

# **Gasanalytik am Thermalwasser der Geothermie-Anlage Neustadt-Glewe - Ergebnisse und Rekonstruktion der Genese anhand der Isotopie**

*Dirk Naumann \*, Jörg Erzinger \*, Kemal Erbas \* und Eckhard Faber \*\**

*\* GeoForschungsZentrum Potsdam*

*\*\* Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe*

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1 Einleitung.....</b>	<b>88</b>
<b>2 „On-line“-Analytik .....</b>	<b>88</b>
<b>3 Geochemie der gelösten und freien Gase .....</b>	<b>93</b>
<b>4 Zur Herkunft der Gase.....</b>	<b>95</b>
<b>5 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen .....</b>	<b>98</b>
<b>6 Literatur.....</b>	<b>99</b>

## Abstract

Any hydrothermal waters which are used for the production of geothermal energy contain different amounts of dissolved gases which may exsolve when the formation pressure drops. Degassing causes potential problems in geothermal heat plants and therefore knowledge of the gas contents and the chemical behavior of gases in hydrothermal waters is of great importance for planning and operating such plants.

We report results of a detailed geochemical study of the gas phase associated with thermal waters of Neustadt-Glewe (NE Germany). We examined the chemical composition of the gas phase and its temporal variability as well as the isotopic composition of methane and noble gases in order to identify possible sources of the gases.

The thermal waters of Neustadt-Glewe are high saline brines pumped up from a depth of 2200 m. They have an initial temperature of 99 °C. The waters contain between 7 and 10 vol.-% gas, which is dominated by CO<sub>2</sub> (94 %), N<sub>2</sub> (2.6 %), and CH<sub>4</sub> (2.7 %). Argon, H<sub>2</sub>, He, and higher hydrocarbons are trace components (total ≤ 1 %). An "on-line" gas monitoring system revealed very low variations in the composition of the gas phase over a period of two years. Small fluctuations in gas composition appear to be cyclic, with a period of about 24 hours. This periodicity is likely related to continental tides.

The N<sub>2</sub>-Ar-He-ratios of the gas phase suggest a crustal origin with meteoric influence. Both crustal and meteoric components are reflected in the He and Ar isotopic composition of the gas phase. The very low <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-ratio ( $1.4 \cdot 10^{-8}$ , compared to the <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He ratio of the atmosphere at  $1.4 \cdot 10^{-6}$ ) indicates a largely radiogenic origin of He, whereas the <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar-ratios (330-370) show that a significant proportion of the Ar must be atmospheric (<sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar = 296).

The isotopic composition of methane ( $\delta^{13}\text{C}_1$ ), ethane ( $\delta^{13}\text{C}_2$ ), and propane ( $\delta^{13}\text{C}_3$ ) from the thermal waters of Neustadt-Glewe indicate a thermogenic origin from a marine source rock. The  $\delta^{13}\text{C}$ -values correspond to a vitrinite reflectivity of the hydrocarbon-generating organic matter of about 1.2 %, which is typical for this part of the N-German basin. Therefore methane, ethane, and propane seem to have originated from organic matter in proximity to the aquifer. Fluxes of these gases from deep-seated sources (e.g., the mantle) can be most probably ruled out.

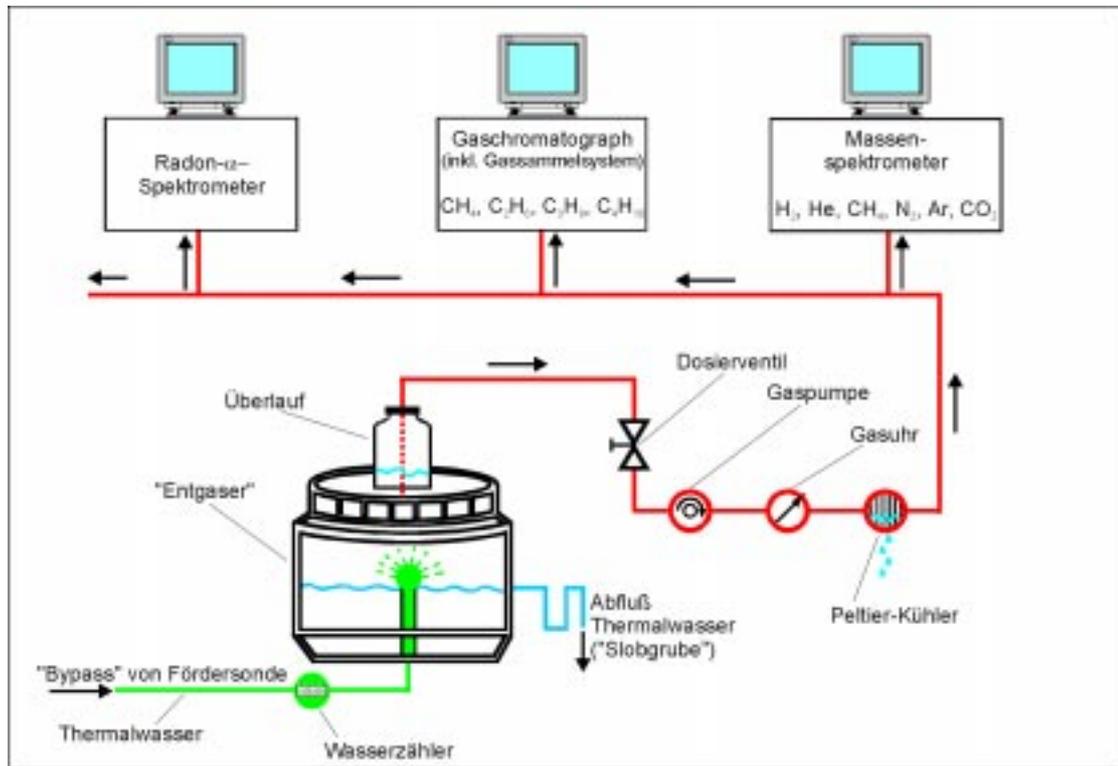
## 1 Einleitung

Hydrothermale Wässer zur geothermischen Nutzung enthalten Gase in unterschiedlichen Konzentrationen und Zusammensetzungen, deren Kenntnis bei der Planung und Bewertung geothermischer Heizanlagen wichtig ist. Das Gas/Wasser-Verhältnis und die Gaszusammensetzung müssen bekannt sein, um a) die Anlage optimal auslegen zu können, b) das mögliche Auftreten brennbarer Gase und c) das Entgasungsrisiko abschätzen zu können. Die unter Schichtbedingungen (p,T) gelösten Gase entlösen sich bei Druckentlastung und können zu erheblichen technologischen Problemen führen [Schön und Rockel, 1991]. Daher wurden an der Geothermie-Anlage Neustadt-Glewe konventionelle Gasanalysen und „on-line“-Gasmessungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde die isotopische Zusammensetzung einzelner Gasarten bestimmt, um die Herkunft und Genese der Gase zu rekonstruieren.

