

Mineralogische und chemische Untersuchungen zur Scaling-Bildung in Geothermieranlagen

von

Sascha Jürgen Emanuel Speil

0635140

Maygasse 19
8010 Graz

Masterarbeit der Studienrichtung Erdwissenschaften

an der Technischen Universität Graz

Institut für Angewandte Geowissenschaften

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades Master of Science
unter der Leitung von

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Min.Dr.rer.nat. Martin Dietzel

Co-Betreuer:

Mag.phil. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat Ronny Boch



Vorwort:

Ich möchte mich an dieser Stelle für die Geduld und Unterstützung von Martin Dietzel bedanken, der mich den langen Weg bis zur Fertigstellung dieser Arbeit begleitet hat. Ebenfalls gebührt mein Dank Ronny Boch, für die Zeit, Energie und Rat, den er mir gewidmet hat. Danke an alle Mitarbeiter des Institutes für Angewandte Geowissenschaften der TU Graz, die mich bei den Labortätigkeiten eingeschult und unterstützt haben. Zuletzt auch herzlichen Dank an meine Frau Svetlana, die mir während meiner Arbeit die äußerst wichtige moralische Unterstützung im Hintergrund gegeben hat.

Eidesstattliche Erklärung:

Ich, Sascha Jürgen Emanuel Speil geboren am 27.08.1987 bestätige hiermit, dass diese Arbeit mein persönliches Werk ist, welches ich selbstständig verfasst habe. Textstellen und Inhalte anderer Autoren und Wissenschaftler, wurden nach bestem Wissen und Gewissen mit Zitaten nach gängiger Art kenntlich gemacht.

Sascha Speil

Abstract:

The use of geothermic energy is promising regarding renewable energy production technology. Although having many years of experience there are still challenges due to mineral precipitation related to the water chemistry and operation conditions. The problem of the so-called scaling is an individual risk for every geothermal well. This study gives an overview about water chemistry and scaling related chemical and mineralogical data of geothermal plants in different parts of Austria and Bavaria. The geothermic wells usually were sulfur or carbonat dominated with high concentrations of Na, Cl, Ca, Mg and Fe. Special interest was given on locations with high amounts of carbonate scalings. In this case mainly Mg-Calcite with more than 6-7 Mol% $MgCO_3$ were detected. Based on the trace elements Sr and Mg, the mineralogy of carbonat scaling could be traced. At this setting iron sulfides originating from steel corrosion due to H_2S , were forming detritic trace minerals, which were identified as an outstanding substrate for Calcite growth. Based on this knowledge a conceptual model for the proceeding of scaling formation and the composition of scalings was developed. Moreover research based on the local geology of geothermal aquifers, water chemistry and scaling mineralogy of the Molasse Basin and Pannonian Basin was summarized and compared to the results of the present study.

Zusammenfassung:

Die Verwendung von geothermaler Energie ist eine vielversprechende Technologie im Rahmen der erneuerbaren Energiegewinnung. Obwohl es seit vielen Jahren Erfahrung damit gibt, existieren immer noch Probleme bezüglich Präzipitationen abhängig von der Wasserzusammensetzung und den Betriebsbedingungen. Die Bildung von so genanntem Scaling ist individuell für jede Thermalwasserbohrung zu betrachten und kann deshalb in Art und Umfang unterschiedlich auftreten. Diese Studie umfasst chemische und mineralogische Untersuchungen von Thermalwässern und Scalings aus verschiedenen geothermischen Anlagen Österreichs und Bayerns. Die in dieser Arbeit untersuchten Thermalwässern waren zumeist Karbonat oder Schwefel dominiert mit signifikanten Anteilen an Na, Cl, Ca, Mg und Fe. Ein besonderes Interesse wurde auf Lokationen gelegt, die größere Mengen an karbonathaltigen Scalings aufweisen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Mg-Calcit, mit einem Anteil von 6-7 Mol% $MgCO_3$. Anhand von den Spurenelementen Sr und Mg kann die Mineralogie der Karbonate nachverfolgt werden. Es zeigte sich auch, dass Eisensulfide, die durch H_2S indizierte Stahlkorrosion als detritische Spurmineralneubildung entstehen, einen ausgezeichneten Ansatzpunkt für Calcitwachstum bilden können. Aus diesen Erkenntnissen wurde ein konzeptionelles Modell für die Scaling Zusammensetzung und Bildung entwickelt. Weiters wurden Forschungsergebnisse bezüglich der lokalen Geologie geothermaler Aquifere und deren Wasserzusammensetzung sowie mineralogischen Zusammensetzung von Scalings aus der Literatur der Molassezone und des Pannonischen Beckens zusammengefasst und den eigenen Untersuchungen gegenübergestellt.

Inhaltsangabe:

Vorwort	2
Eidesstattliche Erklärung	3
Abstract	4
Inhaltsangabe	5
1. Einleitung	7
1.1 Projekt NoScale	7
1.2 Geothermie	7
1.2.1 Geothermische Anlagen	8
1.2.2 Hydrothermale Dublette	8
1.3 Scalings und Korrosion.....	10
2. Das Karbonatsystem	13
2.1 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	13
2.2 Sättigungszustand.....	15
2.3 Ionenstärke und Ionenaktivität.....	16
2.4 CaCO ₃ Polymorphie, Me ²⁺ -Karbonate und isomorpher Ersatz	17
3. Untersuchte Lokationen	19
3.1 Steiermark 1	19
3.2 Steiermark 2.....	20
3.3 Bayern 1	20
3.4 Bayern 2.....	21
3.5 Bayern 3.....	21
3.6 Bayern 4.....	21
3.7 Oberösterreich 1	22
3.8 Oberösterreich 2.....	22
3.9 Oberösterreich 3.....	23
4. Methodik	24
4.1 Geländebeprobung	24
4.2 Vor-Ort-Analytik	24
4.3 Festkörper-Analytik.....	25
4.3.1 Probenaufbereitung.....	25
4.3.2 Optische Mikroskopie.....	25
4.3.3 Röntgendiffraktometrie	25
4.3.4 Röntgenfluoreszenz	26

4.3.5 Rasterelektronenmikroskopie	26
4.4 Fluidanalytik.....	27
4.4.1 Ionenchromatographie	27
4.4.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma	27
5. Ergebnisse	28
5.1 Mineralogische und chemische Zusammensetzung der Scalings	28
5.2 Mg-Gehalt von Calcit	32
5.3 Mikrostruktur-Charakterisierung	33
5.4 Oberflächen-Charakteristik.....	37
5.5 Zusammensetzung der Lösungen.....	40
6. Diskussion	42
6.1 Haupt- und Nebenelemente in Scalings.....	42
6.1.1 Haupt- und Spurenminerale in Scalings	45
6.1.2 Verteilung von Sr, Mg und Ca in der wässrigen Lösung und in Scalings	47
6.2 Korrosions- und Kristallisationsprozesse am Beispiel der Anlagen BA1 und BA2.....	51
6.3 Vergleich geothermaler Forschungsergebnisse der bayrischen und oberösterreichischen Molassezone und des Steirischen- bzw.Pannonischen Beckens	54
6.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	59
7 Literaturverzeichnis.....	61
8 Anhang	65
8.1 Lithologisches Profil der Anlage Steiermark 1.....	65
8.2 Lithologisches Profil der Anlage Steiermark 2.....	66
8.3 Hydrochemie zusammengefasst im Piperplot nach Tab.1	67
8.4 Gaszusammensetzung der Anlage Steiermark 1	68
8.5 Scaling-Chemie der Anlagen aus RFA-Daten	68

1. Einleitung

1.1 Projekt NoScale

Hydrothermale Tiefenwässer sind zumeist hochgradigmineralisiert. Gesamtsalzgehalte von 600-1.000 mg/l sind keine Seltenheit (*Wolfgramm et. al. 2007*). Es werden oft Sättigungen an Festphasen überschritten und entsprechende Ablagerungen, so genannte Scalings, können sich bilden. Zudem ist bei hydrothermalen Tiefenwässern oft ein korrosives Verhalten in Bezug auf in Geothermieranlagen applizierte Materialien zu erwarten (*Thomas & Gudmundson 1989*). Für die technische Verwendung dieser Wässer bedeutet das Auftreten von Scalings und Korrosion zusätzlichen Aufwand in der Förderung, Wartung und Nutzung, und somit eine Einschränkung in der Wirtschaftlichkeit eines Geothermie-Vorhabens.

