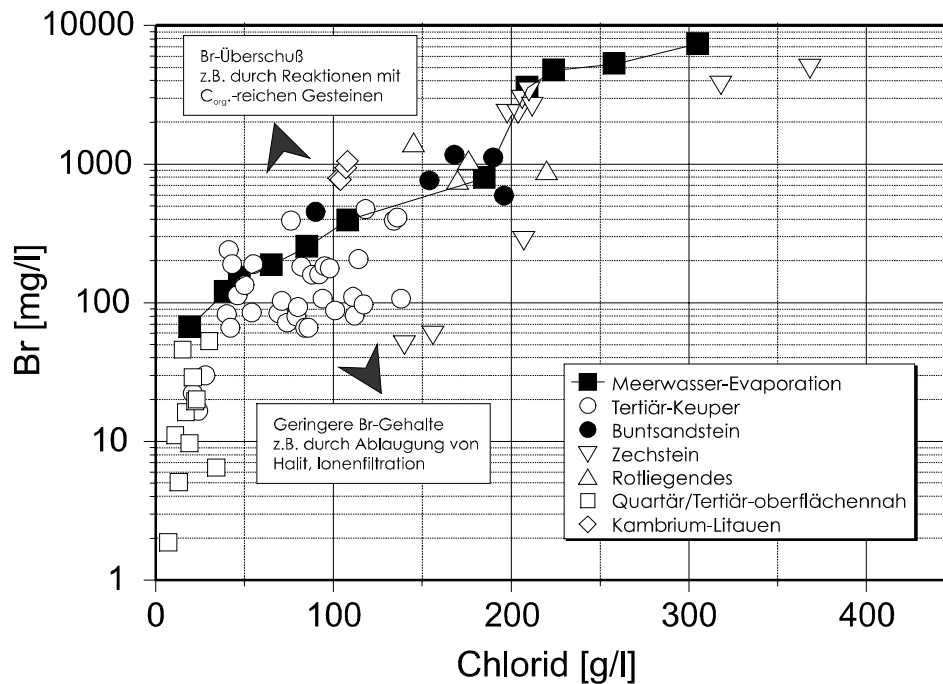


Abbildung 4-2: Br/Cl-Verhältnisse ausgewählter Schichtwässer Norddeutschlands [Quellen: Carlé, 1975; Müller und Papendieck, 1975; Thermalwasseranalysen von GTN und GFZ, Meerwasser-Evaporationskurve nach Thomas, 1994, Anlage 21)

Ein Großteil der dargestellten Schichtwässer der Aquifere des Tertiär bis Keuper zeigt gegenüber der Meerwasser-Evaporationskurve eine Verarmung an Bromid. Ursachen dafür liegen sowohl in salinartektonisch verursachten Ablaugungen von Halit als auch im Einfluß von Infiltrationswässern und von während der Diagenese aus den Sedimenten freigesetzten salinaren Wässern (z. B. Kompaktionswässer). Bei einigen der Formationswässer mit einer Anreicherung von Bromid gegenüber der Evaporationskurve ist eine Beziehung zu C_{org} -reichen Gesteinen offensichtlich. Gleiches gilt für die zum Vergleich im Diagramm 4-2 angegebenen Thermalwässer aus kambrischen Sandsteinen Litauens. Die Nebengesteine dieser altpaläozoischen Sandsteine sind C_{org} -reiche Tonsteine, die primär einen hohen Algenanteil aufwiesen und heute stellenweise Erdölmuttergesteine (Kerogentyp I) darstellen.

Da der biophile Charakter des Bromids allgemein bekannt ist, weist der oben beschriebene Zusammenhang zwischen der erhöhten Konzentration des Bromids im Thermalwasser und den Gesteinen mit hohem organischen Anteil auf die Bromid-Mobilisation aus den Gesteinen infolge von Wechselwirkungen mit den Thermalwässern hin. Andere Gründe für eine Anreicherung des Bromids in Thermalwässern können in der Ionenfiltration und in der Ablaugung von stark Br-haltigen Salzphasen liegen.

Die in Abbildung 4-2 enthaltenen Formationswässer des Buntsandsteins und des Rotliegenden weisen große Ähnlichkeiten auf. Ihre Stellung im Diagramm zwischen den Wässern des Zechsteins und denen der tertiären bis obertriassischen Aquifere deutet auf eine höhere syngenetische Evaporation dieser Schichtwässer im Vergleich zu letzteren hin. In der Nähe der Salinareinschaltungen des Rotliegenden und des Buntsandsteins sind auch den Zechsteinwässern ähnelnde saline Reliktlösungen vorhanden.

Neben dem Bromid sind NH_4^+ , Iodid und Bor weitere marine und biophile Komponenten der Thermalwässer. Iod ist nach Krejci-Graf (1980) ausgesprochen biogen und marin angereichert, was dazu führt, daß selbst bei hohen Salz- und Bromidgehalten in nichtmarinen Wässern kein Iod oder nur geringe Gehalte auftreten. Die Iodkonzentrationen der norddeutschen Thermalwässer liegen zwischen Konzentrationen von kleiner als 1mg/l und Werten von bis zu 100 mg/l. Selten treten noch höhere Gehalte auf [Carlé, 1975; Müller und Papendieck, 1975; Holldorf et al., 1992; Thomas, 1994]. Im überwiegenden Teil der Thermalwässer ist das Iod gegenüber der Evaporationskurve des Meerwassers deutlich angereichert [vgl. Thomas, 1994 - Abb. 18], wobei die höchsten Konzentrationen in Kohlenwasserstoff-Begleitwässern und somit vor allem im Rotliegenden, Zechstein und besonders in NW-Deutschland auch im Keuper, Jura und Tertiär auftreten.

Hohe NH_4^+ -Gehalte der Schichtwässer, wie sie z. B. aus dem Staßfurtkarbonat in Norddeutschland mit Werten größer als 1 g/l bekannt sind [Müller und Papendieck, 1975] werden aus der Zersetzung stickstoffreicher Komponenten der organischen Substanzen der Sedimentgesteine und speziellen Kationenaustauschreaktionen an Tonmineralen (Kalium und Natrium gegen Ammonium) abgeleitet. Die hohen Ammoniumgehalte dieser Wässer besitzen auch für die Diskussion zur Genese N_2 -reicher Erdgase eine besondere Bedeutung, da NH_4^+ zu N_2 durch das in roten hämatitführenden Tonsteinen vorhandene Fe^{3+} oxidiert werden kann [Getz, 1980].

Die Borgehalte der Wässer reichen von einigen wenigen mg/l bis zu maximalen Werten von ca. 1 g/l. Da das Bor ein typisches marines und biophiles Element im sedimentären Zyklus darstellt, liegt es in klastischen und marinen karbonatischen Sedimentgesteinen vor allem sorptiv an Tonminerale gebunden und in Verbindung mit organischen Substanzen vor. Schichtwässer des Tertiär bis Keuper weisen Borgehalte bis zu 100 mg/l auf, wobei die Mehrzahl der aus der oben bereits genannten Literatur und eigenen Thermalwasseranalysen stammenden Daten Konzentrationen zwischen 10 und 50 mg/l aufweisen. Norddeutsche saline Reliktlösungen besitzen überwiegend Borgehalte > 100 mg/l auf [Müller und Papendieck, 1975].

Ein weiteres in den norddeutschen Thermalwässern gegenüber der Evaporationskurve von Meerwasser überwiegend angereichertes Element ist das Lithium. Die Werte der in Abbildung 4-3 erfaßten Thermalwässer reichen von 0,3 mg/l bis zu 200 mg/l.

Besonders hohe Gehalte treten im Buntsandstein, Zechstein und Rotliegenden auf. Der aus dem Diagramm ersichtliche generelle Anreicherungstrend läßt sich wie schon von Thomas (1994) dargestellt, nicht allein durch Anreicherungsprozesse infolge von Evaporation erklären, sondern muß auch durch intensive Wasser-Gestein-Wechselwirkungen bedingt sein. Lithium ist in den klastischen Sedimentgesteinen des Norddeutschen Beckens vor allem an Illit und Illit-Smektit-Wechselagerungsminerale gebunden, wobei es sowohl adsorptiv an Oberflächen gebunden wie auch in Zwischenschichten eingebaut sein kann. Bei der sehr stark temperaturgesteuerten und auch von der Verfügbarkeit von Kalium abhängigen diagenetischen Umwandlung von Illit-Smektit über Illit zu Illit/Muskovit wird, wie von Hoth (1997) anhand paläozoischer Tonsteine des Beckens nachgewiesen, Li freigesetzt (Abbildung 4-4).

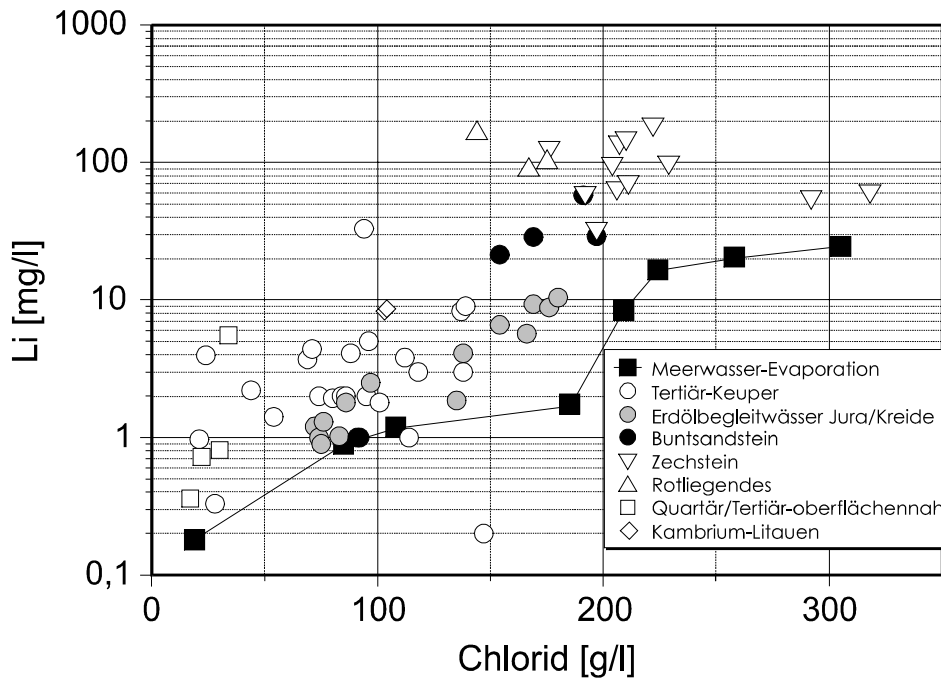


Abbildung 4-3: Li/Cl-Verhältnisse ausgewählter Schichtwässer Norddeutschlands [Quellen: Carlé, 1975; Thomas, 1994; Müller und Papendieck, 1975; Thermalwasseranalysen von GTN und GFZ, Meerwasser-Evaporationskurve nach Thomas, 1994, Anlage 21]

Für diesen Prozeß besitzen neben der Temperatur Ionenaustauschprozesse eine besondere Bedeutung. Da die Austauschfähigkeit der in Tonmineralen vorkommenden Alkalien in der Reihenfolge von $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ abnimmt, findet im Verlauf der Diagenese ein Austausch des Li bevorzugt gegen K aber auch gegen Na statt. Zeugnis dieses Austauschprozesses können die Anreicherungen des Lithiums bei gleichzeitiger Konzentrationsabnahme des Kaliums in den Wässern sein. Extrem Li-haltige sekundäre Phasen wie z. B. Li-Chlorite können als weitere Hinweise gelten.