## 2 „On-line“-Analytik

Die „on-line“-Messungen wurden mittels des in Abbildung 2-1 dargestellten Meßaufbaus durchgeführt. Dem Thermalwasserkreislauf wurde mit einem „Bypass“ kontinuierlich Thermalwasser entnommen und einem Entgaser zugeführt. In diesem geschlossenen Gefäß wurde

das Wasser bei der Temperatur von ca. 90 °C 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 ein „Überlaufgefäß“ am Kopf des Entgasers gesaugt. Eine Gaspumpe sorgte für den Transport der Gase, deren Pumprate mit einem vorgeschalteten Ventil eingestellt werden konnte. Nachdem die Gase eine Gasuhr durchlaufen hatten, passierten sie einen „Peltier-Kühler“, der es ermöglichte, den noch verbliebenen Wasserdampf bei 4 – 5 °C abzuschneiden. Die freigesetzten Gase wurden parallel in ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS), einen Gaschromatographen (GC) und ein Radon- $\alpha$ -Spektrometer geleitet.



**Abb. 2-1:** Prinzipskizze des "on-line"-Meßaufbaus zur Bestimmung der zeitabhängigen Gaszusammensetzung der im Thermalwasser gelösten Gase an der Geothermieanlage in Neustadt-Glewe: Das Thermalwasser wurde mit einem Bypass im Filterhaus der Fördersonde direkt nach dem Filter entnommen.

Mit dem QMS (Fa. Balzers™, QMA 120 / QMG 420) wurden  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , Ar, He und  $H_2$  sowie  $O_2$  zur Bestimmung des Grades der Luftkontamination bestimmt. Die zu bestimmenden Gase wurden mittels eines Gaseinlaßsystems dem Hochvakuum des Rezipienten zugeführt. Details zur Quadrupolgasanalytik am GFZ sind bei Bach et al. (1999) und Zimmer (1993) beschrieben. Der Zeitraum zwischen den einzelnen Messungen kann beliebig festgelegt werden, hier wurde nach jeweils 5 Minuten eine Messung durchgeführt.

Der GC (Geodata™ F-30 D) quantifizierte die Kohlenwasserstoffe  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  und  $C_4H_{10}$ . Nachdem die einzelnen Gase chromatographisch getrennt wurden, wurden sie in einer Wasserstoff-Luft-Flamme ionisiert und mit einem Flammenionisationsdetektor detektiert (detaillierte Gerätebeschreibung siehe Figgemeier et al., 1991). Der vorgegebene Zeitraum zwischen zwei Messungen beträgt 9 Minuten. Der GC ist mit einem Gassammelsystem verbunden. Hier können Schwellenwerte eingestellt werden, bei deren Überschreitung automatisch Gasproben genommen werden, an denen im Institutslabor spezielle Untersuchungen (z. B. Spuren- und Edelgase, Isotopenverhältnisse) durchgeführt werden.

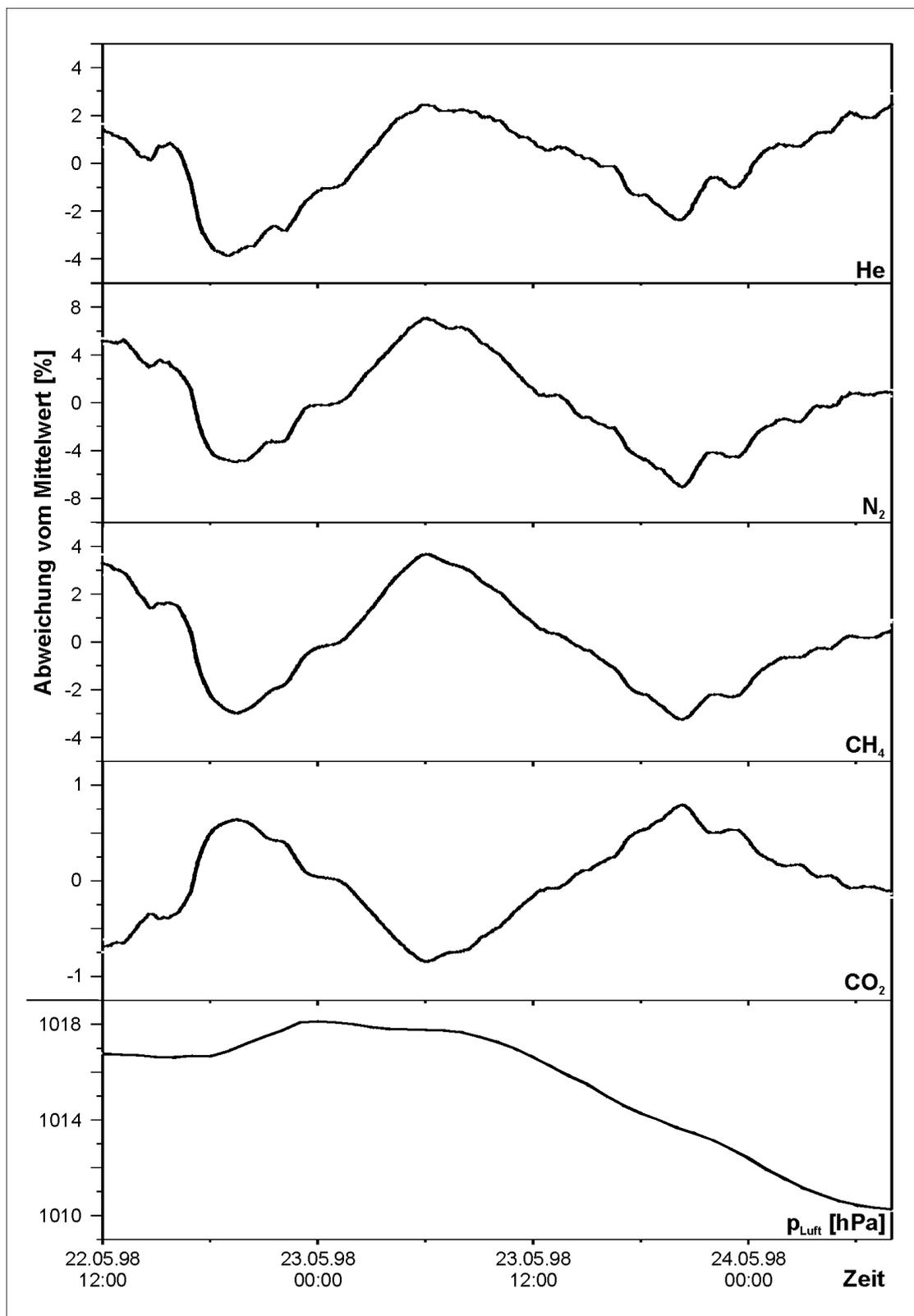
Das Radon- $\alpha$ -Spektrometer detektierte das radioaktive Edelgas Radon. Das Gerät besteht aus zwei identischen Einheiten, die parallel das zu analysierende Gas sammeln (20 min.) bzw. messen (30 min.); somit liegt nach jeweils 30 Minuten ein Meßwert vor. Das Funktionsprinzip und der Meßaufbau des Rn-Meßstandes sind bei Erzinger et al. (1992) beschrieben.