Das FFG-Projekt „NoScale“ (2014-2016) entstand durch den Zusammenschluss von Expertisen des Austrian Institute of Technology, der Firma Geoteam, der Joanneum Research Forschungsgesellschaft und der Technischen Universität Graz. In interdisziplinärer Zusammenarbeit wurden in diesem Projekt die umfangreichen Prozesse, die zu Scalings führen, mit (isotopen)chemischen, mineralogischen und mikrostrukturellen Methoden untersucht. Insgesamt wurden zwölf geothermale Anlagen in Österreich und Deutschland beprobt. In weiterer Folge sind über hydrochemische Modellierungsansätze neue Strategien zum Verständnis der Bildung und zur Reduzierung der Scalings entwickelt worden. Der Technischen Universität Graz oblagen einerseits die mineralogischen und chemischen Untersuchungen von Scalings an Fallstudien, sowie andererseits die experimentelle Untersuchung der Scaling-Bildung im Labor.

Die vorliegende Arbeit umfasst die Probenahme von Scalings an acht dieser Standorte, sowie deren chemische, mineralogische und mikrostrukturelle Charakterisierung. Die Lokationen sind aufgrund von Datenschutzvorgaben anonymisiert dargestellt.

1.2 Geothermie

In Zeiten immer knapper werdender Ressourcen, bei gleichzeitig global steigendem Energieverbrauch, ist der Einsatz alternativer Energiegewinnungsmethoden unabdingbar. Geothermie stellt unter den richtigen Voraussetzungen eine umweltschonende und für menschliche Zeitskalen eine nahezu unerschöpfbare Energiequelle dar.

Seit knapp 100 Jahren, mit der Inbetriebnahme des ersten geothermischen Kraftwerks in Larderello (Italien), wird geothermische Energie großtechnisch genutzt. Durch die ungleichmäßige Verteilung der Nutzbarkeit von Erdwärme kann jedoch nur ein Teil des globalen Energiebedarfs hierausbezogen werden. Während Länder wie die USA, Island und Indonesien einen großen Nutzen aus der Geothermie ziehen können, wird in Deutschland derzeit etwa nur 1,5 % des nationalen Energiebedarfs über Geothermie erzeugt (Stober & Bucher 2012). Auch wenn die Kapazitäten bis 2020 verdoppelt werden sollten, ist der Ertrag der geothermal erzeugten Energie im Vergleich zu herkömmlichen Energiequellen noch immer gering.

1.2.1 Geothermische Anlagen

Geothermie kann in verschiedenster Form genutzt werden. Beim Neubau von Einfamilienhäusern ist der Einbau einer Erdwärmesonde (100-400 m Tiefe), eines Zweibrunnensystems oder von Erdwärmekollektoren in geringen Tiefen zur Verringerung der Betriebskosten ein Thema.

Zur großtechnischen Energiegewinnung gibt es mehrere Möglichkeiten.

Tiefe Erdwärmesonden reichen bis zu 2.000 m in die Tiefe und fördern die Erdwärme durch ein Trägermedium in einem geschlossenen Kreislauf ohne direkte Tiefenwassernutzung. Bei einer hydrothermalen Dublette wird ein tiefliegender Grundwasserleiter angezapft und das temperierte Wasser gefördert und genutzt. Das abgekühlte Wasser wird dann über eine zweite Bohrung dem Grundwasserleiter zugeführt. Dabei sind zumeist Tiefen von ca. 3.000 m nötig. Im Gegensatz dazu steht das Hot-Dry-Rock-Verfahren. Auch hier sind zwei Bohrungen nötig und es wird in Tiefen von bis zu 5.000 m angewendet. Wasser wird von der Oberfläche in die Klüfte heißer Gesteinsformationen gepumpt, damit es sich dort aufheizt. Danach wird das aufgeheizte Wasser gefördert. Somit ist diese Methode unabhängig von grundwasserführenden Gesteinsschichten (Stober & Bucher 2012).

1.2.2 Hydrothermale Dublette

Hydrothermale Dubletten nutzen die Tiefengeothermie. Es werden zwei Bohrungen benötigt, eine zur Förderung und eine zur Reinjektion (Abb.1). Meist werden hydrothermale Systeme mit niedriger bis mittlerer Enthalpie angezapft.

Die Bohrtiefen liegen zwischen 2.000-4.000 m. Die erzielten Wassertemperaturen unterscheiden sich je nach lokalem geothermischen Gradient und der Bohrtiefe. Eine geothermale Nutzung von Wässern wird erst ab ca. 80-120°C wirtschaftlich interessant. Eine Verstromung ist theoretisch ab 80°C möglich, aber erst ab etwa 130°C sinnvoll. Bei Niedertemperatur-Systemen haben sich dazu ORC-Anlagen (Organic Rankine Cycle) oder alternativ das Kalina-Verfahren bewährt. Das Prinzip basiert auf der Nutzung von Stoffen (eines Arbeitsmittels), die bei geringen Temperaturen verdampfen. Meist werden Iso-Pentan, Butan oder Propan verwendet. Für den Prozess wird das Arbeitsmittel erst mit einer Pumpe komprimiert und das thermische Niveau angehoben. Danach wird durch Wärmeübertragung aus dem Thermalwasser das Arbeitsmittel auf die Kondensationstemperatur gebracht, um es schließlich durch einen zweiten Wärmeübertragungsprozess zum Verdampfen zu bringen. Der Dampf des Arbeitsmittels wird zur Turbine geleitet, die damit den Stromgenerator antreibt. Dabei wird Wärmeenergie des Mediums in mechanische Arbeit umgewandelt und über den Generator verstromt. Das Arbeitsmedium entspannt sich, kühlt ab und verflüssigt sich wieder. Der Kreislauf kann von neuem beginnen.

Die Förderung des thermalen Wassers stellt somit den primären Kreislauf dar, die Verstromung bzw. Speisung des Fernwärmenetzes läuft im sekundären Kreislauf. Auf der Primärseite wird das Wasser des thermalen Aquifers über ein entsprechendes Pumpsystem gefördert. Über Wärmetauscher wird dem Wasser an der Oberfläche Wärme entzogen und im Sekundärkreislauf genutzt.

Das abgekühlte Thermalwasser wird über die Reinjektionsleitung wieder dem thermalen Aquifer abströmig zugeführt. Dies dient einerseits dazu zu verhindern, dass der Aquifer trocken fällt, da die natürliche Erneuerung des Grundwassers in solchen Tiefen sehr langsam vonstatten geht. Ein anderer praktischer Nutzen ist, dass die großen Mengen geförderten Wassers an der Oberfläche fachgerecht entsorgt werden müssten, da es sich meist um Wasser mit hohem Mineralisationsgrad bzw. hoher Konzentration gelöster Gase handelt (*Bauer et. al. 2014*).