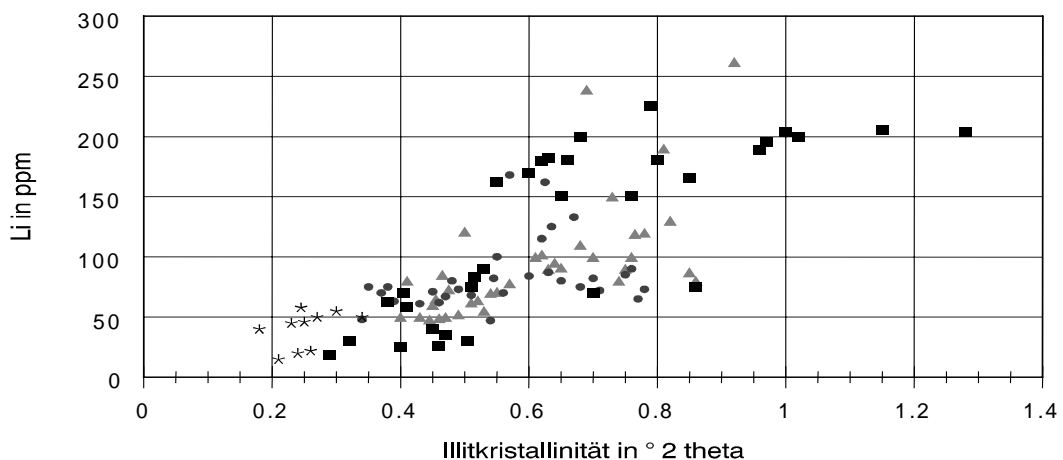


Abbildung 4-4: Korrelation von Li-Gehalten pelitischer Gesteine des Norddeutschen Beckens und Diagenesegrad (Illitkristallinität)

Besondere technologische Bedeutung bei der Nutzung bzw. der Reinjektion von Thermalwässern können die Eisen- und untergeordnet auch die Mangan- und Schwermetallgehalte (insbesondere Pb und Zn) besitzen. Da die Wässer überwiegend reduzierende Verhältnisse aufweisen, liegen diese Elemente in zweiwertiger Form vor. Sie sind im Vergleich zum Meerwasser durch Fluid-Gestein-Wechselwirkungen in den Thermalwässern sehr stark angereichert. Die Konzentration dieser Ionen ist vor allem durch die unter reduzierenden Bedingungen mögliche verstärkte Lösung aus den Gesteinen bedingt und hängt somit von der Verfügbarkeit der entsprechenden Verbindungen in den Speicher- und Nebengesteinen ab. Der überwiegende Anteil der mesozoischen Wässer besitzt Fe^{2+} -Gehalte zwischen 1 mg/l und 200 mg/l. Einige der relativ oberflächennah aufgeschlossenen Wässer des Quartärs und Tertiärs weisen deutlich geringere Gehalte auf [Carlé, 1975]. Fe^{2+} -Konzentrationen größer als 200 mg/l sind vor allem aus Schichtwässern bekannt, die mit besonders Fe-reichen Gesteinen in Wechselwirkung stehen. So sind z. B. im Rotliegenden des Emslandes Wässer mit fast 600 mg/l Fe^{2+} erbohrt worden [Carlé, 1975].

Die von Thomas (1994) untersuchten Erdölbegleitwässer NW-Deutschlands weisen Mangangehalte von 0,1 bis 10 mg/l auf, die im Rahmen der hydrogeothermalen Erdwärmennutzung untersuchten Wässer von Jura- und Keuperreservoiren sind durch Mangangehalte zwischen 1 und 20 mg/l charakterisiert. Deutlich höhere Gehalte (teilweise > 100 mg/l) sind aus dem Buntsandstein und dem Rotliegenden des Norddeutschen Beckens bekannt. Pb und Zn treten in den Thermalwässern zumeist in Konzentrationen von unter 100 µg/l und bis zu 10 mg/l auf [Carlé, 1975; s. Tabellen im Teil B, Kapitel 4]. Weit höhere Konzentrationen sind wiederum aus Formationswässern des Buntsandsteins und des Rotliegenden, die im Rahmen der Erdölerkundung analysiert wurden, bekannt.

Bei den bisher in Norddeutschland geothermisch genutzten Thermalwässern handelt es sich um Formationswässer des Jura und Keuper (s. Teil B, Kapitel 4), die dem Thermalwassertyp A der Abbildung 4-1 zuzuordnen sind. Alle diese in Nutzung befindlichen Wässer sind hochsalinare Na-(Ca-Mg)-Cl-Lösungen mit reduzierenden Verhältnissen ($E_h < -50$ mV), pH-Werten zwischen 5,5 und 6,5 und einem geringen Anteil an gelösten Schichtgasen. In Abbildung 4-5 sind die in den geothermischen Heizzentralen der Standorte Waren/Müritz, Neubrandenburg und Neustadt-Glewe genutzten Thermalwässer mit Hilfe von STIFF-Diagrammen charakterisiert.

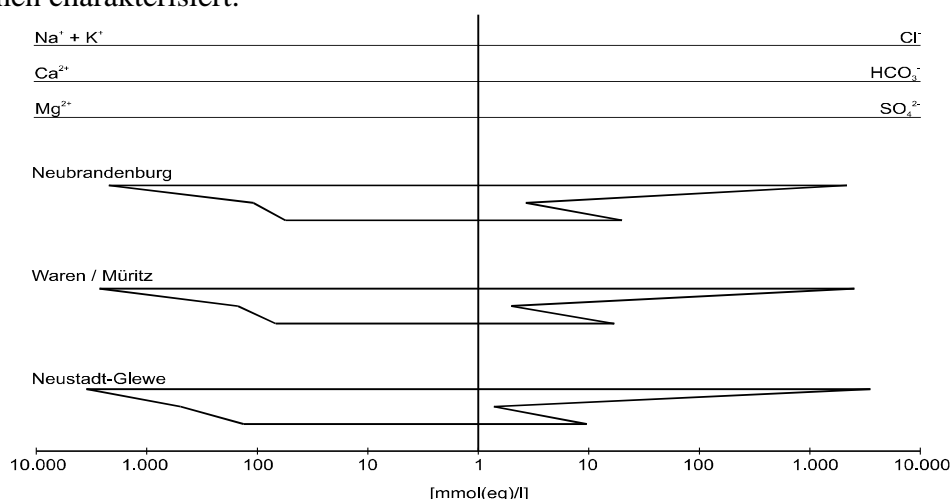


Abbildung 4-5: STIFF-Diagramme der in den geothermischen Heizzentralen von Waren, Neubrandenburg und Neustadt-Glewe genutzten Thermalwässer.

Dominierende Thermalwasserkomponenten sind Chlorid mit > 49 $\text{mmol}(\text{eq})\%$ und Natrium mit 42 - 47 $\text{mmol}(\text{eq})\%$. Weitere Komponenten sind Calcium, Magnesium, Kalium, Hydro-

genkarbonat und Sulfat mit Anteilen von 0,10 bis 10 mmol(eq)-%. Mit zunehmender Teufe erhöht sich der Ca- Gehalt der Wässer, gleichzeitig nimmt der Hydrogencarbonatgehalt ab. Nebenbestandteile und Spurenbestandteile sind Ammonium, Lithium, Strontium, Rubidium, Barium, Eisen, Mangan, Zink, Blei, Silicium, Bor sowie Iodid, Bromid, Fluorid und organische Säuren.

Die geringen Schichtgasanteile von maximal 10% setzen sich aus N₂, CO₂, CH₄, Spuren von höheren Kohlenwasserstoffen, H₂ und He zusammen.

4.2 Thermalwasseranalytik

Michael Kühn

Die Wasserqualität ist bei der Reinjektion in klastische Reservoirs von essentieller Bedeutung für die Lebensdauer der Injektionsbohrung. Um mögliche Fällungsreaktionen abschätzen zu können, ist eine umfangreiche und verlässliche Analyse der Wässer Grundlage geochemischer thermodynamischer Modellierungen.

Die Analytik der Hauptbestandteile und speziell der Spurenstoffe ist in den anoxischen Thermalsolen aufgrund der Matrixeffekte und möglicher Eisenhydroxidfällungen schwierig. Eine Meßprozedur wurde für die geothermischen Heizanlagen Neubrandenburg und Neustadt-Glewe entwickelt, getestet und vor Ort eingesetzt [Kühn et al., 1996]. Die Parameter Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Fe_{Gesamt}, Mn²⁺, SiO₄⁴⁻, B(OH)₃, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, S²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ und DOC wurden mittels der ICP-AES, ionensensitiver Elektroden, der Photometrie, der Polarographie, Titrationen, der Ionenchromatographie und dem TOC-Gerät bestimmt. Abgesehen von Cl⁻ und SO₄²⁻ wurde die gesamte Anionenanalytik vor Ort durchgeführt, denn der hohe Eisengehalt des Wassers erfordert die Konservierung mit Säure, was abhängig von der Meßmethode bei den Anionen meist vermieden werden muß.

Die Spurenmetalle Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, Co²⁺, Y³⁺, La³⁺, Ce³⁺, Al³⁺, wurden mit Hilfe eines Spuren-Matrix-Trennungsverfahrens bestimmt. Es erfolgte eine Anreicherung der Elemente im Säulenbetrieb mit dem chelatisierenden Kationenaustauscher Chelex[®]100. Die Elementkonzentrationen der im Folgeschritt gewonnenen sauren Eluate wurden mit der ICP-MS bestimmt. In Abhängigkeit vom pH-Wert und des Salzgehaltes der Wässer wurde eine Methode entwickelt, mit deren Hilfe die Spurenmetallgehalte mit Nachweisgrenzen unterhalb 1 µg/l bestimmt werden können.

Ionensensitive Elektroden

Ammonium und Fluorid wurden mit der ORION Ammonium Elektrode 95-12 und der ORION Fluorid Elektrode 96-09 analysiert. In stark alkalischen Lösungen (> pH 10) werden die Ammonium-Ionen in Ammoniak umgewandelt, diffundieren durch die gaspermeable Membran der Elektrode und werden dort proportional zur Ammoniumkonzentration der Probe detektiert.

Die Fluoridelektrode besteht aus einem mit Europium dotiertem Lanthantrifluoridkristall in Epoxidharz. Die Detektion erfolgt in einem pH-Puffer (TISAB: HCl, TRIS-Hydroximethyl-Aminomethan, Na-Tartrat), der gleichzeitig die Fluoridionen dekomplexiert.

Titrationen

Die Säurekapazität des Wassers wurde direkt nach der Beprobung nach DIN 38409 (1979) bestimmt. Die Proben wurden dafür mit Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 4,3 titriert. Die

Bromid- und Iodidionen wurden in einem Schritt mittels einer iodometrischen Titration bestimmt [DEV, 1986].

Polarographie

Die polarographischen Meßmethoden eröffnen einen breiten Anwendungsbereich in der Spurenanalytik, der sich über die Kationen-, Anionen- und Speziesanalytik erstreckt [Naumer und Heller, 1990]. Die Messungen wurden durchgeführt mit dem Metrohm Polarecord E 506, in Verbindung mit dem Controller E 608 und dem VA-Stand 663 der Multi-Mode-Elektrode. Zink, Cadmium und Blei konnten bis in den unteren µg/l Bereich mit der inversen Voltammetrie bestimmt werden [Metrohm, 1987, Appl.B. No. 147; Metrohm, 1992, Appl.B. No. 113]. Die Schwefelspezies Sulfid und Sulfid wurden direkt nach der Beprobung vor Ort analysiert [Metrohm, 1992, Appl.B. No. 99].