Die Meßkampagne im Mai 1998 dauerte 5 Tage. Der Zeitraum der Messungen beschränkte sich lediglich auf mehrere Tage, da das dem Thermalwasserkreislauf entnommene Wasser nicht mehr zurückgeführt werden kann und entsorgt werden muß; die dadurch entstehenden Entsorgungskosten limitieren die Dauer der Messungen erheblich. Die Meßgeräte arbeiten vollautomatisch und bedürfen keiner ständigen Kontrolle. Bei Stromausfällen o. ä. nehmen jedoch nicht alle Geräte den Meßbetrieb wieder automatisch auf; durch einen kurzen Stromausfall gingen daher Meßergebnisse verloren.

Die Ergebnisse der „on-line“-Messungen zeigen, daß die Zusammensetzung der Gasphase nahezu konstant bleibt und nur in sehr geringen Konzentrationsbereichen variiert. Ein Vergleich mit Gasanalysen, die 2 Jahre zuvor durchgeführt worden waren, ergab ebenfalls keine Änderungen der Gaszusammensetzung (siehe Tabelle 3-1). Betrachtet man die Daten des Massenspektrometers, das gegenüber dem Gaschromatographen wesentlich empfindlicher detektiert, so sind in kleinen Konzentrationsbereichen geringe aber periodische Änderungen zu erkennen (Abbildung 2-2). Aufgetragen sind die Meßwerte der Gase He, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> als prozentuale Abweichung vom Mittelwert des betrachteten Zeitraums gegenüber der Zeit. Die dargestellten Glättungskurven wurden mit einem im Programm Microcal™ Origin™ 4.1 vorhandenen Modul berechnet, das nach dem Prinzip des gleitenden Durchschnitts („Adjacent Averaging“) arbeitet. Die Meßwerte selbst sind im Hintergrund dargestellt. Während die Gase He, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> den gleichen Verlauf zeigen, verhält sich die CO<sub>2</sub>-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. Auf die Darstellung der Komponenten H<sub>2</sub> und Ar wurde verzichtet. Die Interpretation der gemessenen H<sub>2</sub>-Gehalte mittels Quadrupolmassenspektrometrie bedarf einiger Vorsicht: Verursacht durch verschiedene Prozesse während der Analytik stellen die gemessenen H<sub>2</sub>-Gehalte vermutlich die maximale Konzentration dar; Überschüsse können durch Reaktionen von H<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> während der Analytik hervorgerufen worden sein [Bach und Erzinger, 1995]. Ar tritt in so geringen Konzentrationen auf, daß durch die Luftkontamination die hier ebenfalls zu vermutenden Variationen auch nach erfolgter Luftkorrekturrechnung überdeckt werden.

Bezüglich des Verhaltens der Gase untereinander kann davon ausgegangen werden, daß die Zusammensetzung des Gasphase vom Verhalten der dominierenden Hauptkomponente CO<sub>2</sub> bestimmt wird, da die Summe der Konzentrationen der einzelnen Gaskomponenten auf 100 % Prozent normiert wurde. Die Konzentrationsänderungen der anderen Komponenten sind demnach nur eine Folgeerscheinung der CO<sub>2</sub>-Variabilität.

Als Ursache für die beobachteten zyklischen Veränderungen kommen mehrere Aspekte in Betracht: I) Änderungen im Betrieb der Geothermischen Heizzentrale (z. B. Pumprate o. ä.), II) analytische oder meßtechnische Ursachen, III) Gezeiteneinfluß, IV) Luftdruckeinfluß.



**Abb. 2-2:** Zeitliche Variation der Konzentration der Gase He, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> (ermittelt mit QMS) zusammen mit den Luftdruckdaten einer naheliegenden Wetterstation (Erläuterungen siehe Text).

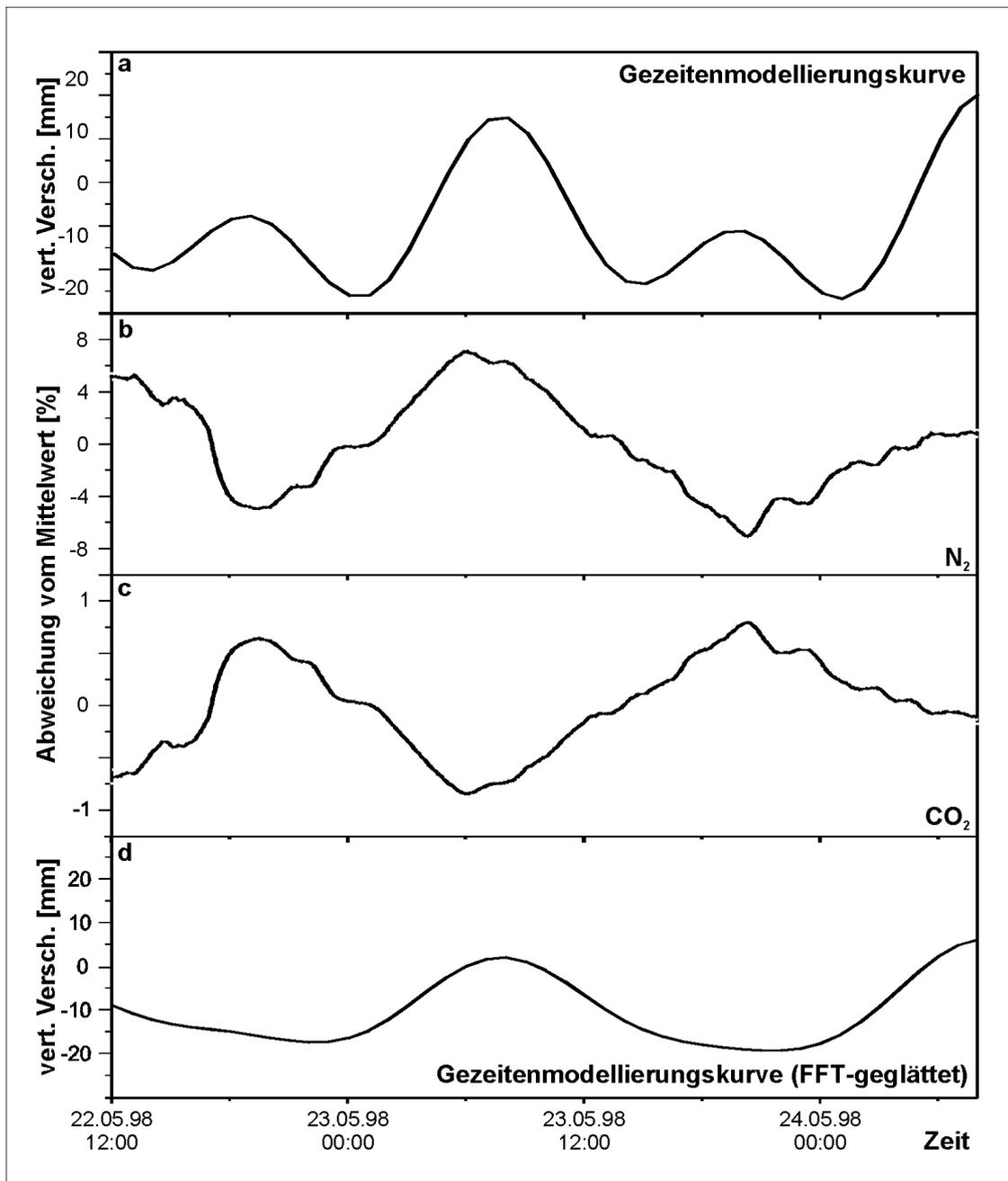
Die Betriebsparameter der Geothermischen Heizzentrale (GHZ) wurden während des in Abbildung 2-2 dargestellten Zeitraums nicht verändert. Die Anlage wurde im Verlauf der gesamten Meßkampagne konstant mit der niedrigsten technologisch möglichen Förderrate ge-

fahren; somit war auch die Temperatur des Thermalwassers konstant. Daher kann Punkt I) als Ursache ausgeschlossen werden.