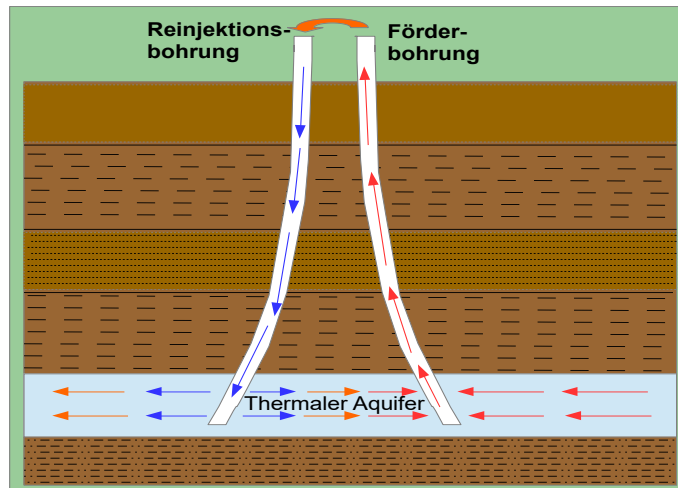


Abb. 1: Schema einer hydrothermalen Dublette adaptiert nach der Vorlage aus *Stober & Bucher (2012)*.

1.3. Scalings und Korrosion

Bei Geothermieranlagen wird zwischen Scalings und Korrosionserscheinungen unterschieden (*Abb.2*). Während Scalings ein Ausfällungsprodukt der Lösung darstellen, ist Korrosion ein Angriff der Lösungsinhaltsstoffe auf Bauteile des Leitungssystems. Dabei kommt es zu korrosionsbedingten Umwandlungsreaktionen der Werkstoffe und Mineralneubildung an Bauteilen wie: Wärmetauscheroberflächen, Ventilen, Klappen oder Metallrohren. Produkte sind unter anderem je nach Zusammensetzung des Wassers Goethit, Pyrrhotin oder Pyrit.

Korrosion wird z. B. wesentlich vom Gehalt an Sauerstoff, Hydrogensulfid, Kohlendioxid, Ammoniak, Chlorid, Sulfat und dem pH-Wert beeinflusst. Meist findet Korrosion unter reduzierenden Bedingungen unter Abwesenheit von Sauerstoff statt. Auch wird sulfatreduzierenden Bakterien oft ein Beitrag an den Korrosionsmechanismen zugeschrieben. Korrosion kann vielfältige Probleme verursachen, wie das Verstopfen oder den chemischen Angriff an Leitungen oder am Bohrloch, Verkrustung und Immobilisierung von Ventilen und beweglichen Bauteilen, sowie auch eine Reduktion der Effizienz von Wärmetauschern und Pumpen. Um diese Problematik in den Griff zu bekommen, gibt es zwei Lösungsansätze. Entweder werden hoch korrosionsresistente Materialien verwendet oder die zu erwartende Korrosion wird einkalkuliert und es werden kostengünstige Werkstoffe eingesetzt, die regelmäßig ausgetauscht werden (*Mundhenk et al. 2013, Frick et al. 2011*).

Scalings stellen ein Ausfällungsprodukt aus der Lösung dar. Welche Art von Scaling gebildet wird, ist somit von der Lösungszusammensetzung abhängig sowie von Temperatur und Druck

abhängig. Die Hauptklassen der Scalings sind: Silikate, Karbonate, Oxide/Hydroxide, Sulfate und Sulfide (*Corsi 1986*). Häufig beobachtete Mineralbildungen umfassen unter anderem die Minerale: Baryt ($\text{Ba}[\text{SO}_4]$), Cölestin ($\text{Sr}[\text{SO}_4]$), Aragonit ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$), Calcit ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$), Quarz (SiO_2), Pyrit (FeS_2) und Pyrrhotin (FeS) (*Thomas & Gudmundson 1989*).

Die Scaling-Bildung ist zumeist eine Reaktion auf sich ändernde physiochemische Bedingungen. So kommt es im Verlauf der Förderung der Thermalwässer zu Änderungen in Druck und Temperatur, sodass sich die Sättigungen der Lösung in Bezug auf die jeweiligen Festkörper verändert. Das System wird zudem komplexer, wenn Entgasungsprozesse und pH-Änderungen auftreten.

Scalings können zur Verengung von Rohrdurchmessern führen und dadurch erhöhten Strömungswiderstand und so eine geringere Förderleistung der Anlage bewirken. Auch Schäden an der Förderpumpe durch die abrasive Wirkung der neu gebildeten Festphasen im Bereich der Pumpe und der Wärmetauscher können den Betrieb deutlich einschränken.

Beispielsweise können Karbonat-Scalings durch eine Anpassung des CO_2 -Partialdrucks und/oder des pH-Wert der Lösung gesteuert werden. Auch kann die Verwendung sogenannter Inhibitoren erfolgreich sein. (*Parlaktuna & Okandan 1989, Corsi 1986*). Sollten die Scalings mikrobiologisch induziert sein, werden auch Biozide oder Desinfektionsmittel eingesetzt (*Frick et al. 2011*). Ansonsten kann die regelmäßige mechanische oder chemische Entfernung der Scalings notwendig sein. Für jeden Einzelfall ist ein eigenes Konzept zu erarbeiten, das von der Zusammensetzung der Lösung und der Art des Scalings abhängt. Eine vollständige Hemmung der Scaling-Bildung ist oft nicht möglich.