ICP-OES

Die Messungen wurden mit einem PERKIN-ELMER ICP/6500 XR Gerät und einem Babington Zerstäuber durchgeführt. Tabelle 4-1 zeigt die mit ICP-AES analysierten Elemente und die dabei verwendeten Wellenlängen.

Element/Ion	Wellenlänge	Element/Ion	Wellenlänge
Natrium (Na ⁺)	589.592 nm	Eisen (Fe ²⁺)	238.204 nm
Kalium (K ⁺)	766.500 nm	Mangan (Mn ²⁺)	257.610 nm
Magnesium (Mg ²⁺)	279.553 nm	Silicium (SiO ₄ ⁴⁻)	251.611 nm
Calcium (Ca ²⁺)	393.366 nm	Bor (B(OH) ₃)	249.773 nm
Strontium (Sr ²⁺)	407.771 nm	Schwefel (SO ₄ ²⁻)	182.037 nm (N ₂)
Barium (Ba ²⁺)	233.527 nm		

Tabelle 4-1: Mittels ICP-AES analysierte Elemente

Photometrie

Der ortho-Phosphatgehalt der Proben wurde photometrisch über einen Molybdat-Komplex bei 880 nm detektiert [DIN 38405, 1983]. Die Messungen erfolgten mit einem PERKIN-ELMER 550 SE UV/VIS Spektrophotometer. Die Nitritkonzentration der Wässer ließ sich mit einem roten Azo-Farbkomplex bei 530 nm bestimmen. Die Analyse der Nitrationen erfolgte als Nitrit nach Reduktion in einer Cadmium-Säule mittels einer automatisierten Meßprozedur [Grasshoff et al., 1983].

Ionenchromatographie

Die Chloridkonzentrationen wurden ionenchromatographisch mit einer KNAUER HPLC Pumpe 64 und einer 25 cm langen VESCAN Anionen-R-Säule und UV-Detektion bestimmt (Eluent: K-Hydrogenphthalat, pH 3,8).

Total Organic Carbon Analyzer

Der Gehalt an nicht ausblasbarem gelösten organischen Kohlenstoff (TOC) wurde mit dem Total Organic Carbon Analyzer TOC-5050/ASI-5000 von SHIMADZU bestimmt. Die Proben werden verbrannt und das dabei entstehende Kohlendioxid mit einem Infrarot-Detektor analysiert.

Spuren-Matrix-Trennung mit Chelex® 100-ICP-MS

Die für marine Proben bekannte Anreicherung von Spurenmetallen mit Chelex® 100 [Pai, 1988 und Pai et al., 1988; Paulson, 1986; Van Berkel et al., 1988] wurde für die anoxischen Tiefenwässer weiterentwickelt. Im Säulenbetrieb wurde der chelatisierende Kationenaustauscher (200-400 mesh, Na-Form, Bio-Rad Laboratories) verwendet. Die Messung der sauren Eluate erfolgte mit der FINNIGAN MAT ICP-MS SOLA.

4.3 Gase in hydrothermalen Wässern Nordostdeutschlands und Möglichkeiten der Isotopengeochemie

Dirk Naumann und Jörg Erzinger

In hydrothermalen Wässern, die zur geothermischen Nutzung herangezogen werden, sind Gase in unterschiedlichen Konzentrationen und Zusammensetzungen enthalten. Für den Betrieb einer geothermischen Heizanlage sind auch die Zusammensetzung der freien und im Wasser gelösten Gase sowie das Gas/Wasser-Verhältnis von großer Bedeutung, da sich die unter Schichtbedingungen im Formationswasser gelösten Gase bei Druckentlastung entlösen und zu erheblichen technologischen Problemen führen können [Schön und Rockel, 1991].

Die Gase, die in geothermalen Quellen auftreten, können in zwei Gruppen unterschieden werden: die reaktiven Gase CO₂, H₂S, NH₃, H₂ und Kohlenwasserstoffe (wie z. B. CH₄), die zusammen mit dem reaktionsträgen N₂ die Hauptbestandteile der Gasphase bilden und an chemischen Gleichgewichtsreaktionen teilnehmen und inerte Gase wie die Edelgase. 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 beispielsweise zu den relativ schlecht löslichen Gasen; Ar, CH₄ und CO₂ sind dagegen weitaus besser löslich [Zimmer, 1993; Nicholson, 1993 und Verweise darin].

Die Zusammensetzung der Gase in den durch Geothermiebohrungen erschlossenen sedimentären Schichtwässern in Nordostdeutschland variiert stark. Während die Schichtwässer der Bohrungen Gt Stralsund 2/85 (1580 m) und Gt Neuruppin 2/87 (1600 m) über 90 Vol.-% N₂ enthalten, hat das im Wasser der Bohrung Gt Schwerin 3/87 (2060 m) enthaltene Gas einen CH₄-Anteil von 70-75 Vol.-% und lediglich bis zu 26 Vol.-% Stickstoff [Schön und Rockel, 1991]. Nach unseren Ergebnissen sind in der Gasphase des Thermalwassers von Neustadt-Glewe (2250 m) neben Spuren an N₂, He, H₂, Rn und aliphatischen Kohlenwasserstoffen 80-85 Vol.-% CO₂ und 10-15 Vol.-% Methan enthalten [Naumann und Erzinger, 1996]. Die Gasphase des in Neubrandenburg geothermisch genutzten Wassers wird hingegen hauptsächlich von N₂ dominiert.

Die in Nordostdeutschland prospektierten und zum Teil geförderten Erdgase zeigen ebenfalls relativ hohe Stickstoffkonzentrationen. In Mecklenburg-Vorpommern und Brandenburg enthalten die Erdgase über 90 Vol.-% N₂ [Müller et al., 1976], während die Erdgase in der Altmark 40-80 Vol.-% N₂ und CH₄-Gehalte von weniger als 20 bis über 60 Vol.-% aufweisen [Müller, 1990; Schumacher und May, 1990].

Quantitatives Datenmaterial von in den Thermalwässern des norddeutschen Sedimentbeckens enthaltenen Gasen ist in der Literatur eher selten. Dagegen wurden hydrothermale Wässer im

süddeutschen Kristallin vergleichsweise häufig auf ihre Gasgehalte hin untersucht. Auch dort sind die Gaszusammensetzungen der salinaren Wässer variabel. Untersuchungen von Pauwels et al. (1993) im Rheingraben haben CO₂-Anteile von 46 bis 67 Vol.-% und 27-37 Vol.-% N₂ ergeben. CH₄ tritt hier mit etwa 5 Vol.-% auf, während der Wasserstoffanteil bis zu 20 Vol.-% betragen kann. Das Gas/Wasserverhältnis wird mit etwa 1:5 angegeben. Untersuchungen während der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) in der Oberpfalz haben gezeigt, daß dort die Formationsfluide im kristallinen Grundgebirge vorwiegend N₂ enthalten. Die Gasphase von Fluidproben aus verschiedenen Teufen (bis 5000 m) enthielt als Hauptbestandteile 70-90 Vol.-% N₂ und bis zu 32 Vol.-% CH₄ [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 N₂ die Hauptgaskomponente [Kanz, 1987]. Untersuchungen von Giggenbach et al. (1991) am Laacher See (Vulkaneifel) zeigen eine deutliche CO₂-Dominanz der Gasphase.

Sowohl die Zusammensetzung der Gasphase als auch die Isotopensignaturen der Gase und Wässer können Hinweise auf die mögliche Herkunft und Geschichte der Gase und Wässer liefern. So ist es möglich, mit einem N₂-Ar-He-Dreiecksdiagramm die dominierenden Quellen der Gase aufzuzeigen [Giggenbach, 1980; Norman und Musgrave, 1994].

Bei Isotopenuntersuchungen unterscheidet man zwischen stabilen und radioaktiven Isotopen. Als stabile Isotope kommen für die norddeutschen Thermalwässer und deren Gase z. B. ¹³C, ¹⁵N, ³⁴S, ²H (Deuterium), ¹⁸O und Edelgasisotope in Betracht. Mit Hilfe der Konzentration stabiler Isotope und deren Verhältnissen lassen sich Aussagen über die Herkunft der Gase und Wässer sowie Wasser/Gestein-Reaktionsverhältnisse gewinnen. Radioaktive Isotope wie ³H (Tritium), ⁸⁶Sr/⁸⁷Sr, ¹²⁹I und ³⁶Cl [Hedenquist et al., 1990; Graham, 1992; Fehn et al., 1992] werden zur Datierung und als Tracer eingesetzt.

Isotopenuntersuchungen an norddeutschen Thermalwässern sind bisher relativ selten durchgeführt bzw. veröffentlicht worden. Bei Müller und Papendieck (1975) und Müller und Nebel (1976) sind Ergebnisse zur Isotopengeochemie von H, O und S von Tiefenwässern in Nordostdeutschland und des Thüringer Beckens zu finden. Danach variieren die δD, δ¹⁸O und δ³⁴S-Werte in den verschiedenen Schichtwässern (z. T. auch in den Wässern der gleichen Periode wie z. B. des Perm) stark. Als Variationsbreiten werden für δD -60 bis +60 ‰, für δ¹⁸O -10,8 bis +10,2 ‰ und für δ³⁴S +3 bis +47 ‰ angegeben.

Bei den Edelgasen ist das ³He/⁴He-Verhältnis ein guter Indikator für den Anteil des Heliums, der durch Entgasung und Diffusion aus dem „Erdmantel migriert“ ist bzw. in der Erdkruste neu gebildet wurde [Mazor et al., 1988; Ballentine und O’Nions, 1994; Mamyrin und Tolstikhin, 1984]. Abbildung 4-6 zeigt eine Zusammenstellung von He-Isotopensignaturen von Wässern unterschiedlicher geographischer Herkunft zusammen mit dem am GFZ gemessenen ³He/⁴He-Verhältnis des Thermalwassers von Neustadt-Glewe. Danach deutet das relativ kleine ³He/⁴He-Verhältnis im Thermalwasser von Neustadt-Glewe eindeutig auf eine krustale Herkunft des Heliums hin.

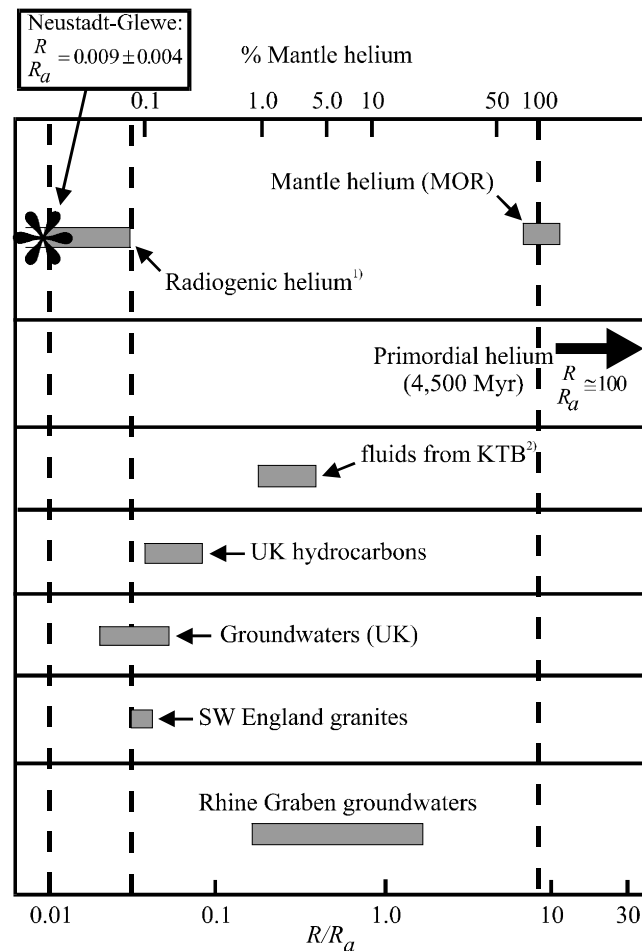


Abbildung 4-6: He-Isotopenverhältnisse in Wasserproben aus West-Europa und Darstellung des entsprechenden Wertes für das Thermalwasser aus Neustadt-Glewe. Die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse der Proben (R) werden verglichen mit dem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis der Atmosphäre ($R_a = 1,4 \cdot 10^{-6}$) [modifiziert nach Hooker et al., 1985 aus Mamyrin und Tolstikhin, 1984, Daten aus Weise, 1990 und Fritz et al., 1991].