Um meßtechnische Ursachen ausschließen zu können, wurden Testmessungen mit atmosphärischer 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.

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 verbessert werden. 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]. Eine Modellierung der Kontinentalgezeiten für Neustadt-Glewe wurde mittels des Programms ETERNA Version 3.30 [Wenzel, 1996] erstellt (Abbildung 2-3). Dabei wurden mit den 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 Teufe (2200 m) zu betrachten, wurden auch die Daten für diese Teufe berechnet, was aber keinen signifikanten Unterschied zu den Oberflächendaten ergab. In Abbildung 2-3 ist die modellierte Gezeitenkurve zusammen mit zwei exemplarisch ausgewählten Gasvariationskurven (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) und einer geglätteten Gezeitenkurve dargestellt. Die dargestellte Glättungskurve wurde mit dem FFT-Modul des Programms Microcal™ Origin™ Version 4.1 erstellt, um die halbtäglichen Gezeitensignale zu unterdrücken. Dabei ist eine mögliche Korrelation zwischen den Gezeitenmodellierungskurven und den Gasvariationen zu erkennen. Es scheint demnach ein Einfluß der Gezeiten auf die Gaszusammensetzung vorhanden zu sein; um eine definitive Aussage über diesen Zusammenhang treffen zu können, erscheint uns der Zeitraum jedoch zu kurz. Vergleicht man die Gezeitenmodellierungskurve (Abbildung 2-3a) mit den ausgewählten Gaskurven (Abbildung 2-3b, c), ist eine Übereinstimmung mit den Gezeitenmaxima niedriger und höherer Amplitude zu erkennen. Betrachtet man die geglättete Modellierungskurve (Abbildung 2-3d), ist eine Übereinstimmung nur noch mit den Signalen höherer Amplituden zu erkennen. Dies erscheint realistischer, da in diesem Fall nur die Gezeiten höherer Amplitude einen Einfluß ausüben würden. Sollte dieser Einfluß der Erdgezeiten tatsächlich vorhanden sein, würde dies bedeuten, daß im Aquifer eine Dynamik bzgl. des Verhaltens der Wässer und der Gase bzw. deren Löslichkeit und Migration herrscht. Dieser Aspekt 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.

Ähnlich wie beim Einfluß der Gezeiten können durch die durch den Luftdruck sich verändernde Auflast der Luft auf die Erdkruste die Wegsamkeiten für Gase und Fluide verändert werden. Während der Meßkampagne wurden keine Luftdruckdaten aufgezeichnet. Daher wurden beim Deutschen Wetterdienst Rostock Daten der meteorologischen Meßstation Schwerin (Entfernung zur GHZ Neustadt-Glewe ca. 30 km) angefordert. Bei den in Abbildung 2-2 aufgetragenen Drücken handelt es sich um Werte mit einer zeitlichen Auflösung von 1 Stunde. Anhand dieser Daten ist keine Korrelation mit den gemessenen Gaswerten festzustellen, womit auch dieser Aspekt als Ursache der Gasvariationen auszuschließen ist.

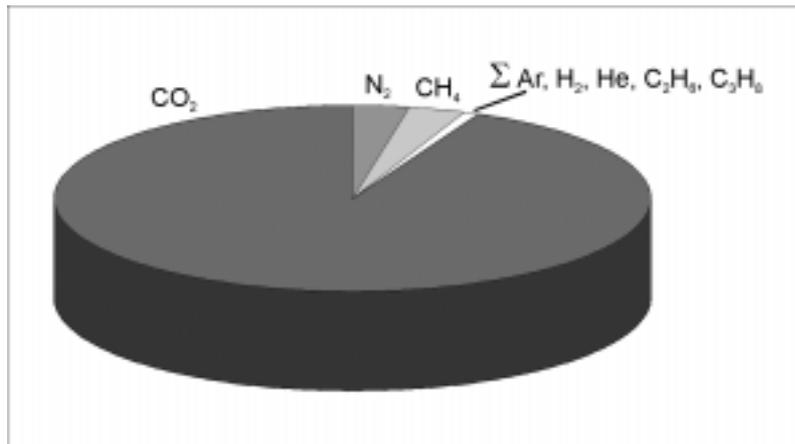


**Abb. 2-3:** Ausgewählte Gasvariationskurven zusammen mit den modellierten Erdzeiten. Beschreibung siehe Text.

### 3 Geochemie der gelösten und freien Gase

Für die Untersuchung der Gase im Labor des GeoForschungsZentrums Potsdam wurden Gasproben verwendet, die entweder während der „on-line“-Analytik mit dem Gassammelsystem gewonnen wurden oder aus Wasserproben stammen, die im Labor im Vakuum mittels Ultraschall entgast wurden. Die Probenahme der Wasserproben wurde direkt nach dem Filter der Förder- bzw. Reinjektionssonde durchgeführt. Sie erfolgte im Durchfluß in Probenrohren, die gasdicht verschlossen wurden. Bei der Beurteilung der Gasdaten sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen. Eine repräsentative Probenahme gestaltete sich unter Umständen schwierig, da es, bedingt durch die hohen Temperaturen in Neustadt-Glewe, bereits beim Abfüllen der Proben zu Teilentgasungen kommen kann. Die Probenahmestellen sind innerhalb des Thermalwasserkreislaufs nach einem Druckausgleichsbehälter (in der Anlage als „B01“

bezeichnet) plziert. In diesem Druckbehälter kommt es durch die ständige Verbindung zum Thermalwasserkreislauf zu Entgasungen, deren Auswirkungen auf die Proben nur gering sind.