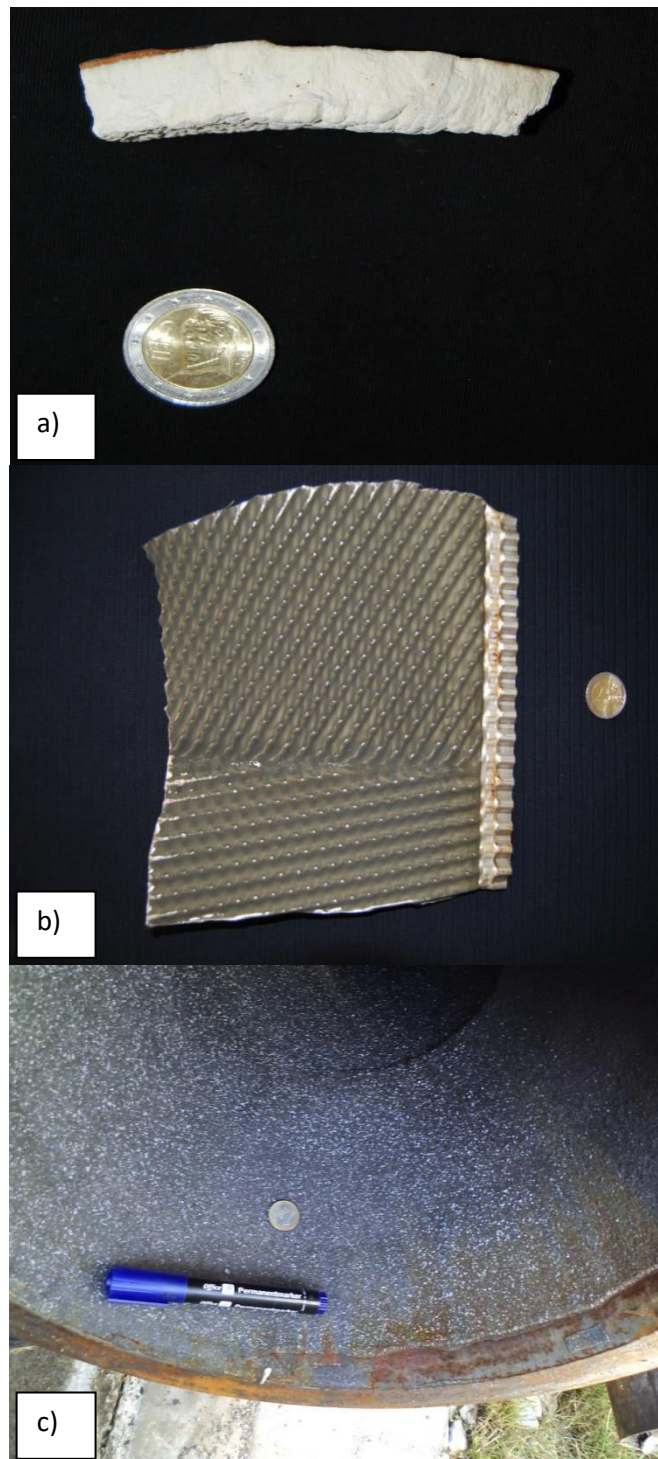


Abb. 2: Beispiele von Scalings (a, c) und Korrosion (b). a) Scaling aus Verrohrung, b) Korrosion an der Oberfläche einer Wärmetauscherlamelle c) Scaling in einem Förderrohr (*Haslinger et al. 2016*)

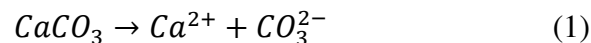
2. Das Karbonatsystem

2.1 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

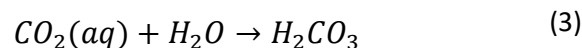
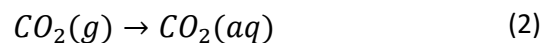
Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bildet die Grundlage für das Verständnis der Auflösung und Präzipitation von Karbonaten. Veränderung der Parameter Temperatur, pH-Wert, CO_2 -Partialdruck und Ionenstärke beeinflussen das Auflösungs- und das Fällungsverhalten.

Solange eine Lösung an Aragonit oder Calcit untersättigt ist, tendiert sie dazu das jeweilige Karbonat zu lösen. Calcit ist bei geringen Temperaturen besser löslich, als bei höheren.

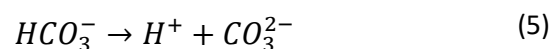
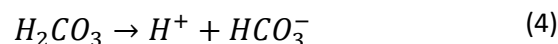
Auflösungsreaktion:



Für das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist die Löslichkeit von CO_2 zu berücksichtigen. CO_2 löst sich in Abhängigkeit des CO_2 -Partialdrucks und der Umgebungstemperatur im wässrigen Medium. Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit von CO_2 verringert und bei höheren Druckwerten erhöht. Die Lösung von CO_2 im Wasser ergibt Kohlensäure gemäß den Beziehungen:



In der Lösung kommt es zur Dissoziation:



Welche Karbonatspezies dominiert, ist abhängig vom pH-Wert (Abb. 3)

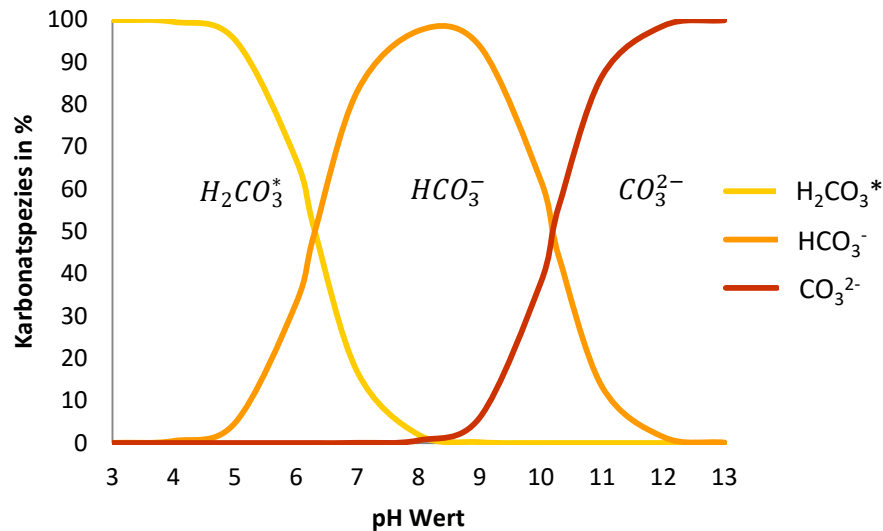
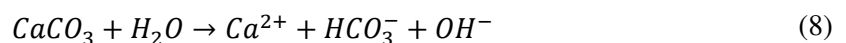
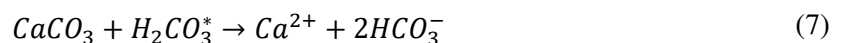


Abb.3: Relativgehalt der jeweiligen Karbonatspezies in Bezug auf den gelösten anorganischen Gesamtkohlenstoffgehalt in Prozent als Funktion des pH-Wertes modelliert mit *PhreeqC* (siehe auch Appelo & Postma 1994, Parkhurst & Appello 1999). Das CO₂ und die gebildete Kohlensäure werden zusammen als H₂CO₃^{*} bezeichnet (Wisotzky 2011).

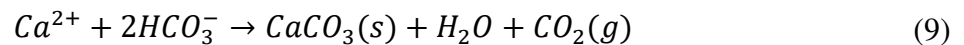
Gemäß *Plummer et al. (1978)* gibt es drei unterschiedliche Reaktionsansätze für die Bestimmung der Auflösungsrate von Calcit als Funktion des pH-Wertes und des CO₂-Partialdrucks:



Die erste Reaktion ist bei niedrigem pH-Wert (< 3,5) relevant, bei dem das H⁺-Ion das Karbonat angreift. In der zweiten Reaktion reagiert die Kohlensäure (H₂CO₃^{*}) mit dem festen Karbonat zu HCO₃⁻, welches bei pH-Werten zwischen 6,3 und 10,3 dominiert (*Abb.3*). Als dritte Reaktion ist die Hydrolyse von Calciumkarbonat dargestellt. Diese Reaktion wird bei pH > 7 wichtig. Ein höherer pH-Wert hat kaum noch Einfluss auf die Auflösungsrate (*Appello & Postma 1994*).

Die Abscheidung von CaCO₃ wird möglich, wenn die Lösung an Karbonat übersättigt ist, z.B. durch die Entgasung von CO₂ (*Stober & Bucher 2012*). Die Ausfällungsreaktion von Calcit (CaCO₃) bzw. Calcitscaling kann chemisch durch folgende Reaktionen beschrieben werden

(Boch *et al.* 2017), welche eine Umkehrung der bereits beschriebenen Auflösungsreaktionen sind:



Entgasung entsteht im Grunde dadurch, dass der CO_2 -Partialdruck der Lösung höher ist, als der CO_2 -Partialdruck der Umgebung d.h. ein Gradient vorliegt. Ein solches System ist bestrebt, ein Gleichgewicht der Partialdrücke zu etablieren.