4.4 Gasprobenahme und Gasanalytik an geothermisch genutzten hydrothermalen Wässern

Dirk Naumann und Jörg Erzinger

Die Probenahme dieser Gase kann auf verschiedene Arten geschehen. Eine Möglichkeit ist die („off-line“-) Probenahme von Thermalwasser in einem geeigneten gasdichten Behältnis, das anschließend in einem Labor entgast und analysiert wird. Dabei ist zu beachten, daß die Probe nicht durch Luft oder andere Gase (z. B. anlagenbedingte N_2 -Beaufschlagung) kontaminiert wird und möglichst nur aus einer Phase besteht. Weiterhin besteht die Möglichkeit, das Thermalwasser vor Ort zu entgasen und das gewonnene Gas z. B. in einem Gassammelrohr für die Analytik in einem Labor zu separieren.

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; Otton und Reimer, 1991]. Das Austreiben der Gase mittels Ultraschallwellen beschreibt Holt

et al. (1995) [s. Sedwick et al., 1994; Jeroschewski und Braun, 1996] sehr 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 und Schell (1980) zu finden. Bei der Stripping-Methode wird die Wasserprobe mit einem Trägergas (Helium, Stickstoff etc.) durchströmt. Dadurch werden die im Wasser gelösten Gase vom Trägergas aufgenommen und somit entläßt. 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 für die zu bestimmenden Gaskomponenten geeigneten Meßgerät zugeführt, wie z. B. Massenspektrometer, Gaschromatographen, IR-Photometer oder Gassensoren.

Im gasanalytischen Labor des GeoForschungsZentrums Potsdam befindet sich z. Z. eine Apparatur im Aufbau, mit der Gase aus Wässern im Durchfluß durch Ultraschall in Kombination mit der bei Schulze (1993) und Bayer et al. (1989) beschriebenen Separation extrahiert werden.

Neben der „off-line“-Probenahme besteht die Möglichkeit, sogenannte „on-line“-Bestimmungen durchzuführen, wie sie von unserer Arbeitsgruppe an der Geothermie-Anlage in Neustadt-Glewe durchgeführten wurden. Die Gase werden mittels eines selbstgebauten Entgasers freigesetzt (Abbildung 4-7), in welchem das etwa 90°C heiße Thermalwasser in einem abgeschlossenen Gefäß versprüht wird. Durch die hohe Wassertemperatur entläßt sich das Gas nahezu vollständig. Das freigesetzte Gas wird parallel in ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS), einen Gaschromatographen (GC) und ein Radon- α -Spektrometer gepumpt. Mit dem QMS werden N₂, CO₂, Ar, He und H₂ bestimmt. Der GC quantifiziert die Kohlenwasserstoffe CH₄, C₂H₆, C₃H₈ und C₄H₁₀ [Figgemeier et al., 1991] und ist mit einem Gas-sammelsystem verbunden, welches bei Bedarf automatisch Gasproben nimmt, an denen im Labor des GFZ in Potsdam spezielle Untersuchungen (z. B. Spuren- und Edelgase, Isotopenverhältnisse) durchgeführt werden. Das Radon- α -Spektrometer bestimmt das radiogene Edelgas Radon [Erzinger et al., 1992].

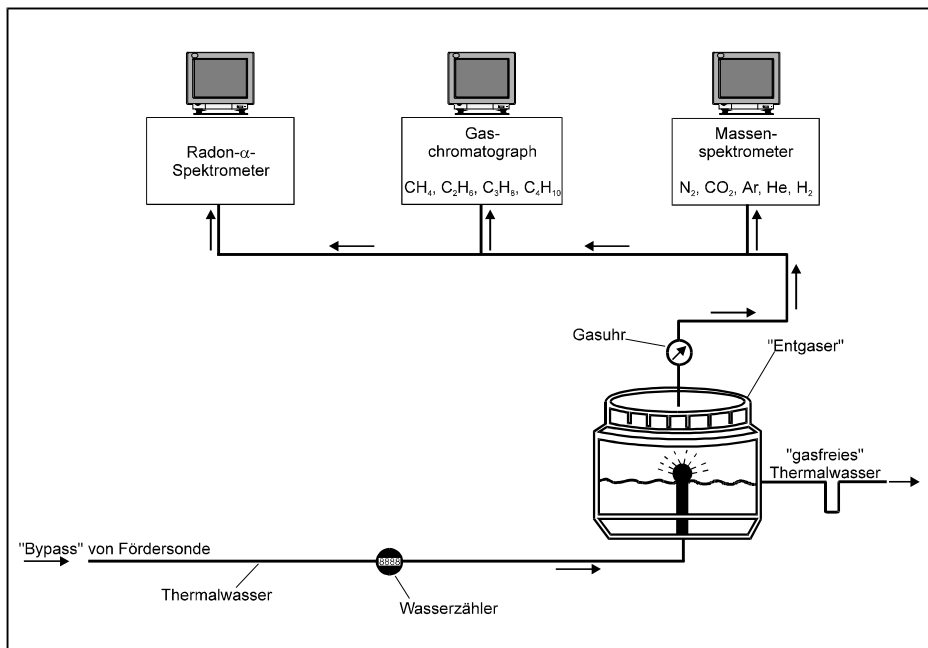


Abbildung 4-7: „On-line“-Meßaufbau zur Bestimmung der Gaszusammensetzung von Thermalwasser an einer Geothermie-Anlage

4.5 Mikrobiologie der Thermalwässer

Manfred Köhler, Sabine Bochnig, Fernando Völsger und Klaus Hofmann

Im Rahmen des seit 1990 bearbeiteten und vom BMFT bzw. BMBF geförderten Projektes „Geomikrobiologische Untersuchungen von geothermisch genutzten Tiefenwässern Nordostdeutschlands (Mecklenburg-Vorpommern)“ und dem Nachfolgethema „Spezielle mikrobiologische Untersuchungen an geothermisch genutzten Tiefenwässern in Mecklenburg-Vorpommern“ wurden in Kooperation mit der Geothermie Neubrandenburg GmbH umfangreiche mikrobiologische und geologisch-mineralogische Analysen und Modellversuche mit Tiefenwässern der Geothermischen Heizzentralen Neubrandenburg, Neustadt-Glewe und Waren durchgeführt. Über Ergebnisse dieser Forschungsarbeiten wurde auf den Geothermischen Fachtagungen berichtet [Köhler et al., 1992, 1994 und 1996] und deren Bedeutung für den störungsfreien Langzeitbetrieb von Geothermieanlagen nachgewiesen.

Geothermisch genutzte Tiefenwässer und Speicherhorizonte stellen extreme Biotope dar, wo mehrere außergewöhnliche Standortfaktoren zusammenwirken:

- Temperaturen von ca. 40 °C bis >90 °C,
- Salzgehalte zwischen 8 % und 30 %,
- Drücke von etwa 10 bis 25 MPa sowie
- anaerobe bzw. mikroaerophile Bedingungen.

Auf Grund des hohen Anpassungsvermögens, insbesondere der sogenannten extremophilen Mikroorganismen (halophile, thermophile, barophile), ist unter dem Einfluß wachstumsfördernder Faktoren eine Massenentwicklung der in einem Tiefenwasser bzw. Aquifer vorhandenen Mikroorganismen möglich: Halophile Bakterien können bei NaCl-Konzentrationen > 200 g/l optimal wachsen. Thermophile Bakterien entwickeln bei Temperaturen bis 70 °C, hyperthermophile Bakterien >90 °C noch volle physiologische Aktivität. Barophile Bakterien werden durch hohe Drücke bis 20 MPa und darüber im Wachstum gefördert. Derartige Mikroorganismen, die bisher im Rahmen der Mikrobiologie aus submarinen Hydrothermalsystemen (rift valley), Solfaterenfeldern, Erdöllagerstättenwässern sowie untertägigen Gasspeichern beschrieben wurden, können nach bisherigen Befunden auch geothermisch genutzte Schichtwässer besiedeln.

Keimdichte und Artenspektrum in einem Thermalwasser werden insgesamt durch die Milieubedingungen bestimmt, d. h. Temperatur, Salzgehalt, Druck, Redoxpotential und pH-Wert. Als potentielle Kohlenstoff- und Energiequellen stehen den Mikroorganismen die im Tiefenwasser und Speichergestein vorhandenen organischen Stoffe und mineralischen Bestandteile sowie gelöste Gase, z. B. H₂, CO₂, N₂ und CH₄ zur Verfügung. Wachstum und Vermehrung können vor allem durch exogene organische Substanzen, insbesondere bei Eintrag von C/N-Quellen über Sicker- und Slop-Wässer, Spülungswässer und Bohrspülungschemikalien sowie durch Phosphat stimuliert werden.

Zusammensetzung der Tiefenwässer, Milieubedingungen und exogener Nährstoffeintrag bieten unterschiedlichen Mikroorganismengruppen entsprechende Entwicklungsmöglichkeiten, die ein Zusammenwirken in Form einer Metabiose ermöglichen. So werden z. B. beim Abbau organischer Stoffe (z. B. Carboxymethylcellulose, Stärke) u. a. organische Säuren gebildet, die vor allem von Desulfurizierern verwertet werden können.

Zum Bestand der in geothermisch genutzten Tiefenwässern nachgewiesenen Bakterien und Pilze gehören autochthone Mikroorganismen, d. h. eng an die Aquiferbedingungen adaptierte

Keime, die aus der Periode der Ablagerung des Sedimentes stammen sowie allochthone Mikroorganismen, die erst später das betreffende Sediment besiedelt haben. Bei zahlreichen durchgeführten mikrobiologischen Analysen wurde eine große Anzahl aerober und anaerober Bakterien und Pilze isoliert, die unterschiedlichen taxonomischen und physiologischen Gruppen angehören:

- Grampositive Bakterien, vor allem Sporenbildner der Gattungen *Bacillus* (*B. licheniformis*) und *Clostridium* (Abbildung 4-8);
Die hitzeresistenten Sporen dieser Bakterien können ungünstige Bedingungen in einem inaktiven Zustand überdauern und bei Wegfall oder Minderung eines "Stressfaktors" auskeimen und volle Aktivität als vegetative Zellen entfalten.