**Abb. 3-1:** Zusammensetzung der Gasphase des Thermalwasser der Geothermieranlage Neustadt-Glewe (korrigiert bezüglich Luftkontamination). Auffällig ist der hohe Anteil an CO<sub>2</sub>. Weitere Hauptbestandteile sind N<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, als Spurengase sind Ar, H<sub>2</sub>, He und höhere Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Lokation	Proben- typ	Proben- name	Datum Probenahme	H <sub>2</sub>	±	He	±	N <sub>2</sub>	±	CH <sub>4</sub>	±	Ar	±	CO <sub>2</sub>	±
				Vol.-%		vpm		Vol.-%		Vol.-%		vpm		Vol.-%	
FS	Wasser- probe	NG998A	23.09.1998	0,27	0,01	219	23	1,96	0,49	2,32	0,04	755	11	95	<sup>+5</sup> -11
FS	Wasser- probe	NG998C	23.09.1998	0,35	0,02	252	27	2,75	0,53	2,39	0,04	1019	23	94	<sup>+6</sup> -11
FS	Wasser- probe	NG998D	23.09.1998	0,50	0,03	461	53	2,78	0,31	3,17	0,04	283	7	93	<sup>+7</sup> -9
RS	Wasser- probe	NG998I	23.09.1998	0,31	0,02	246	27	2,46	0,52	2,75	0,04	473	10	94	<sup>+6</sup> -13
RS	Wasser- probe	NG998J	23.09.1998	0,30	0,02	262	31	2,81	0,56	2,97	0,05	576	8	94	<sup>+6</sup> -12
FS	Gas- probe	NG598A	19.05.1998	0,39	0,02	860	316	7,59	4,03	7,65	0,32	597	11	84	2
FS	Gas- probe	NG598C	19.05.1998	0,30	0,01	816	58	7,45	1,03	7,69	0,10	542	10	84	7
FS	Gas- probe	NG100596	10.05.1996	0,31	0,02	804	85	6,91	1,43	7,77	0,13	679	14	85	11

**Tab 3-1:** Zusammensetzung der Gasphase des Thermalwassers der Geothermieranlage Neustadt-Glewe, bestimmt im Labor des GFZ mittels Quadrupolmassenspektrometrie (luftkorrigiert). Hinzu kommen weitere Kohlenwasserstoffe, deren Konzentration während der „on-line“-Messungen mit durchschnittlich 0,50 Vol.-% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 500 vpm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> und C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> als Spur bestimmt wurden. Die als „Wasserprobe“ klassifizierten Proben wurden als gasdichte Wasserprobe genommen und im Labor mittels Vakuum und Ultraschall vollentgast. Die „Gasproben“ entstammen dem Gassammelsystem, das bei den „on-line“-Messungen eingesetzt wurde. Die Proben wurden jeweils im Filterhaus der Soden nach den Filtern entnommen (FS=Fördersonde, RS=Reinjektionssonde).

Die Gase wurde mit einem Quadrupolmassenspektrometer der Fa. Balzers™ QMG 421 analysiert [Bach et al., 1999]. Der Gesamtgasanteil im Wasser wurde mit 7 bis 10 Vol.-% bestimmt. In der Gasphase wurden als Hauptbestandteile CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub> nachgewiesen (Ab-

bildung 3-1, Tabelle 3-1). Als Spurengase wurden He, H<sub>2</sub>, Ar, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und weitere Kohlenwasserstoffe bestimmt.

Die Ergebnisse der entgasten Wasserproben und der Gasproben, die während den „on-line“-Messungen genommen wurden, weisen kleine Unterschiede auf. Diese Diskrepanz beruht auf der Art und Weise der Entgasung: Die Wasserproben wurden im Institutslabor vollständig entgast, während im Rahmen der „on-line“-Messungen dies mit der benutzten Apparatur so nicht möglich war. Dies betrifft vor allem die am leichtesten lösliche und somit am schwersten auszutreibende Komponente CO<sub>2</sub>. Dies wird auch daran deutlich, daß die Verhältnisse von Gasen, die ähnliche Löslichkeitseigenschaften besitzen (CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>), bei beiden Proben typen 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. Bezüglich der Interpretation der H<sub>2</sub>-Werte müssen auch hier Einschränkungen gemacht werden (siehe Abschnitt 2). H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> konnten nicht nachgewiesen werden. Der spezifische Geruch von H<sub>2</sub>S wäre bereits in Konzentrationen weit unterhalb von 0,02 ppm wahrnehmbar.

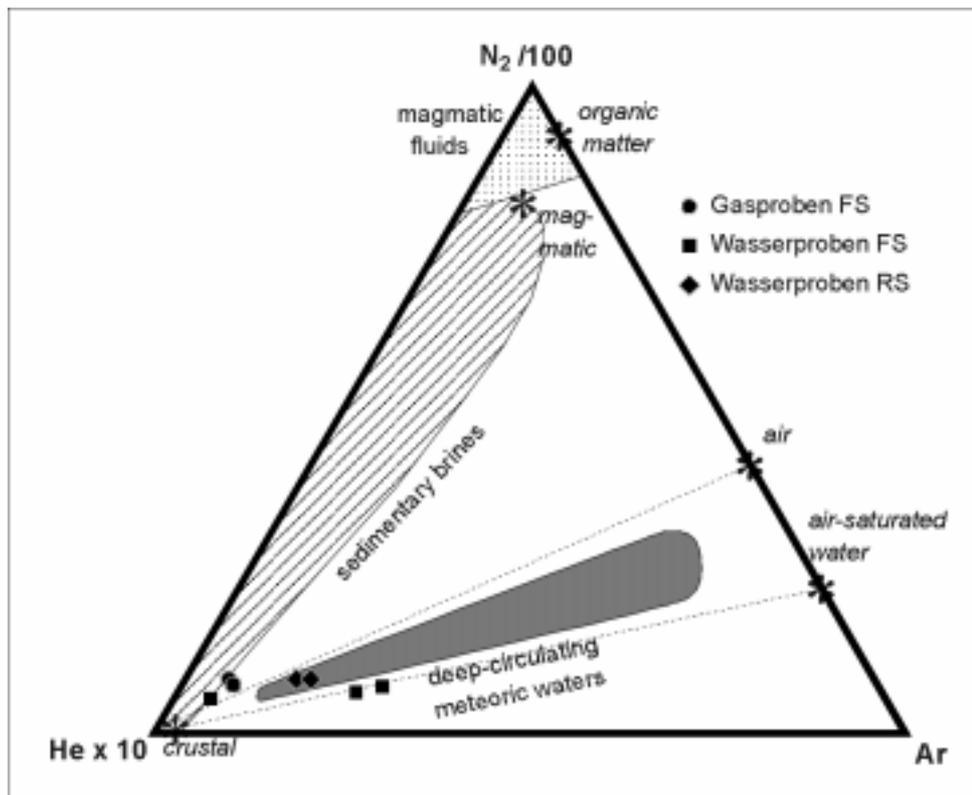
Die <sup>222</sup>Rn-Aktivität wurde während der „on-line“-Messungen mit durchschnittlich 1,5 nCi/l Gas bestimmt. Dieser Wert liegt im unteren Bereich sedimentärer Tiefenwässer [Philipsborn, 1990; Zugin et al., 1987]. Nach Philipsborn (1990) enthalten Grund- und Quellwässer, die mit Grundgebirgsgesteinen in Kontakt stehen, um 50 nCi/l Rn. In sog. „Radonbädern“ erreicht die Rn-Aktivität oft Werte über 700 nCi/l.