2.2 Sättigungszustand

Um die Sättigung einzelner Mineralphasen zu berechnen, wird das Ionenaktivitätsprodukt aus Calciumionen und Karbonationen in Beziehung zu Löslichkeitskonstanten (K_L) der jeweiligen Mineralphase gesetzt:

$$SI_{\text{Mineral-Phase}} = \log \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_L}$$

Der Sättigungsindex (SI) gibt an, inwieweit eine Lösung übersättigt ist, untersättigt ist oder sich im Gleichgewicht befindet. SI-Werte < 0 zeigen eine Untersättigung an, eine Auflösung ist zu erwarten. SI-Werte > 0 zeigen eine Übersättigung an, Ausfällungen sind möglich. Während ein SI-Wert = 0 thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen anzeigt. Es finden in der Pauschalbilanz bezogen auf ein bestimmtes Mineral weder Auflösungs- noch Fällungsprozesse statt (Wisotzky 2011).

2.3 Ionenstärke und Ionenaktivität

Die Ionenstärke ist ein Maß für die Gesamt-Ionenkonzentration einer Lösung und den Wechselwirkungen der Ladungen in der Lösung. Zur Berechnung der Ionenstärke gilt die Gleichung:

$$I = 0,5 * \sum c_i * z_i^2 \left(\frac{\text{mol}}{L} \right)$$

wobei c_i die Stoffmengenkonzentration und z_i die Ladungszahl desentsprechenden Ions darstellt. Wichtig ist die Ionenstärke zu Berechnung des Aktivitätskoeffizienten γ_i . Abhängig von der Ionenstärke werden unterschiedliche Näherungsberechnungen für den Aktivitätskoeffizienten verwendet z. B. die Davies-Beziehung:

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad \text{wenn } I < 0,5 \quad (\text{mol/l})$$

In dieser Beziehung wird die Ioneninteraktion durch elektrostatische Kräfte berücksichtigt, die in kurzen aber auch langen Distanzen zwischen den Ionen in der Lösung stattfinden. Der Werte A ist eine temperaturabhängige Konstante für das Lösungsmittel Wasser (*Merkel & Planer-Friedrich 2008*).

Der Wert z_i gibt die Ladung des jeweiligen Ions an.

Bei der Modellierung mit PhreeqC wird standardmäßig die Gleichung nach Davies in der Datenbank verwendet (*Parkhurst & Apello 1999*).

Für aquatische Systeme die eine sehr hohe Ionenstärke aufweisen, wie Meerwasser, wurde ein erweiterter Ansatz der Debye-Hückel-Gleichung von *Pitzer (1974)* entwickelt. Auch für geothermale Systeme mit sehr hoher Salinität ist dieser Ansatz zu empfehlen, da er bis zu einer Ionenstärke von etwa 6 M gültig sein kann, abhängig von der spezifischen Ionenzusammensetzung.

2.4 CaCO₃-Polymorphie, Me²⁺-Karbonate und isomorpher Ersatz

Calciumcarbonat kann in unterschiedlichen Gitterstrukturen vorliegen. Die wasserfreien Calciumcarbonat-Mineralen sind Aragonit (orthorhombisch), Calcit (trigonal) und Vaterit (hexagonal). Calcit ist bei 25°C und 1 atm die stabile Modifikation.

Die jeweiligen Bildungsprozesse der Polymorphie sind komplex und abhängig von den jeweiligen physikochemischen Bedingungen. Zum Beispiel bildet sich ab 90°C bevorzugt Aragonit. Vaterit wandelt sich bevorzugt in Calcit um (*Kabasci et al. 1996, Sheikholeslami 2003, Hellwege 2013*). In Laborversuchen von *Kitano (1962)* wurden physiko-chemische Verhältnisse, wie sie in thermalen Wässern vorkommen, simuliert. So konnte in einem Fallbeispiel die Bildung von Vaterit in einer Calciumcarbonatlösung bei 80°C durch die Zugabe von Magnesiumchlorid unterdrückt werden.

Mineralen, die strukturell zum Calcit-Typ gehören, weisen statt dem Ca²⁺-, auch Mg²⁺-, Mn²⁺, Cd²⁺- und Zn²⁺-Ionen auf. Im Gegensatz dazu kristallisieren Ba²⁺, Sr²⁺ und Pb²⁺ anstelle von Ca²⁺ in der Aragonitstrukturen aus.

In natürlichen Karbonaten ist immer mit Verunreinigungen zu rechnen. Diese basieren häufig auf dem isomorphen Ersatz des Calciums. Isomorpher Ersatz ist vom Ionenradius des Kations im Karbonatmineral, der Ladung des Kations und der Kristallstruktur abhängig. Dadurch kann zum Beispiel Calcit (CaCO₃) aus bis zu 35 mol% MgCO₃ bestehen. Unter 4 mol% MgCO₃ wird von Niedrig-Mg-Calcit gesprochen (*Reitner & Thiel 2011*). Die oben genannten Faktoren, die den isomorphen Ersatz beeinflussen, beeinflussen auch die Löslichkeit und Reaktivität von Mineralen in wässrigen Lösungen (*Morse & Bender 1990*). Wenn als Beispiel statt Ca²⁺ das Mg²⁺ in Calcit eingebaut wird, hat das Einfluss auf den Kristallisationsmechanismus, die Ausfällungsrate und die Kristallstruktur. Mg-reiche Lösungen und Lösungen mit hoher Salinität zeigen einen wesentlich höheren Anteil von eingebautem Mg²⁺, welches Ca²⁺ im Calcit ersetzt. Zusätzlich zeigen Experimente (*Bertram et al. 1991*), dass die Löslichkeit von Mg-Calcit mit steigender Temperatur sinkt. Daher sind Calcite mit hohem Mg²⁺-Anteil bzw. Hoch-Magnesiumcalcite eher in der Umgebung von Warmwasserquellen zu erwarten. Das Mg²⁺ ist kleiner als Ca²⁺ und die stark ausgeprägte Hydrathülle des Mg²⁺ in der Lösung erschwert den Mg-Ionen-Einbau in das Calcit-Gitter (*Lippmann 1973*).

Beim Einbau von Sr sind neben der Temperatur und der Ausfällungsrate, die Konzentration von Fremd-Ionen in der Lösung bzw. die Ionenstärke und der pH-Wert wichtige Faktoren (*Böttcher & Diezel 2010*).

3. Untersuchte Lokationen

3.1 Steiermark 1

Die Bohrungen der Anlage Steiermark 1 (ST1) liegen geographisch in der Südoststeiermark.

Am Standort ST1 wurde an zwei Quellen (Q1 und Q2) Thermalwasser entnommen.

Q1 hat eine Bohrtiefe von 1.042 m. Die Bohrung durchdringt vom Hangenden ins Liegende Schluffe, Tone und Kiese des Quartär, Tone und Mergel des Obersarmat und endet im trachyandesitischen Vulkanit des Baden/Karpat. Aus letzterem Horizont wird das Thermalwasser entnommen (*Anhang 8.1*). Die Gaszusammensetzung des Steiermark 1-Wassers besteht zum größten Teil aus Kohlenstoffdioxid. Stickstoff kommt in einem weitaus geringeren Prozentsatz vor. Der Anteil von Restgasen ist verschwindend gering (*Anhang 8.4*). Die Gesamtmineralisation liegt zwischen 6.400 und 7.400 mg/kg und ist bei regelmäßigen Messungen konstant. Der Wassertyp wird als Natrium-Hydrogencarbonat-Chlorid-Typklassifiziert (*Anhang 8.3*). Der Volumenstrom von 3,5 l/s fließt artesisch aus, bei einem Aquifer-Ruhedruck von ca. 0,5 bar über der Geländeoberkante. Die gemessene Auslauftemperatur liegt bei 27,8°C. Q2 hat eine Bohrtiefe von 1500 m. Vom Hangenden ins Liegende werden Sedimente des Quartär und Obersarmat durchdrungen. Die Bohrung endet im trachyandesitischen Vulkanit des Baden/Karpat dem das Thermalwasser entnommen wird (*Anhang 8.3*). Die maximale Bohrlochtemperatur bei der Endteufe von 1.500 m liegt bei 85°C, am Sondenkopf wurden 49°C gemessen. Die Gesamtmineralisation liegt bei 10.000 mg/l. Der Wassertyp wird als Natrium-Hydrogencarbonat-Chlorid-Säuerling klassifiziert. Die Gaszusammensetzung des Thermalwassers aus Q2 unterscheidet sich zu Q1 nur in den Nebengasanteilen. Der Hauptteil besteht ebenfalls auf Kohlenstoffdioxid. Gefolgt von einem geringen Anteil an Methan und Stickstoff (*Anhang 8.4*). Zur Aufbereitung für balneologische Zwecke werden die Wässer in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt und im sogenannten Stripper das im Wasser gelöste CO₂ ausgetrieben. Wobei ein gelblichoranger Mineralschlamm sowie Scalings an der Innenwand des Strippers als Rückstand übrig bleiben (*Goldbrunner et al. 2014*) (*ITG 2016*).