Abbildung 4-8: Thermalwasserbakterien mit Endosporen

- Gramnegative Bakterien, darunter Angehörige der halophilen Gattung *Halomonas*; Darüber hinaus konnten noch nicht näher identifizierte Bakterien (bzw. Archaeobakterien) isoliert werden, die hohe Temperaturen ($>90\text{ °C}$) und NaCl-Konzentrationen ($>200\text{ g/l}$) vertragen.
- Desulfurizierer, d. h. sulfatreduzierende Bakterien (z. B. *Desulfovibrio*); Neben organischen C-Quellen, insbesondere niedermolekularen Säuren (Lactat, Pyruvat, Acetat) können die sogenannten autotrophen Desulfurizierer auch CO_2 mit molekularem Wasserstoff verwerten (Abbildung 4-9).
- Durch das bei der Reduktion von Sulfat entstehende H_2S werden Metallsulfide ausgefällt. Die Umsetzung kann auch mit Kalziumpulat (Gips, Anhydrit) des Speichergesteins erfolgen. Die infolge Sulfatreduzierung verursachte Alkalisierung des Mediums führt u. a. zur Fällung von Kalzit. Auch die durch Desulfurizierer verursachte anaerobe Korrosion an Eisenteilen (z. B. an der Bohrlochverrohrung) kann zu erheblichen Schäden führen.
- Methanogene Bakterien, die durch Anreicherungskulturen nachweisbar waren, sind in der Lage, aus H_2 und CO_2 unter anaeroben Bedingungen CH_4 zu bilden. Eine Beteiligung dieser Bakteriengruppe am Methanvorkommen im Thermalwasser ist daher nicht auszuschließen.

- Zeitweise konnten auch filamentöse Pilze (z. B. *Aspergillus*, *Penicillium*) sowie Hefen (*Rhodotorula* und sogen. Schwarzhefen) vor allem unter weniger extremen Bedingungen nachgewiesen werden.

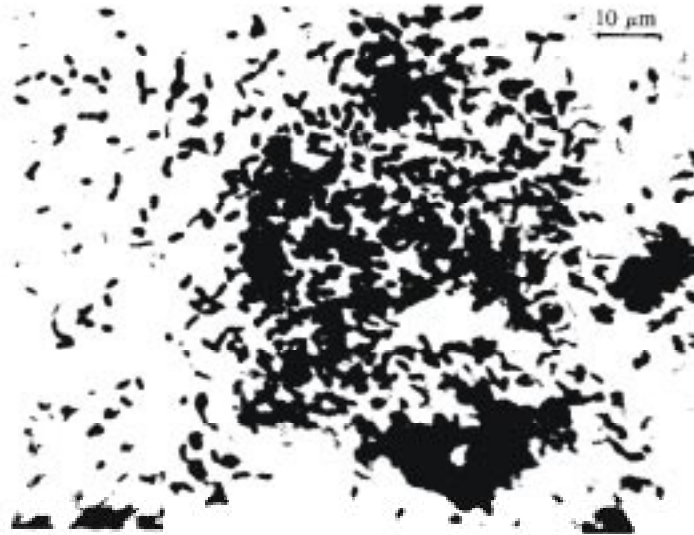


Abbildung 4-9: Anreicherungskultur halophiler Bakterien im Thermalwasser

Die maximal ermittelten Zahlen kultivierbarer Keime in Thermalwässern pro 100 ml ergaben unterschiedliche Resultate und lagen bisher bei ca. 8.000 (Neustadt-Glewe), 46.000 (Neu-Brandenburg) und 2.800 (Waren). Je extremer die Bedingungen sind, um so geringer ist offenbar der Keimgehalt. Zwischen den Keimzahlen vor und nach der Passage durch die 3 µm-Filter gab es keine grundlegenden Unterschiede.

Mit Hilfe von Modellversuchen an Bohrkernen in Triaxialzellen wurde weiterhin nachgewiesen, daß die überwiegende Zahl der in einer Suspension vorhandenen Bakterienzellen an den Oberflächen der Gesteinsmatrix (Mineralkörner) zurückgehalten und z. T. adsorbiert wird (Abbildung 4-10). Daher ist davon auszugehen, daß der tatsächliche Keimgehalt in einem Aquifer wesentlich größer ist als die nach den Kulturverfahren ermittelten Keimzahlen.

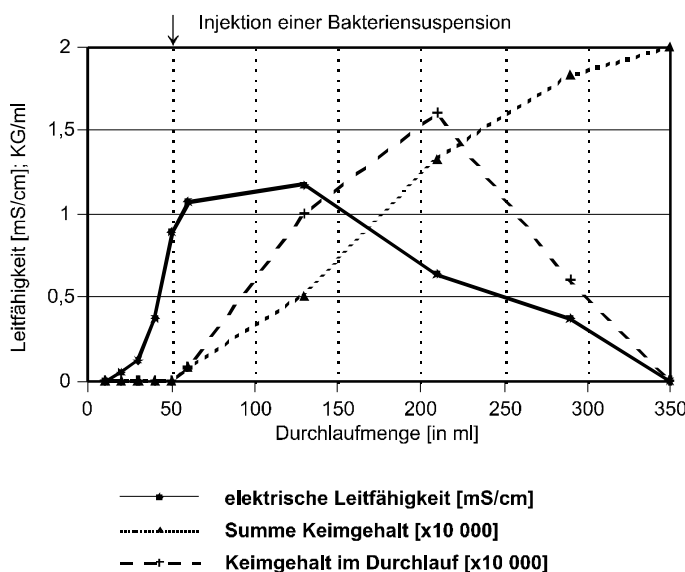


Abbildung 4-10: Bestimmung der Adsorption von Thermalwasserbakterien (im Bohrkern aus der Bohrung Gt NG 1/88)

Keimdichte der injizierten Bakteriensuspension: $10^7 - 10^8$ /ml in 5 % iger NaCl-Lösung,
 Säuleninnendruck: 0,04 bar, Säulenaußendruck: 0,3 bar,
 Durchlauf: 8 ml/min
 Nutzporosität des Bohrkernes: ca. 21 %

Der Anteil aerober Bakterien am Gesamtkeimgehalt ist relativ hoch (Abbildung 4-11). Es handelt sich überwiegend um fakultative Anaerobier, deren kritische Sauerstoffkonzentration, d. h. die O₂-Konzentration, bei der noch uneingeschränkter oxidativer Stoffwechsel möglich ist, offenbar gering ist (ca. 0,2 bis 0,5 mg/l O₂).

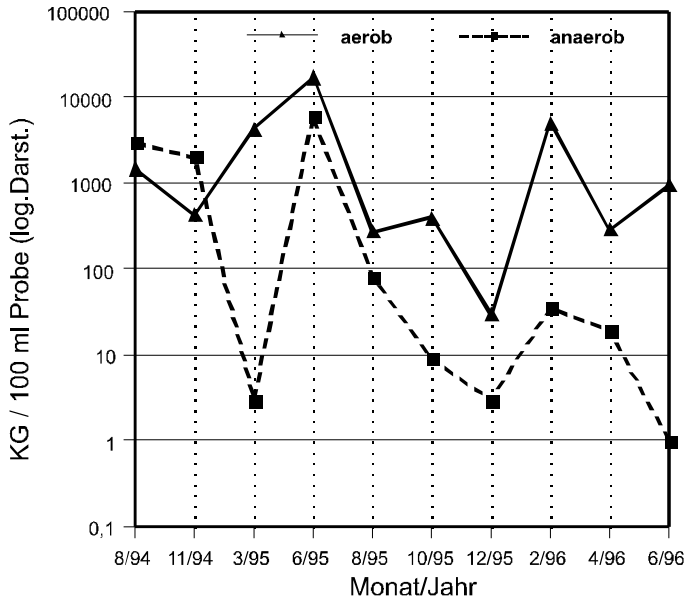


Abbildung 4-11: Verhältnis aerober und anaerober Bakterien in Thermalwasserproben aus Förder- und Injektionssonden der GHZ Neustadt-Glewe (KG: Keimgehalt)

Die Stoffwechselintensität sowohl aerober als auch anaerober Thermalwasserbakterien wird durch einen erhöhten Druck stimuliert. Bei der Prüfung von isolierten Desulfurizierern konnte eindeutig der Nachweis erbracht werden, daß bereits bei einem Druck von 5 MPa eine wesentlich höhere Stoffwechselaktivität bei der Verwertung niedermolekularer Säuren (Lactat, Acetat) vorliegt als unter Normaldruck (Tabelle 4-2). Auch beim anaeroben Abbau von Bohrspülungschemikalien erfolgt bei erhöhtem Druck eine offenbar intensivere Verwertung als C- und Energiequelle (Abbildung 4-12).

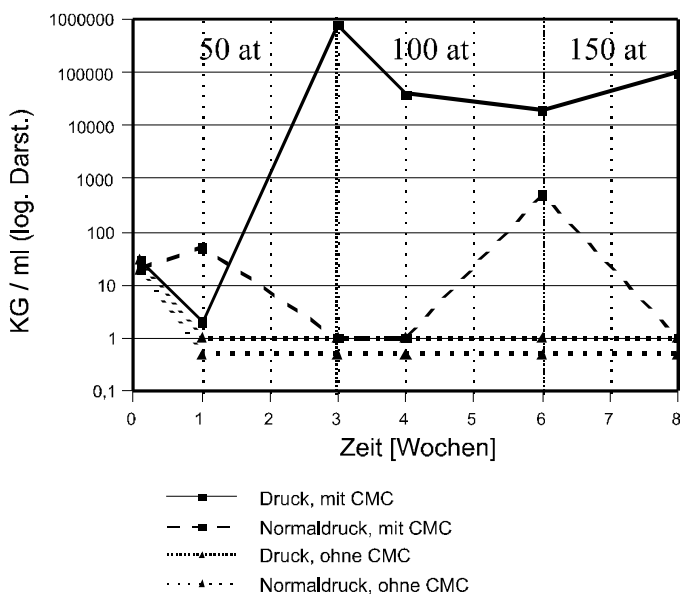


Abbildung 4-12: Einfluß des Druckes auf die Vermehrung von Thermalwasserbakterien bei Verwertung von Carboxymethylcellulose (CMC, Serogel); Testmedien: Thermalwasser NGI + 0,1 % (NH₄)₂HPO₄, KG: Keimgehalt

Während der anaeroben Kultivierung von Thermalwasserbakterien bei Wassertemperaturen von ca. 90 °C und einem Lösungsinhalt von 200 g NaCl/l bilden sich zumeist braunschwarze Biofilme an den Wandungen der Kulturgefäße sowie an den Obersedimenten. Im Rahmen eingehender Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß sich unter günstigen Entwicklungsbedingungen (C-, N- und P-Quellen) Mikroorganismen entwickeln, die zur Bildung von eisenhaltigen und sulfidischen Ausfällungsprodukten führen. Besonders auf den Oberflächen von Rohren etc. einer GHZ können sich dabei Biofilme bilden, die aus anorganischen Fällungsprodukten und Bakterienzellen bestehen (Tafel 4-1 und 4-2). Vor allem während der Veränderung des Strömungsregimes in der Fördersonde, so z. B. nach einer Stillstandszeit der Anlage, können sich diese Biofilme von den Rohrwandungen ablösen und finden sich dann als plattige Aggregate in den Filtern der Heizzentrale wieder.

Parameter	Normaldruck		5 Mpa	
	API	THLN	API	THLN
PH-Wert	6,7	7,2	8,3	7,5
optische Dichte (OD)	0,001	0,02	0,34	0,36
Keimgehalt/ml	$0,8 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$	$1,6 \times 10^8$	$2,3 \times 10^8$
SO ₄ -Verbrauch [mg/ l]	150	740	660	1.112

Tabelle 4-2: Einfluß erhöhten Druckes auf Wachstum und physiologische Aktivität von Thermalwasserbakterien

Kulturmedien: API: Medium nach Vorschrift des American Petroleum Instituts; THLN: Thermalwasser Neubrandenburg + Lactat, Hefeextrakt, (NH₄)₂HPO₄, (pH-Werte beider Medien 7,2); *Kulturbedingungen:* Kultur unter Normaldruck mit Anaerocultsystem A (Merck), Kultur bei erhöhtem Druck (ca. 5 MPa) unter N₂-Atmosphäre, Temperatur 37 C, Animpftiter ~10⁶/ml, Versuchszeit 4 Wochen.