Nach Ergebnissen von Seibt und Hoth (1997) ist der Thermalwasserkreislauf der GHZ Neustadt-Glewe bei Normalbetrieb nahezu sauerstofffrei (durchschnittlich 1,7 ppb O<sub>2</sub> im Thermalwasser). Dies bedeutet, daß die Sauerstoffkonzentrationen, die bei unseren Messungen ermittelt wurden, vorwiegend auf eine geringe Luftkontamination zurückzuführen ist (< 1 Vol.-% O<sub>2</sub>). Somit ist es gerechtfertigt, die gemessenen N<sub>2</sub>- und Ar-Gehalte bezüglich der Luftkontamination zu korrigieren (Tabelle 3-1).

#### 4 Zur Herkunft der Gase

In Abbildung 4-1 sind die N<sub>2</sub>-, He- und Ar-Gehalte in einem Dreiecksdiagramm nach einem Konzept von Giggenbach (1986) aufgetragen. Grundlage für den Nutzen der drei Gase als Tracer für magmatische, krustale und meteorische Anteile sind deren inertes chemisches Verhalten und die kennzeichnenden N<sub>2</sub>-Ar-He-Verhältnisse. Die Daten für das saline Tiefenwasser von Neustadt-Glewe zeigen Werte für sedimentäre Solen und tief zirkulierende meteorische Wässer mit einem starken Trend zur krustalen Prägung.

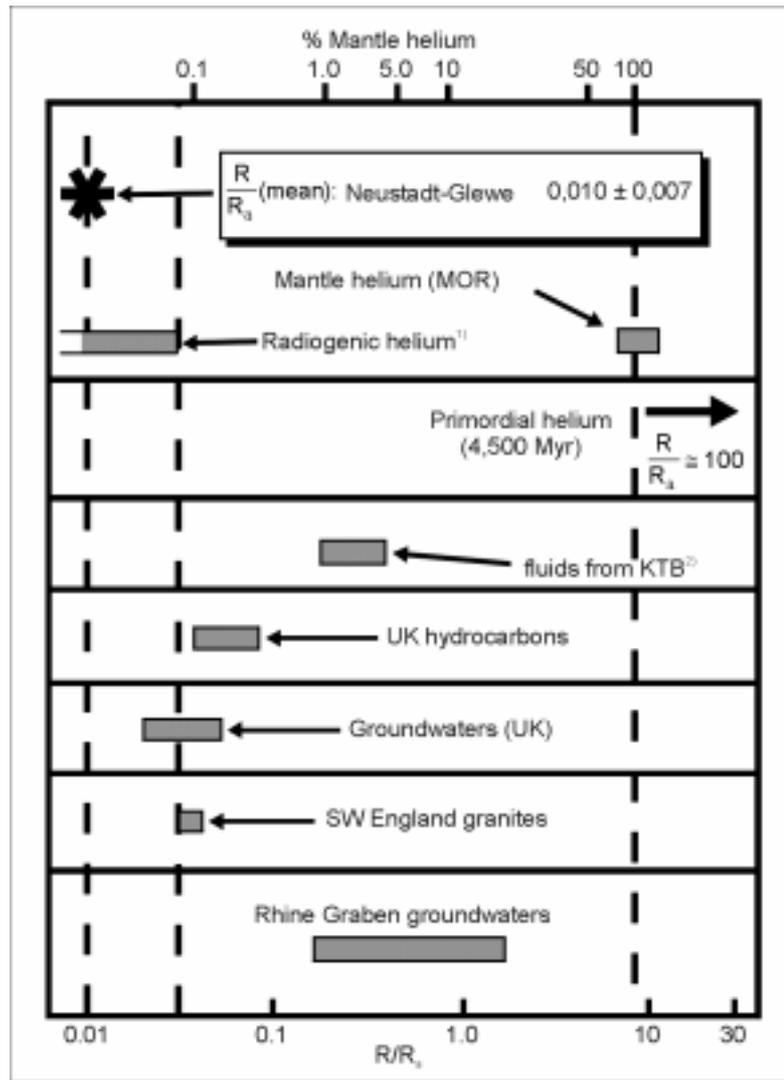
Die Entwicklung von luftgesättigtem Oberflächenwasser hin zu einer sedimentären Sole mit krustal geprägtem Gasinventar wäre eine mögliche Erklärung. Dies würde mit Sauerstoff- und Wasserstoffisotopendaten sowie dem Bromid/Salinität-Verhältnis des Thermalwassers in Einklang stehen. Danach handelt es sich bei dem in Neustadt-Glewe geförderten Tiefenwasser um eine Sole, deren Salzgehalt durch die Evaporation von Meerwasser angereichert worden ist und nachträglich mit meteorischem Wasser vermischt wurde [Naumann et al., 1998].



**Abb. 4-1:** In einem nach Giggenbach (1986) und Norman und Musgrave (1994) modifizierten Dreieck liegen die ermittelten Daten (nach Tabelle 3-1) für Neustadt-Glewe in den Bereichen der tief-zirkulierenden meteorischen Wässer und der sedimentären Solen. Diese Felder wurden mit Daten von Fluideinschlüssen erstellt. Die mit einem Stern markierten  $N_2$ -Ar-He-Zusammensetzungen entsprechen den Verhältnissen dieser Reservoirs in geothermalen Fluiden. (FS=Fördersonde, RS=Reinjektionssonde)

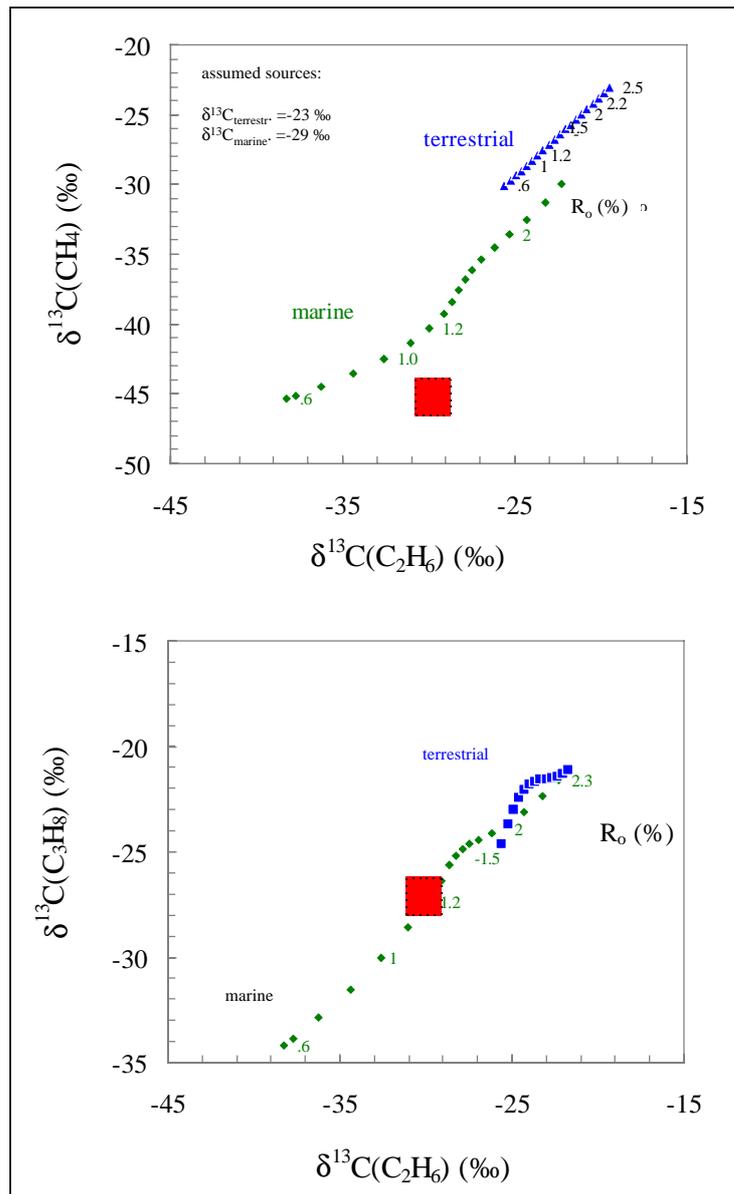
Untermuert wird die krustale Herkunft der Gase durch die Bestimmung von Edelgasisotopenverhältnissen wie  $^3\text{He}/^4\text{He}$  und  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ . Diese Verhältnisse sind gute Indikatoren, um deren Herkunft zu rekonstruieren (Mantel oder Kruste). Die Bestimmung erfolgte mit einem Massenspektrometer der Fa. Vacuum Generators Instruments™ Typ VG5400 [Einzelheiten zur Analytik siehe Niedermann et al., 1997].