3.2 Steiermark 2

Hier handelt es sich um eine Anlage in der Südoststeiermark, die das geothermale Wasser als Wärmequelle für Heizzwecke nutzt. Es wurden eine Förderbohrung GT2 und eine Reinjektionsbohrung GT1 abgeteuft. Bei beiden Bohrungen handelt es sich um Ablenkbohrungen wobei bei GT2 eine Länge von 3.300 m MD (measured depth) und eine Länge von 3.188 m TVD (true vertical depth) gemessen wurden. Die Tiefenmessungen ergaben für die Reinjektionsbohrung GT1 eine Länge von 3.278 m MD und eine Länge von 3.256 m TVD. Zusätzlich existiert hier ab der Teufe von 2.504 m eine Ablenkung aus dem 7" Liner GT1a bis zu einer maximalen Teufe von 3.000 m MD. Die lithologischen Profile der Bohrungen GT2, GT1 und GT1a sind im Anhang als Tabelle zu finden (*Anhang 8.2*). Erste vorliegende hydrochemische Untersuchungen des Thermalwassers weisen auf einen hohen Natriumgehalt von 25.550 mg/l und Chloridgehalt von 40.100 mg/l hin. Die Summe an gelösten Feststoffen beträgt 71.500 mg/l. Der niedrige pH-Wert von < 5 und die hohe Chloridkonzentration legen nahe, dass diese Probe noch durch die Säurestimulation beeinflusst ist, trotzdem dürften ein Großteil des Natrium und Chlorids geogenen Ursprungs sein. Scalings bilden sich an der Tauchkreiselpumpe ca. 900 m unter GOK (Geländeoberkante) und Verrohrung der GT2. An der Bohrstelle GT1 wurden Salz-Scalings am Gas-Separator entdeckt (Goldbrunner et al. 2014) (*ITG 2016*).

3.3 Bayern 1

Am Standort BA1 nahe München handelt es sich um eine Hydrothermale Dublette, die mit dem ORC-Verfahren sowohl zu Fernwärmeversorgung, als auch zu Verstromung mit einer Leistung von 5,5 MW eingesetzt werden sollte. Zum Zeitpunkt der Beprobung 2014 war die Anlage im Probebetrieb. Die Teufe der Bohrung TH1 liegt bei 3.670 m MD und die von TH2 bei 3.720 m MD. Die Temperatur des geförderten Wassers liegt bei 135°C, die Förderrate bei 130 l/s. Der Nutzungshorizont liegt im Malm des süddeutschen Molassebeckens (*ITG 2016*). Bei der Bohrung TH2 gab es unerwartete Probleme im Kreidehorizont durch totale Spühlverluste. Die Bohrung musste durch einen Sidetrack in den Zielhorizont Malm gebracht werden. Die Anlage hat große technische Probleme mit Calcit-Scalings (*ITG 2016*). Die Summe gelöster Feststoffe liegt bei ca. 668 mg/l. Na dominiert mit 126 mg/l. Gelöstes H₂S kommt mit 2,5 mg/l vor (*Shirbaz 2015*).

3.4 Bayern 2

Bei BA2 handelt es sich um eine Anlage wenige Kilometer von Anlage BA1 entfernt. Die Konstruktionsweise entspricht BA1. Auch diese Anlage war bei der Beprobung 2014 im Probebetrieb. Die Teufe der Bohrung TH1 liegt bei 3.750 m MD und die von TH2 bei 3.730 m MD. Die Fördertemperatur des Wassers liegt bei 138°C und die Förderrate bei 115 l/s. Der Nutzungshorizont liegt gleich wie bei Anlage BA1 im Malm des süddeutschen Molassebeckens. Auch hier verursachen Calcit-Scalings große technische Probleme (*ITG 2016*). Das Thermalwasser in dieser Bohrung hat einen pH-Wert von 6,2-6,9. Natrium dominiert gegenüber Calcium mit 115 mg/l. Ansonsten ist der Salzgehalt moderat. Bei Pumpversuchen stieg der Sulfatgehalt von 6,6 mg/l auf 11 mg/l. In Gasproben wurde ein steigender H₂S-Gehalt von 20-35 mg/l gemessen (*Schneider 2010*).

3.5 Bayern 3

Die Anlage BA3 befindet sich an der deutsch-österreichischen Grenze und läuft im Dublettenbetrieb. Die Besonderheit ist, dass die Geothermieanlage zur Fernwärmeversorgung in Deutschland liegt, während der Aquifer in Österreich angezapft wird. Die Förderbohrung TH2 erreicht eine Endteufe von 3.203 m MD (1.941,8 m TVD). Genutzt wird der erschlossene Malmaquifer des oberösterreichischen Molassebeckens ab 1.737 m Teufe. Die Reinjektionsbohrung TH1 erreicht eine Endteufe von 1.848 m. Der Wasserspiegel steigt bei artesischer Entnahme auf bis zu ca. 17 m über GOK. Der Volumenstrom liegt bei ca. 24-26 l/s. Die Fördertemperatur liegt bei 80,5°C. Wasseranalysen ergeben ein Wasser des Natrium-Hydrogencarbonat-Chlorid-Typs (*ITG 2016*). Bei den Gasanalysen dominiert Methan gefolgt von Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. Restgase sind u.a. Argon, Ethan und Schwefelwasserstoff (*Anhang 8.4*). Das Begleitgas Methan, das den Großteil der Gasmenge ausmacht, wird verbrannt, um zusätzlich 671 MWh Wärmeenergie zu generieren. Eine ORC-Anlage wurde wegen technischer Probleme stillgelegt (*Bauer et al. 2014*).

3.6 Bayern 4

BA 4 ist eine Anlage in Bayern zur balneologischen Nutzung. Leider lagen kaum Daten, die die Anlage betreffen, vor. Die Fördertemperatur des Wassers liegt bei 43,4°C. Das Thermalwasser

ist als iodid- und fluoridhaltiges Natrium-Chlorid-Hydrogencarbonat-Wasser zu klassifizieren. (Anhang 8.3) Scalings aus Eisensulfiden und Baryt konnten an der Verrohrung festgestellt werden. (ITG 2016).