Mit den angewandten Untersuchungsmethoden konnte eine unmittelbare Beziehung zwischen Bakterienzellen und Fällungsprodukten nachgewiesen werden, eine Differenzierung zwischen biogenen (biochemischen) und rein chemischen Fällungsprodukten war jedoch nicht möglich. Offenbar bestehen aber eindeutige Beziehungen zwischen Bakterientätigkeit und der Ausfällung des anorganischen Materials. Die Ergebnisse der speziellen elektronenmikroskopischen und phasenanalytischen Untersuchungen (vor allem TEM mit EDX, SEM und ESMA-EDX) haben gezeigt, daß die biogen gebildeten eisenhaltigen Ausfällungen vor allem die Elemente Schwefel, Sauerstoff, Calcium, Magnesium sowie Silizium enthalten, die aus dem Thermalwasser und dem Nährmedium stammen. An den Wänden der Kulturgefäße bilden die Biofilme dichte schwarze bis dunkelgraue Beläge, die aus Lagen eng gepackter, rundlicher Aggregate bestehen. Auf der Oberfläche dieser Platten sind adsorbierte Bakterien zu erkennen (Tafel 4-1).

Die durch die Tätigkeit von Mikroorganismen verursachten Reduzierungen der Permeabilität und Injektivität im Förder- und Injektionshorizont kann zu Havarien bzw. Verringerung der Förderleistung führen. Derartige Probleme wurden bisher sowohl bei der Erdölförderung als auch in französischen Geothermie-Anlagen im Pariser Becken [Gahnal und Kleinitz, 1983; Nèveke et al., 1986; Honegger et al., 1989] sowie in Prenzlau [Schneider et al., 1996] beschrieben. Zur Sicherung der Langzeitstabilität Geothermischer Heizzentralen ist die Ent-

wicklung und Anwendung eines mikrobiologischen Kontrollsystems sowie bei Erfordernis die Hemmung oder zumindest Einschränkung der mikrobiellen Aktivitäten im gesamten Thermalwassersystem erforderlich.

4.6 Untersuchungsmethoden zur geomikrobiologischen Charakterisierung der Thermalwässer

Manfred Köhler, Sabine Bochnig, Fernando Völsgen und Klaus Hofmann

Durch die Erfassung der im Thermalwasser vorhandenen Mikroorganismen ergeben sich wichtige Anhaltspunkte über eine mögliche Massenvermehrung potentieller Schadorganismen. Bezüglich der Ermittlung der Keimgehalte in Thermalwässern sind die besonderen Milieubedingungen zu beachten, an die die alloch- und autochthonen Mikroorganismen adaptiert sind. Dadurch sind diese Mikroorganismen mit Hilfe standardisierter mikrobiologischer Untersuchungsmethoden nicht bzw. nur in geringem Umfang nachweisbar. Die Wirksamkeit der übertragte nachweisbaren Mikroorganismen im gesamten Thermalwasserkreislauf kann weiterhin durch aussagefähige Modellversuche mit relevanten Mikroorganismen unter Laborbedingungen geprüft werden.

Im Rahmen der Untersuchungen zur geomikrobiologischen Charakterisierung von Tiefenwässern aus Norddeutschland wurden u. a. folgende grundlegende Methoden und Verfahren angewendet:

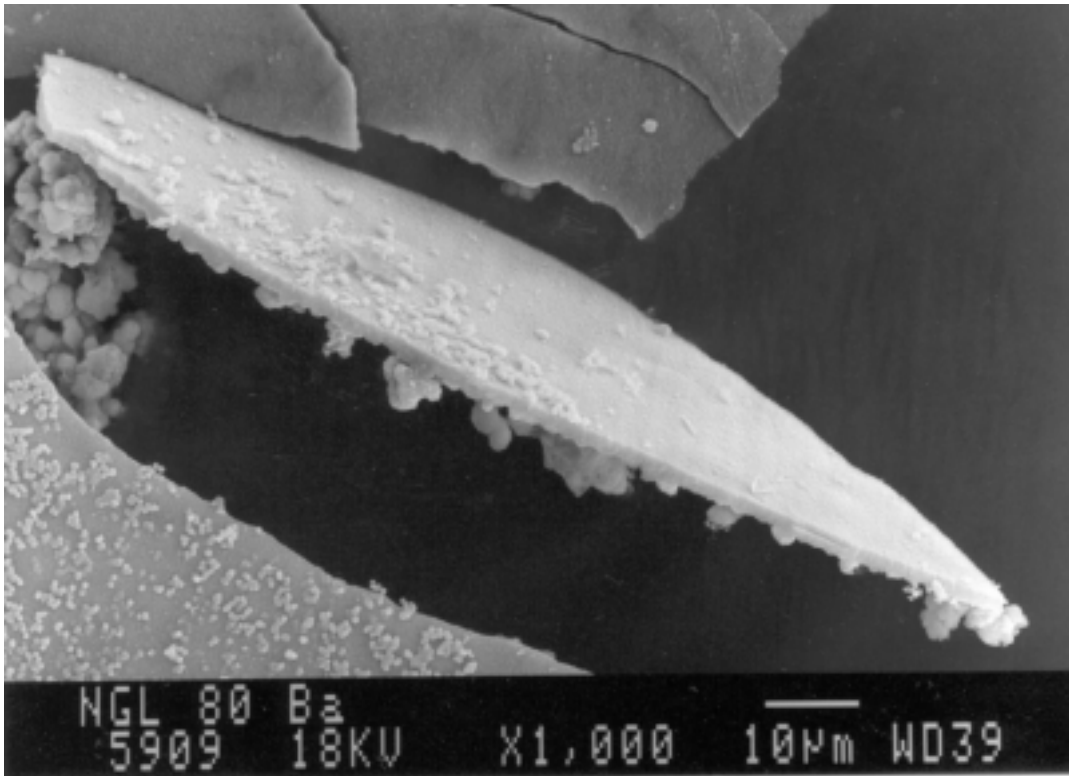
- Die Bestimmung der Keimgehalte von Thermalwasserproben aus Förder- und Injektionssonden erfolgte stets vor und nach Filtration über einen 3 µm-Feststofffilter. Eine gesicherte Bestandsaufnahme der Mikroorganismen des Thermalwassers ist nur durch längerfristige und differenzierte Analysen bei Anwendung unterschiedlicher Nachweisverfahren und Testmedien möglich. Nach der Probennahme ist im allgemeinen eine Anreicherung der Keime durch Zentrifugation erforderlich. Danach erfolgt die Aussaat (evtl. über Verdünnungsreihen) auf vorbereitete Festmedien (Tafel 4-2). Um ein möglichst breites Spektrum an aeroben und anaeroben Keimen zu erfassen, wurden unterschiedliche Medien verwendet, z. B. Nähragar und R₂A-Agar für Bakterien und Malzagar für Pilze bzw. Hefen. Anstelle einer direkten Aussaat auf Agarplatten wurde auch auf die Membranfiltertechnik zurückgegriffen. Generell gilt, daß bei diesen Aussaaten allerdings nur die kultivierbaren Keime erfaßt werden. Die an Oberflächen der Festphase haftenden Keime sind damit nicht nachweisbar.
- In speziellen Untersuchungen erfolgte ein Nachweis der physiologischen Aktivität der isolierten Mikroorganismengruppen. Neben der Verwertung unterschiedlicher C- und N-Quellen im Rahmen der taxonomischen Charakterisierung von Thermalwasserkeimen ist die Untersuchung des Abbaus von Bohrspülungschemikalien eine vorwiegend praxisrelevante Problematik. Der Abbau von Bohrspülungschemikalien kann sowohl oxidativ als auch unter reduzierenden Bedingungen erfolgen. Hierfür wurden folgende Methoden genutzt:
 1. Manometrische Methode (Warburg-Technik): Die Beurteilung des aeroben Abbaus erfolgt hierbei durch die Sauerstoffzehrung, die ein Maß für den oxidativen Umsatz einer organischen Substanz ist.
 2. Stand- oder Schüttelkulturen unter N₂-Atmosphäre zur Erfassung der Abbaubarkeit unter anaeroben bzw. mikroaerophilen Bedingungen: Als Indiz für die Verwertung der je-

weiligen C-Quelle kann dabei die Zunahme der Zellzahl im Testmedium gewertet werden.

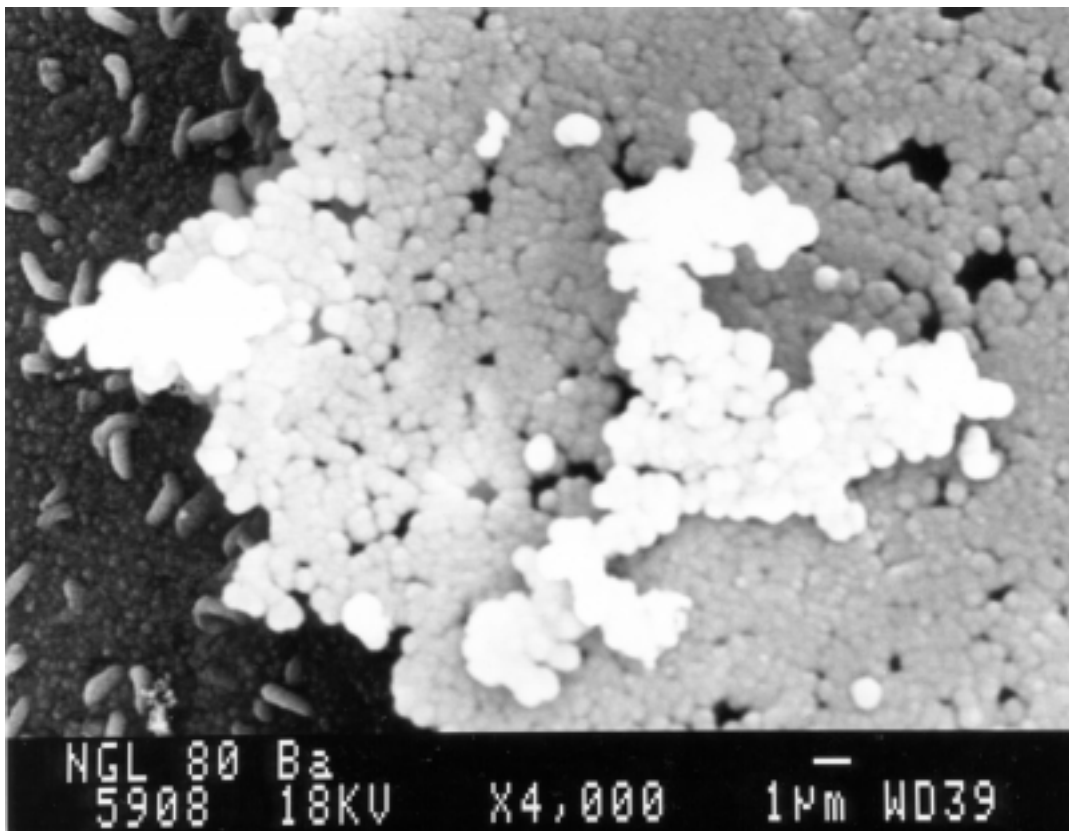
3. Untersuchungen zum Einfluß eines erhöhten Druckes auf die physiologische Aktivität von Thermalwasserkeimen: Hierfür wurde eine spezielle Druckapparatur konstruiert (Tafel 4-2), in der die Kultivierung von Mikroorganismen unter analogen Milieubedingungen wie im Aquifer möglich ist. In mehreren Versuchsreihen wurde geprüft, ob eine stufenweise Erhöhung des Druckes bei unterschiedlichen Temperaturen und C-Quellen (vor allem Bohrspülungschemikalien) die Wachstumsprozesse beeinflusst.
- Anhand von Modellversuchen an Bohrkernen in Triaxialzellen wurde überprüft, inwieweit Mikroorganismen durch einen durchströmten Bohrkern migrieren können. Mit Hilfe verschiedener elektronenmikroskopischer Verfahren, vor allem TEM mit EDX, SEM und ESMA-EDX (Tabelle 4-3), sowie durch Phasenkontrastmikroskopie wurden chemisch-mineralogische und morphologisch-strukturelle Charakterisierungen der Biofilme und Fällungsprodukte aus Bakterienkulturen vorgenommen. Die untersuchten Biofilme stammen aus Kulturröhrchen mit einem ausgewählten Desulfuriziererstamm (Abbildung 4-2/6) und wurden mit unterschiedlichen Präparationsverfahren (Cryopräparation, Ultradünnschnitte, OsO₄-Fixierung, Uranylacetatfixierung u. a.) vorbereitet.