Die  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse (R) der Proben (im Durchschnitt  $1,4 \cdot 10^{-8}$ ) werden bei der Darstellung auf das atmosphärische  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis ( $R_a = 1,4 \cdot 10^{-6}$ ) bezogen. In Abbildung 4-2 zeigen die sehr niedrigen  $R/R_a$ -Werte für Neustadt-Glewe im Vergleich mit den He-Isotopenverhältnissen anderer Formationswässer unterschiedlicher geographischer Herkunft eindeutig den radiogenen Ursprung, d. h. die Krustenherkunft an. Eine Mantelheliumkomponente ist nicht nachweisbar. Auch das  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis von 330-370 ist gegenüber Luft ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 296$ ) eindeutig erhöht und zeugt von radiogenem Anteil.



**Abb. 4-2:** Die Isotopensignatur des Heliums weist eindeutig auf den radiogenen Ursprung des Heliums hin. Eine Mantelheliumkomponente ist nicht vorhanden. (Diagramm modifiziert nach Hooker et al. (1985); <sup>1</sup>nach Mamyrin und Tolstikhin (1984); <sup>2</sup>aus Weise (1990) und Fritz et al. (1991);  $R_a = {}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  der Atmosphäre =  $1,4 \cdot 10^{-6}$ ).

Um die Kohlenwasserstoffe zu charakterisieren, wurden C-Isotopenwerte der leichten Kohlenwasserstoffe Methan, Ethan und Propan an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, bestimmt. Einzelheiten zum Verfahren sind bei Dumke et al. (1989) beschrieben. Die Isotopensignaturen weisen auf eine überwiegend thermogenetische Bildung hin, mit geringen Anteilen bakteriellen Methans. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Methans, Ethans und Propan aus dem Thermalwasser von Neustadt-Glewe entsprechen einer Reife von etwa 1,2 % Vitrinitreflexion ( $R_0$ ) für das gasgenerierende organische Material (Abbildung 4-3). Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  stimmen den Werten von marinem Muttergestein überein. Danach haben die im Thermalwasser gelösten leichten Kohlenwasserstoffe ihren Ursprung in der näheren Umgebung. Wesentlich tiefer liegende Muttergesteine, wie z. B. das Karbon, spielen vermutlich keine Rolle.



**Abb. 4-3:** Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Methans, Ethans und Propans aus dem Thermalwasser von Neustadt-Glewe (graue Felder) entsprechen einer Reife von etwa 1,2 % Vitrinitreflexion ( $R_0$ ) für das gasgenerierende organische Material und stimmen damit mit der Reife von benachbartem Muttergestein überein. Bei den dargestellten Punktkurven handelt es sich um Werte für marines und terrestrisches Muttergestein, basierend auf Daten von Berner und Faber (1997 und Verweise darin).

## 5 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Das Thermalwasser von Neustadt-Glewe enthält 7 bis 10 Vol.-% Gas. Die Gasphase wird von  $\text{CO}_2$  dominiert. Als weitere Hauptbestandteile treten  $\text{N}_2$  und  $\text{CH}_4$  auf. Ar,  $\text{H}_2$ , He und höhere Kohlenwasserstoffe sind als Spurengase vorhanden. 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., 1998 und Rinke,

1998, dieser Report]. Sie sollte deshalb fester Bestandteil der hydrodynamischen Erkundung geothermischer Speicher sein.

Die Zusammensetzung der Gasphase unterliegt sowohl kurzfristig als auch über einen Zeitraum von zwei Jahren keinen signifikanten Veränderungen. Die während einer „on-line“-Meßkampagne festgestellten kleinen periodischen Variationen deuten auf eine Korrelation mit den Erdgezeiten hin, wobei andere Ursachen wie z. B. Luftdruck, Variation der Anlagenparameter oder analytisch-technische Fehlerquellen ausgeschlossen werden können. Dies spricht für eine relativ homogene und weiträumige Ausbreitung des genutzten Aquifers.

Die N<sub>2</sub>-Ar-He-Verhältnisse der Gasphase weisen auf eine krustale Herkunft mit meteorischem Einfluß hin. Während He eine nahezu ausschließlich krustale <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Signatur besitzt, zeigen die gemessenen <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar-Werte neben einem radiogenen Anteil eine signifikante atmosphärische Komponente an. Die Ergebnisse der C-Isotopenuntersuchungen von CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> lassen darauf schließen, daß die im Tiefenwasser von Neustadt-Glewe gelösten Kohlenwasserstoffe aus marinem Muttergestein stammen. Dies bedeutet ferner, daß Gase aus wesentlich tiefer liegenden Formationen wie z. B. dem Karbon bzw. ein Einfluß des Erdmantels auf die He-Gehalte kaum eine Rolle spielen.

## Danksagung

Unser Dank gilt dem Betreiber der Geothermischen Heizzentrale, der Erdwärme Neustadt-Glewe GmbH, für die Unterstützung bei den Messungen und Probenahmen. Herrn Dr. Dittfeld (GFZ) danken wir für die Durchführung der Gezeitenmodellierungsberechnungen. Weiterhin möchten wir Herrn Dr. Niedermann (GFZ) für die Durchführung der Edelgasisotopenanalytik sowie der Geothermie Neubrandenburg GmbH für den informellen Austausch unseren Dank aussprechen.