3.7 Oberösterreich 1

Die Anlage OB1 befindet sich im oberösterreichischen Molassebecken. Betrieben wird ein Dublettensystem zu Fernwärme- und Stromerzeugung. Die installierte thermische Leistung beträgt 14,4 MW und die installierte elektrische Leistung 1 MW. Zur Stromerzeugung wird das ORC-Verfahren angewandt (ITG 2016). Die Vertikalbohrung TH1 wurde in ca. 1.800 m abgelenkt (TH1a) bis auf die Teufe von 2.306 m. Für die Reinjektionsbohrung TH2 wurde eine Ablenkbohrung auf eine Endteufe von 2.165 m TVD bzw. 3.078 m MD gebracht. Der genutzte Wasserhorizont liegt im Malm. Der Volumenstrom des entnommenen Thermalwassers liegt zwischen ca. 42,8l/s und 63,4l/s. Die Fördertemperatur hat einen Durchschnitt von ca. 100°C. An der Reinjektionsbohrung hat sich ein konstanter Schließdruck von 1,3 bar eingestellt. Der Schließdruck lag mit Stand 2010 bei 3,2 bar und hat sich im Lauf des Betriebs über 9 Jahre um ca. 0,26 bar verringert. Der Wassertyp kann als Natrium-Hydrogencarbonat-Chlorid-Typ angegeben werden (Anhang 8.3) (ITG 2016).

3.8 Oberösterreich 2

Die Anlage OB2 wurde für die lokale Fernwärmeversorgung gebaut. Dabei wird ein Dublettensystem zu Förderung (TH2) und Reinjektion (TH2a) des Thermalwassers betrieben. Die Bohrung TH2 wurde auf 1.560 m niedergebracht. TH2a wurde als Ablenkbohrung auf eine Endteufe 2.020 m MD niedergebracht. Gefördert wird das Thermalwasser aus einer Teufe von 1.521 m aus dem karbonatischen Malm. Ein genaueres lithologisches Profil der Bohrungen ist nicht verfügbar. Die Fördermenge beträgt ca. 9,7 l/s, die Fördertemperatur liegt bei ca. 77,7°C. Der Schließdruck der Anlage liegt durchschnittlich bei 3,1 bar. Leitfähigkeitsmessungen im Reinjektionsstrom ergaben einen Wert von ca. 1550 µS/cm.

3.9 Oberösterreich 3

An der Anlage OB3 wird das Thermalwasser für balneologische Zwecke und zu lokalen Fernwärmenutzung gefördert. Als Dublettensystem werden die Förderbohrung TH2 und die Reinjektionsbohrung TH1 betrieben. Die Entnahmebohrung TH2 wurde als Ablenkungsbohrung auf eine Endteufe von 3.155 m MD gebracht (2225 m TVD). Genutzt wird der Malmaquifer im oberösterreichischen Molassebecken ab einer Teufe von 2.120 TVD. Die Reinjektionsbohrung TH1 hat eine Endteufe von 2.180 m erreicht. Der geförderte Volumenstrom der Anlage liegt bei 32 l/s, im freien Überlauf könnten max. 33 l/s gefördert werden. Die genutzte Temperatur des Thermalwassers liegt bei ca. 100°C. Der Schließdruck beträgt 2,2 bar. Das Thermalwasser wird als Natrium-Hydrogencarbonat-Chlorid-Schwefel-Wasser klassifiziert. Die Summe der gelösten Stoffe ergibt 1,1 g/l (*Anhang 8.3*) (*ITG 2016*).

4. Methodik

4.1 Geländebeprobung

Bei der Geländebeprobung der vorher beschriebenen Anlagen wurden je nach Möglichkeit Wasser und Feststoffproben entnommen.

Die Wasserentnahme erfolgte an Ablasshähnen im Bereich des Bohrlochkopfes. Die Entnahmemethode muss bei der Betrachtung der Wasseranalysen berücksichtigt werden, da durch geringe Druck- und Temperaturänderungen wie auch Entgasung von CO₂ im Zuge des Entnahmeprozesses Veränderungen der InSitu-Chemie auftreten können.

Das Wasser wurde in einen 5 Liter Behälter geleitet. Temperaturisolierende Gummihandschuhe halfen, um bei Temperaturen jenseits der 80°C am Wasser zu arbeiten.

Die Wasserproben wurden durch einen Cellulose-Acetat Filter 0,45 µm geleitet. Mit dem filtrierten Wasser wurde eine 1-Liter-Kunststoffflasche als Rückstellprobe befüllt. 100 ml sowie 250 ml wurden in luftdichten Glasflaschen mit geringstmöglichem Lufteinschluss gefüllt. In 50 ml PE-Flaschen wurde die Probe mit 1 ml konzentrierter HNO₃ angesäuert, zur Vorbereitung der Messung mittels ICP-OES wie in *Kapitel 4.4.2* beschrieben.

Die Aufbewahrung fand im Kühlschrank bei 5°C statt und wurde innerhalb weniger Tage analysiert.

4.2 Vor-Ort-Analytik

Als erstes wurden pH-Wert, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und die Säurekapazität gemessen. Dazu wurde ein *Multi 340i* der Zeller GmbH, ein Mehrparametermessgerät für pH-Wert Temperatur und elektrische Leitfähigkeit verwendet. Der Messfehler liegt bei pH $\pm 0,03$ bei U[mV] ± 1 und bei T[C°] $\pm 0,1$.

Die Alkalinität wurde vor Ort mittels Salzsäuretitration mit einem Bromkresolgrün-Methylrot-Indikator bestimmt.

4.3 Festkörper-Analytik

4.3.1 Probenaufbereitung

Idealerweise konnten Feststoffe, die sich lose abgelagert hatten direkt ohne viel Aufwand entnommen werden. Bei Ablagerungen in Rohren wurden die Scalings mechanisch abgetrennt. Bei feinen Ablagerungen an Wärmetauschern bzw. den Wärmetauscherlamellen sowie an Ventilkappen wurden diese ins Labor mitgenommen und das feine Material an den Oberflächenstrukturen mit einer Rasierklinge abgezogen.

Bei einer Scaling-Probe aus der Anlage Steiermark1, wurde beidseitig Material abgefräht, um bei der Untersuchung mögliche Unterschiede im Wachstum zu identifizieren.

Separat wurden zur Analyse der Spurenminerale carbonathaltige Proben (5-10 g) in einer 2-molaren-HNO₃ aufgelöst, um das verbleibende Restmaterial (ca. 0,1 g) als Smearingpräparat mittels Röntgendiffraktometrie zu messen.

4.3.2 Optische Mikroskopie

Dünnschliffe wurden mit einer Dicke von ca. 40 µm angefertigt. Mit einem *Leica DMLP Polarisationsmikroskop*, welches mit einer Olympus DP26 Kamera verbunden ist, wurden die Schliffe sowohl im Durchlicht als auch im Auflicht untersucht (*Boch et al. 2017*).

4.3.3 Röntgendiffraktometrie

Die Mineralproben (ca. 0,5 g für XED-Messung) wurden zuerst mit dem Handmörser grob gemahlen, danach mit der MicronMill oder der Kugelmühle feingemahlen auf ca. 10-50 µm Korngröße. Bei einem Teil der Proben wurde 10 Gew.% ZnO als Referenzmaterial hinzugefügt. Für die Messungen wurde das feine Pulver auf einen Aluminiumträger aufgetragen und mit dem Röntgendiffraktometer des Typs *X'PertPro* vom Hersteller *PanAlytical* mit einer Co-K α -Strahlungsquelle (40 mA, 40kV) und der Einstellung von 4-85° bei 2 θ -Anordnung mit einer Schrittweite von $\sim 0,01^\circ(2\theta)$ bei 40 s/step gemessen (vgl. *Boch et al. 2017*). Als Auswertungssoftware wurde das Programm *Highscore Plus* verwendet.