Methode	Apparative Ausstattung	Ziel
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mit EDX	JEM-1210 (JEOL) 40 - 120 kV), EDX (Oxford Instr. GmbH)	Nähere Charakterisierung der anorganischen Phase und der Bakterien
Scanningelektronenmikroskopie (SEM) mit ESMA-EDX	SM 840 A (JEOL) 80 kV, KEVEX Analyst 8000	Morphologieuntersuchungen und chemische Ansprache
Röntgendiffraktometrie (XRD)	Röntgendiffraktometer D 5000 (Siemens)	Mineralogische Phasenanalyse

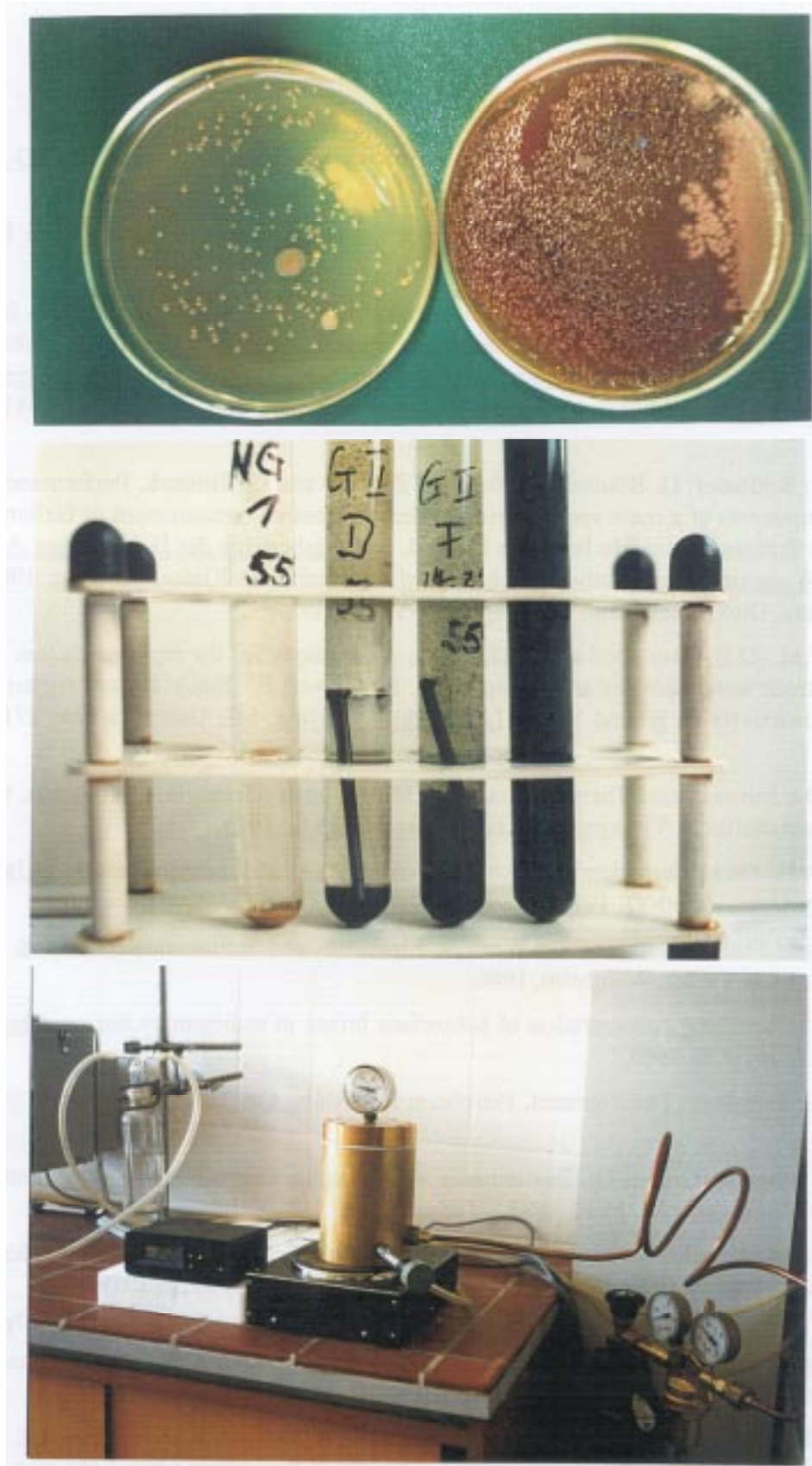
Tabelle 4-3: Zur geomikrobiologischen Charakterisierung der Biofilme verwandte Geräte und Methoden



Tafel 4-1a: Bruchstück eines Biofilmes; sichtbar ist die Unterseite (zur Glaswandung des Kulturröhrchens gewandt)



Tafel 4-1b: Oberfläche eines Biofilmes; erkennbar sind am linken Bildrand Desulfurizierer und rechts die Bildung neuer Schichten (Kokken?) und anorganische Fällungen.



Tafel 4-2:

a: Bakterienkolonien auf Agrartestmedien

b: Entwicklung sulfatreduzierender Bakterien in Thermalwasser, typische schwarze Biofilme auf den Glaswandungen (linkes Röhrchen Beginn, rechts Endstadium), Temperatur: 55°C, API-Lsg.

c: Druckapparatur zur Kultivierung von Thermalwasserkeimen.

Literatur

- Bachu, S., Synthesis and model of formation water flow, Alberta Basin, Canada, AAPG-Bull., vol. 79, 1159-1178, 1995.
- Bachu, S. and B. Hitchon, Regional-Scale flow of formation waters in the Williston Basin, AAPG-Bull., vol. 80, 248-263, 1996.
- Ballentine, C.J. and R.K. O’Nions, 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. (Eds.): Geofluids: Origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins, London (Alden Press). (= Geological Society Special Publication No. 78), 347-361, 1994.
- Bayer, R., P. Schlosser, G. Bönisch, H. Rupp, F. Zaucker and G. Zimmek, 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, Jahrgang 1989, 5. Abhandlung. Otto Haxel 1. Juli 1989, Springer-Verlag, 1989.
- Berelson, W.M., D.E. Hammond and A.D. Eaton, A technique for the rapid extraction of radon-222 from water samples and a case study, In: Graves, B. (Eds.): Radon, radium, and other radioactivity in ground water, Lewis Publ. Chelsea, MI, United States, 271-281, 1987.
- Carlé, W., Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa (Geologie, Chemismus, Genese), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, 643 S., 1975.
- Carpenter, A.F., Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins, Oklahoma Geol. Surv.Circ., 79, 60-77, 1978.
- DEV, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Band 1, D2-D3, VCH Verlag, Weinheim, 1986.
- Dickey, P.A., Increasing concentration of subsurface brines in sedimentary basins, Chemical Geology, 4, 361-370, 1968.
- Dickey, P.A., Petroleum Development, Petroleum Publishing Co. Tulsa (Oklahoma), 398 p., 1979.
- DIN 38405, Anionen (Gruppe D), Bestimmung von Phosphorverbindungen (D11), Deutsches Institut für Normung e.V., 15 S., 1983.
- DIN 38409, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H7), Deutsches Institut für Normung e.V., 10 S., 1979.
- Erzinger, J., J. Hansmann, H. Kamm and H.J. Heinschild, On-line determination of ²²²Radon in drilling fluids of the KTB Hauptbohrung, KTB-Report, 92-2 (Eds.): Emmermann, R., H.G. Dietrich, J. Lauterjung und T. Wöhrle, C39-C45, 1992.
- Fehn, U., E.K. Peters, S. Tullai-Fitzpatrick, P.W. Kubik, P. Sharma, R.T.D. Teng, H.E. Gove and D. Elmore, ¹²⁹I and ³⁶Cl concentrations in waters of the eastern Clear Lake area, California, Residence times and sources ages of hydrothermal fluids, Geochim. Cosmochim. Acta, 56, 2069-2079, 1992.

- Figgemeier, C., J. Hansmann, H.J. Heinschild und H. Kamm, Tiefbohrung KTB-Oberpfalz HB, Ergebnisse der geowissenschaftlichen Bohrungsbearbeitung im KTB-Feldlabor - Teufbereich von 0 bis 1720 m, KTB-Report, 91-3 (Eds.): Emmermann, R., H.G. Dietrich, J. Lauterjung und T. Wöhrle, C1-C41, 1991.
- Fritz, P., M. Lodemann, S. Weise, M. Wolf, H.J. Behr, B.T. Hansen, E.E. Horn, C. Reutel, J. Topp, A. Pekdeger, C. Sommer-von Jarmerstedt, E. Nolte, G. Korschinek and W. Rühm, Saline fluids in the KTB pilot borehole, Scientific Drilling, 2, 231-243, 1991.
- Gahnal, P. und W. Kleinitz, Sulfatreduzierende Bakterien in der Rohölförderung. Auswirkungen und betriebliche Maßnahmen, Z. Erdöl Erdgas 99, 241 - 251, 1983.
- Getz, F.A., High ¹⁵N in N₂ of Northwest German Basin is due to migration as NH₄, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Band 33, 575, 1980.
- Giggenbach, W.F., Geothermal gas equilibria, Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 2021-2032, 1980.
- Giggenbach, W.F., Y. Sano and H.U. Schmincke, 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, 1991.
- Graham, I.J., Strontium isotope composition of Rotorua geothermal waters, Geothermics, 21 1/2, 165-180, 1992.
- Grasshoff K., M. Ehrhardt and K. Kremling, Methods of seawater analysis, VCH Verlag, Weinheim, S. 139-150., 1983.
- Hedenquist, J.W., F. Goff, F.M. Phillips, D. Elmore and M.K. Stewart, Groundwater dilution and residence times, and constraints on chloride source, in the Mokai geothermal system, New Zealand, from chemical, stable isotope, tritium, and ³⁶Cl data., J. Geophys. Res., 95/B12, 19, 365-19, 375, 1990.
- Holldorf, H., T. Kellner und G. Ziegenbalg, Geochemische Charakterisierung geothermisch genutzter, hochmineralisierter Schichtwässer und chemische Probleme ihrer Entsorgung und ihrer stoffwirtschaftlichen Nutzung, In: Schulz, R., R. Werner, J. Ruhland und W. Bußmann, (Eds.), Geothermische Energie; Verlag C. F. Müller, Karlsruhe, 216 S., 1992.
- Holt, B.D., N.C. Sturchio, G.B. Arehart and A.J. Bakel, Ultrasonic vacuum extraction of gases from water for chemical and isotopic analysis, Chem. Geol., 122, 275-284, 1995.
- Honegger, J.C., I. Czernichowski-Lauriol, A. Criaud, A. Menjöz, S. Sainson and J. Guezennec, Detailed study of sulphide scaling at la Courneuve Nord, a geothermal exploitation of the Paris Basin, France, Deposition of Solids in Geothermal Systems - Proceedings of an International Workshop, 16.08.88-19.08.88, Reykjavik, Geothermics 18, 137-144, 1989.
- Hooker, P.J., R.K O'Nions and E.R. Oxburgh, Helium isotopes in North Sea gas fields and the Rhine rift, Nature, 318, 273-275; 1985.
- Hoth, P., Fazies und Diagenese von Präperm-Sedimenten der Geotraverse Harz-Rügen. Schriftenr. f. Geowiss. 4, 139 S., 1997.
- Jeroschewski, P. and S. Braun, A flow analysis system with an amperometric detector for the determination of hydrogen sulphide in waters, Fresenius J. Anal. Chem., 354, 169-172, 1996.
- Kanz, W., Grundwasserfließwege und Hydrogeochemie in tiefen Graniten und Gneisen, Geol. Rundsch., 76/1, 265-283; 1987.