## 6 Literatur

- Bach, W., und J. Erzinger, Volatile components in basalts and basaltic glasses from the EPR at 9°30'N.- Proc. ODP, Sci. Results, 142, Ocean Drilling Program, College Station, TX, 23-29, 1995.
- Bach, W., D. Naumann und J. Erzinger, A helium, argon, and nitrogen record of the upper continental crust (KTB drill holes, Oberpfalz, Germany): Implications for crustal degassing.- Chem. Geol., in Revision, 1999.
- Berner, U. und E. Faber, Carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, Geol. Jb., D 103, 129-145, 1997.
- Connor, C.B., R.E. Stoiber und L.L. Malinconico, Variation in sulfur dioxide emissions related to Earth tides, Halemaumau Crater, Kilauea Volcano, Hawaii, J. of Geophys. Res., 93/B12, 14867-14871, 1988.
- Dumke, I., E. Faber und J. Poggenburg, Determination of stable carbon und hydrogen isotopes of light hydrocarbons.- Anal. Chem., 61/19, 2149-2154, 1989.
- Ernst, W., Nachweis der Erdgezeiten in Bodengasen.- Meteorol. Rdsch., 22/5, 140-142, 1969.
- Erzinger, J., J. Hansmann, H. Kamm und H.J. Heinschild, On-line determination of <sup>222</sup>Radon in drilling fluids of the KTB Hauptbohrung, in: Emmermann, R., H.-G. Dietrich, J. Lauterjung und Th. Wöhrle (eds.), KTB-Report, 92-2, C39-C45, 1992.

- Figgemeier, C., J. Hansmann, H.J. Heinschild und H. Kamm, Tiefbohrung KTB-Oberpfalz HB, Ergebnisse der geowissenschaftlichen Bohrungsbearbeitung im KTB-Feldlabor - Teufenbereich von 0 bis 1720m, in: Emmermann, R., H.-G. Dietrich, J. Lauterjung und Th. Wöhrle (eds.), KTB-Report, 91-3, 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 Jermerstedt, E. Nolte G. Korschinek und W. Rühm, Saline fluids in the KTB pilot borehole.- Scientific Drilling, 2, 231-243, 1991.
- Giggenbach, W.F., 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, 1986.
- Hooker, P.J., R.K. O'Nions und E.R. Oxburgh, Helium isotopes in North Sea gas fields and the Rhine rift, Nature, 318, 273-275, 1985.
- Hoth, P., E. Spangenberg, W. Rockel und D. Freund, Speichercharakteristik und Nutzhorizonte, in: Hoth, P., A. Seibt, T. Kellner und E. Huenges (eds.), Geothermie Report 97-1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland, Scientific Technical Report STR97/15, Potsdam, 44-62, 1997.
- Lenzen, M., E. Millich und H.J. Neugebauer, Strong correlation between lunar tidal waves and radon transport, AGU 1996 Fall Meeting, EOS, Transactions, 77/46, 235, 1996. Siehe auch: Millich E., M. Lenzen, und H.J. Neugebauer, The influence of fluid flow induced by earth tides on radon transport, Contributions to the 8<sup>th</sup> annual KTB colloquium, May 25 and 16, 1995, Gießen, 93-96, 1995.
- Mamyrin, B.A. und I.N. Tolstikhin, Helium isotopes in nature, Elsevier Amsterdam, 273 S., 1984.
- Melchior, P., The tides of the planet earth, Pergamon Press, Oxford, 609 S., 1978.
- Narasimhan, T.N., Hydraulic characterization of aquifers, reservoir rocks, and soils: A history of ideas, Wat. Resour. Res., 34/1, 33-46, 1998.
- Naumann, D., J. Erzinger und E. Faber, Gas- und isotopengeochemische Untersuchungen zur Rekonstruktion der Genese norddeutscher Thermalwässer, Geothermie: Forschung-Entwicklung-Markt, Tagungsband der 5. Geothermischen Fachtagung Straubing 1998, im Druck, 1998.
- Niedermann, S., W. Bach und J. Erzinger, 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, 1997.
- Norman, D.I. und J.A. Musgrave, N<sub>2</sub>-Ar-He compositions in fluid inclusions: Indicators of fluid source, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 1119-1131, 1994.
- Philipsborn, H.V., Radon und Radonmessung, Teil II: Geräte und Verfahren, Vorkommen und Verbreitung, Strahlenbiologie und Strahlenschutz, Geowissenschaften, 10, 324-338, 1990.
- Rinke, M., Strömungsmechanische Betrachtung des Thermalwasserkreislaufes der Geothermieanlage Neustadt-Glewe, in Geothermie Report 99-1, K. Schallenberg, K. Erbas, E. Huenges und H. Menzel (eds.): Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe: Zustands- und Stoffparameter, Prozeßmodellierungen, Betriebserfahrungen und Emissionsbilanzen, Scientific Technical Report, STR99/xx, (dieses Heft), 1998.
- Schön, M. und W. Rockel, Nutzung niedrigthermaler Tiefenwässer - Geologische Grundlagen., in: Bussmann, W. (eds.), Geothermie - Wärme aus der Erde, Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 20-50, 1991.

- Seibt, A. und P. Hoth, Untersuchungen im Thermalwasserkreislauf, in: Hoth, P., A. Seibt, T. Kellner und E. Huenges (eds.), Geothermie Report 97-1: Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland, Scientific Technical Report STR97/15, Potsdam, 116-131, 1997.
- Seibt, A., D.Naumann und P. Hoth, Lösung und Entlösung von Gasen in Thermalwässern – Konsequenzen für den Anlagenbetrieb, in Geothermie Report 99-1, K. Schallenberg, K. Erbas, E. Huenges und H. Menzel (eds.): Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe: Zustands- und Stoffparameter, Prozeßmodellierungen, Betriebserfahrungen und Emissionsbilanzen, Scientific Technical Report, STR99/xx, (dieses Heft), 1998.
- Sperling, K., Gibt es Gezeiteneinflüsse im Erdölförderbetrieb, Erdöl und Kohle, 6/8, 446-449, 1953.
- Sugisaki, R., Deep-seated gas emission induced by the Earth tide: A basic observation for geochemical earthquake prediction, Science, 212, 1264-1266, 1981.
- Weise, S., Ergebnisse der Helium- und Neonisotopenmessungen, In: Kessels, W. (ed.), KTB-Report, 90-5, 485-494, 1990.
- Wenzel, H.G., The nanogal software; Earth tide data processing package ETERNA 3.30.- Bull. d'Inf. Mareés Terrestres, 124, 9425-9439, 1996.
- Wollenberg, H.A., A.R. Smith, D.F. Mosier, S. Flexser, und M. Clark, Radon-222 in groundwater of the Long Valley Caldera, California., PAGEOPH, 122, 327-339, 1984/85.
- Zimmer, M., Zur Geochemie von Gasen in Formationsfluiden, Bohrspülungen und Krustengesteinen - Ergebnisse aus der Kontinentalen Tiefbohrung, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993.
- Zukin, J.G., D.E. Hammond, T.L. Ku, und W.A. Elders, Uranium-thorium series radionuclides in brines and reservoir rocks from two deep geothermal boreholes in the Salton Sea Geothermal Field, southeastern California., Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 2719-2731, 1987.