- Key, R.M., R.L. Brewer, J.H. Stockwell, N.L.Jr. Guinasso and D.R. Schink, Some improved techniques for measuring radon radium in marine sediments and in seawater, Marine Chemistry, 7, 251-264, 1979.
- Kharaka, Y.K., A.S. Maest, W.W. Carothers, L.M. Law, P.J. Lamotke and T.L. Fries, Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi salt dome basin, U.S.A., Applied Geochemistry, 2, 543-561, 1987.
- Klinge, H., Zur Salinität der Tiefenwässer Norddeutschlands, BGR-Bericht 108262 Textteil, 52 S., Hannover, 1991.
- Köhler, M. und K. Hofmann, Geomikrobiologische Untersuchungen von geothermisch genutzten Tiefenwässern Nordostdeutschlands (Mecklenburg-Vorpommern), 3. Geothermische Fachtagung, Schwerin, 5. - 7. Oktober, 1994.
- Köhler, M., T. Kellner, K.-H. Henning und J. Fietz, Geomikrobiologische Untersuchungen an geothermisch genutzten Tiefenwässern Nordostdeutschlands (Zwischenergebnisse), 2. Geothermische Fachtagung, Erding, 12. - 15. Oktober, 1992.
- Köhler, M., F. Völsger, K. Hofmann, S. Bochnig und T. Kellner, Geomikrobiologische Forschungsarbeiten an hochmineralisierten Tiefenwässern als Beitrag zur optimalen Nutzung geothermischer Energie, Geothermische Vereinigung / Schweizerische Vereinigung für Geothermie, (Herausgeber): Geothermie - Energie der Zukunft, Tagungsband der 4. Geothermischen Fachtagung, Konstanz, 18. - 20. September 1996, ISBN: 3-932570-09-x, Geeste, 136-141, 1997.
- Köhler, M., F. Völsger, J. Kasbohm und S. Bochnig, Elektronenmikroskopische und phasenanalytische Untersuchungen an Biofilmen von Bakterienkulturen an geothermisch genutzten Tiefenwässern, Geothermische Vereinigung / Schweizerische Vereinigung für Geothermie, (Herausgeber): Geothermie - Energie der Zukunft, Tagungsband der 4. Geothermischen Fachtagung, Konstanz, 18. - 20. September 1996, P 8, ISBN: 3-932570-09-x, Geeste, 178-183, 1997.
- Krejci-Graf, K., Wässer in Ölfeldern, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Band 33, 355-361, 1980.
- Kühn, M., C. Niewöhner, M. Isenbeck-Schröter and H.D. Schulz, Determination of major and minor constituents in anoxic thermal brines of deep sandstone aquifers in Northern Germany, eingereicht bei WATER-RESEARCH., 1996.
- Laier, T., Mapping of low enthalpy brines in Denmark for geothermal exploitation, Proceedings of the 6th. International Symposium on Water-Rock Interaction, Malvern, 409-412, 1987.
- Mamyrin, B.A. and I.N. Tolstikhin, Helium isotopes in nature, Amsterdam (Elsevier). (=Developments in Geochemistry 3), 273 S., 1984.
- Mazor, E., J.D. Dubois, J. Fluck and F.C. Jaffe, Noble gases as tracers identifying geothermal components in regions devoid of surface geothermal manifestations: A case study in the Baden springs area, Switzerland. Chem. Geol. 72, 47-61, 1988.
- Metrohm, Simultane Bestimmung von 7 Metallionen, In „Electronic Grade“ Materialien mit Hilfe der inversen Voltammetrie, Application Bulletin No. 147/d, 16 S., 1987.
- Metrohm, Polarographische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zinn nebeneinander in Lebensmitteln, Abwasser, Klärschlamm etc., Application Bulletin No. 113/1d, 3 S., 1992.

- Metrohm, Polarographische Bestimmung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat in Gemischen, Application Bulletin No. 99/1d, 2 S., 1992.
- Mortan, R.A. and L.S. Land, Regional variations in formation water geochemistry, Frio Formation, Texas Gulf Coast. AAPG-Bull., vol. 71, 191-206, 1987.
- Müller, E.P., Genetische Modelle der Bildung von Erdgaslagerstätten im Rotliegenden, Nds. Akad. Geowiss. Veröff., 4, 77-90, 1990.
- Müller, E.P. und B. Nebel, Zur Isotopengeochemie des H, O und S in Tiefenwässern, Z. f. angew. Geol., 22/8, 351-357, 1976.
- Müller, E.P., F. May und G. Stiehl, Zur Isotopengeochemie des Stickstoffs und zur Genese stickstoffreicher Erdgase, Z. f. angew. Geol., 22/7, 319-324, 1976.
- Müller, E.P. und E. Papendieck, Zur Verteilung, Genese und Dynamik von Tiefenwässern unter besonderer Berücksichtigung des Zechsteins, Z. geol. Wiss. 3 (2), 167-196, Berlin, Akademie-Verlag, 1975.
- Naumann, D. und J. Erzinger, Gasanalytik an geothermisch nutzbaren hydrothermalen Wässern - Erste Ergebnisse der "on-line"-Analytik in Neustadt-Glewe, Geothermische Vereinigung / Schweizerische Vereinigung für Geothermie, (Herausgeber): Geothermie - Energie der Zukunft, Tagungsband der 4. Geothermischen Fachtagung, Konstanz, 18. - 20. September 1996, ISBN: 3-932570-09-x, Geeste, 192-197, 1997.
- Naumer H. und W. Heller, Untersuchungsmethoden in der Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 387 S., 1990.
- Näveke, R. et al., Mikrobielle Stoffwechselprozesse in Erdölfeldern und Gewinnungsanlagen, DGMK-Forschungsberichte Nr. 345, Hamburg, 1986.
- Nicholson, K., Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 261, 263 S., 1993.
- Norman, D.I. and J.A. Musgrave, N₂-Ar-He compositions in fluid inclusions: Indicators of fluid source, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 1119-1131, 1994.
- Otton, J.K. and G.M. Reimer, Radon, helium and other gases in shallow ground waters of uraniumiferous Holocene alluvium, Flodelle Creek, Stevens County, Northeast Washington, In: Gundersen, L.C.S. und R.B. Wanty (Eds.): Field studies of radon in rocks, soils, and water, U.S. Geological Survey Bulletin, U.S. Govern. Print. Off. (1991), 319-334, 1991.
- Pai, S.-C., Analytica Chimica Acta 211, 271-280, 1988.
- Pai, S.-C., P.-Y. Whung und R.-L. Lai., Analytica Chimica Acta 211, 257-270, 1988.
- Paulson A.J., Analytical Chemistry 58, 183-187, 1986.
- Pauwels, H., C. Fouillac and A.M. Fouillac, 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, 1993.
- Piperov, N.B., I.L. Kamensky and I.N. Tolstikhin, Isotopes of the light noble gases in mineral waters in the part of the Balkan Peninsula, Bulgaria, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 1889-1898, 1994.
- Quentin, K.-E., Beurteilungsgrundsätze und Anforderungen an Mineral- und Heilwässer, In: Handbuch Lebensmittelchemie 8, Springer Verlag Berlin, 1043-1056, 1969.

- Rittenhouse, G., Bromine in oilfield waters and it's use in deterring possibilities of origin of these waters, AAPG-Bull., vol. 51, 2430-2440, 1967.
- Schneider, D., E. Brossmann und H. Wetzel, Erdwärmefensonde Prenzlau, Technisches Konzept und Betriebserfahrungen, Geothermische Vereinigung / Schweizerische Vereinigung für Geothermie, (Herausgeber): Geothermie - Energie der Zukunft, Tagungsband der 4. Geothermischen Fachtagung, Konstanz, 18. - 20. September 1996, S. 36, ISBN: 3-932570-09-x, Geeste, 335-340, 1997.
- Schön, M. und W. Rockel, Nutzung niedrigthermaler Tiefenwässer - Geologische Grundlagen, In: Bußmann, W. (Eds.): Geothermie - Wärme aus der Erde. Karlsruhe (C.F. Müller), 1991, 20-50, 1991.
- Schulz, R., G. Beutler, H.-G. Röhling, K.-H. Werner, W. Rockel, U. Becker, F. Kabus, T. Kellner, G. Lenz, und H. Schneider, Regionale Untersuchungen von geothermischen Reservieren und Ressourcen in Nordwestdeutschland. Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Bericht 111758, Hannover, 161 S., 1994.
- Schulze, S., Parametrisierung einer Gasextraktionsanlage für die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnismessung, Staatsexamensarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 64 S., 1993.
- Schumacher, K.H. und F. May, Trends der Verteilung fallen- und lagerstättengenetischer Parameter im Erdgaslagerstättengebiet der Westaltmark, Erdöl und Kohle, 106/6, 243-246, 1990.
- Sedwick, P.N., G.M. McMurtry, D.R. Hilton and F. Goff, 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, 1994.
- Smethie, W.M.Jr. and W.R. Schell, Vacuum extraction of natural levels of radon from seawater, Marine Chemistry, 8, 251-260, 1980.
- Thomas, L., Hydrogeochemische Untersuchungen an Ölfeldwässern aus NW-Deutschland und dem Oberrheingraben und ihre Modellierung unter dem Aspekt der Entwicklung eines Expertensystems für Fluid-Rock-Interactions (XPS FROCKI), Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen, Reihe A, Band 165, 167 S., 1994.
- Van Berkel, W.W., A.W. Overbosch, G. Feenstra and F.J.M.J. Maessen, Enrichment of artificial seawater. A critical examination of Chelex-100 for group-wise analyte pre-concentration and matrix separation, Journal of Analytical Atomic Spectrometry 3, 249-257., 1988.
- Weise, S.M., Ergebnisse der Helium- und Neonisotopenmessungen, KTB-Report, 90-5, 485-494, 1990.
- Weise, S.M., J. Drescher, K. Schäfer, T. Kirsten, J. Hansmann, C. Kamm, H. Kamm and L. Machon, Gas composition and noble gas isotope-derived model ages of the KTB-"4000 m fluid", Scientific Drilling, 5, 111-118, 1995.
- Yang, I.C., Sampling and analysis of dissolved radon-222 in water by the de-emanation method, In: Gundersen, L.C.S. und R.B. Wanty, (Eds.): Field studies of radon in rocks, soils, and water, U.S. Geological Survey Bulletin, U.S. Govern. Print. Off. (1991), 227-230, 1991.
- Zimmer, M., Zur Geochemie von Gasen in Formationsfluiden, Bohrspülungen und Krustengesteinen - Ergebnisse aus der Kontinentalen Tiefbohrung, Diss., Justus-Liebig-Universität Gießen, 87 S., 1993.