Die Ermittlung des Mg-Gehaltes im Calcit basierend auf XRD-Analysen ergab sich über die Peakverschiebung des (104)-Reflexes nach *Goldsmith (1961)*. Diese Methode der Mg-Bestimmung mittels XRD ist eine indirekte Messung, die einen Fehler von ± 1 Mol% zulässt.

4.3.4 Röntgenfluoreszenz

Für die Analyse mittels Röntgenfluoreszenz (RFA) wurden ca. 1,5 g Probe in Keramiktiegeln eingewogen und im ersten Schritt bei über 1050°C gebrannt und der jeweilige Glühverlust ermittelt. Die flüchtigen Bestandteile werden als CO₂ angegeben. Für die Anfertigung der Schmelztabletten wurden die jeweiligen Proben mit 5 Teilen Li₂B₄O₇ versetzt. Die Pulvermischung wurde bei 1050°C mit dem Schmelzaufschlussgerät *Perl'X3* von PANalytical geschmolzen. Da es bei einigen Proben zum Zerspringen der Schmelztablette durch Verklebung mit dem Platinteller kam, wurde fallweise LiBr zugesetzt, um das Verkleben mit dem Platintiegel zu unterbinden. Für die Presstabletten (Spurenelementanalyse) wurden 3 g der Probe mit 0,6 g Höchstwachs C von Merck als Bindemittel versetzt. Der Pressvorgang geschah bei 20 Tonnen Druck mit der *Electrichydraulic press* von Fluxana auf einer Fläche von ca. 70,7 mm².

Die Messungen wurden mit dem XRF-Spektrometer, *PANalytical PW 2404*, wellenlängendispersiv durchgeführt. Zur Auswertung wurden die Software *SuperQ* für die Hauptelemente und *ProTracer* für die Spurenelemente verwendet. Die Nachweisgrenzen für die Hauptelemente sind abhängig vom Probenmaterial und den Elementen und liegen bei >0,01 %, für die Spurenelemente bei >0,1 ppm. Es wurden die Komponenten Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, CaO, MnO, Fe₂O₃, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Zr gemessen. Als Spurenkomponenten wurden Mn, Cu, Sr, Ba, U in den Proben analysiert.

4.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop wurden am Institut für Erdwissenschaften an der Karl-Franzens-Universität Graz an einem DSM 981 *Gemini* Zeiss mit 2 kV durchgeführt. Das Probenmaterial wurde direkt auf einen Träger geklebt und mit einer Goldoberfläche besputtert. Der Elektronenstrahl wird mit einer Feldemissions-Kathode erzeugt. Für die Erzeugung des Bildes werden ein SE- und ein BSE-Detektor verwendet. Dadurch kann eine 50 000-fache Vergrößerung erreicht werden.

4.4 Fluid-Analytik

4.4.1 Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Ionen in einer Lösung. Für die Messungen wurde ein *ICS-3000* Ionenchromatographie System von Dionex verwendet.

Gemessen wurden die Kationen: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} und die Anionen: F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} . Der analytische Fehler kann mit $< 3 \%$ angegeben werden (*Tab.1*).

4.4.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die ICP-OES oder im Englischen *inductivelycoupledplasmaoptical emission spectrometry* ist ein Verfahren zum Nachweis und der quantitativen Bestimmung von Elementen in Lösungen. Gemessen wird die Lichtemission der in der Plasmafackel angeregten Atome, die mit optisch-spektroskopischen Verfahren bestimmt werden.

Es wurde das Gerät *Optima 8300* von PerkinElmer am Institut für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Graz verwendet. Der analytische Fehler bei Neben- und Spurenelementen relativ zum Standard gemessen beträgt $< 5 \%$.

Gemessene Ionen: Si, B, Br, Fe, I, Sr, S, U, Zn (*Tab.1*)

5. Ergebnisse

5.1 Mineralogische und chemische Zusammensetzung der Scalings

Die bei Anlage *Steiermark 1* (ST1) entnommenen Scaling- und Schlammproben aus dem Stripper konnten über XRD-Pattern als reiner Aragonit identifiziert werden. Sowohl die Schlamm- als auch die Scaling-Probe bestehen zu > 95Gew.% aus CaCO_3 . Abgesehen von geringen Abweichungen in den Neben- und Spurenelementen ist nur die ca. 10-fach höhere Mg Konzentration und dafür ein geringerer Anteil an Ca im Schlamm auffällig (*Anh.8.5*). Herausstechend aus den Nebenelementen sind, Sr mit 12.600 mg/kg, Ba mit 1.567 mg/kg und U mit 87 mg/kg im Schlamm aus dem Stripper. Die Scalings von der Stripperwand enthalten Sr mit 10.950 mg/kg, Ba mit 1.431 mg/kg und U mit 92 mg/kg.

An Anlage *Steiermark 2* (ST2) wurden dem Gasabscheider Ablagerungen entnommen. Mit Hilfe von XRD Messungen konnte die Probe (St2_g), die Außen am Gasabscheider genommen wurde, als Halit und Sylvin identifiziert werden. Im Gegensatz dazu zeigen XRD-Messungen von Scaling-Scherben (St2_sc) aus der Verrohrung reinen Magnesiumcalcit. Der Magnesiumanteil im Calcit liegt etwa bei 11,8 Mol% MgCaO_3 und es handelt sich somit um einen Hoch-Magnesiumcalcit. Bei der Probe St2_sc dominiert CaCO_3 mit ca. 86 Gew.%. Erhöht sind ebenfalls Fe_2O_3 mit einem Anteil von ca. 3,33 Gew.% und FeS mit 3,66 Gew.% (*Anh.8.5*).

Die Scaling-Bildung an der Anlage *Bayern 1* (BA1) ist außergewöhnlich in Umfang und Zeitraum. Innerhalb weniger Wochen werden Bauteile in ihrer Funktion durch die Scaling-Beläge zerstört oder stark eingeschränkt. Betroffen sind insbesondere die Tauchkreislumpen, Rohrleitungen und Wärmetauscher (*Abb.4*). Bei der Entstehung der Scalings müssen zwei Typen von Scalings unterschieden werden. Das gilt sowohl für die Anlage *Bayern 1* als auch für die folgende Anlage *Bayern 2*. Es entstehen InSitu-Scalings in der Verrohrung die nur 1-3 mm Dicke aufweisen (*Abb.4*) und mitgespülte Scalings, die sich im Bereich des Wärmetauschers akkumulieren und zementieren. Durch die Akkumulation von Scaling-Scheibchen mit 2-10 cm Durchmesser und 1-4 mm Dicke, entstehen die massiven Scaling-Blöcke wie in *Abb.4* gezeigt (*Boch et al. 2017*).



Abb.4: Scaling-Bildung an den Wärmetauschern in der Anlage Bayern 1 innerhalb von 17 Tagen (Haslinger et al. 2016).

XRD-Untersuchungen des entnommenen Scaling-Materials von den Verrohrungen und dem Wärmetauscher der Anlage BA 1 zeigen, dass dieses aus Hoch-Magnesiumcalcit (6-7 Mol% MgCO_3), mit geringen Gehalten von Quarz besteht (Abb.5). In den angefertigten Smearing-Präparaten konnten mit XRD Eisen-haltige Verbindungen identifiziert werden. Vorkommende Minerale sind: Pyrrhotin 6C ($\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$) und 4C (Fe_7S_8), Chalkopyrit ($\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$), Cubanit ($\text{Fe}_{0,33}\text{S}_{0,67}\text{S}$), Lautit (AsCuS), Magnetit (Fe_3O_4), Quarz (SiO_2).

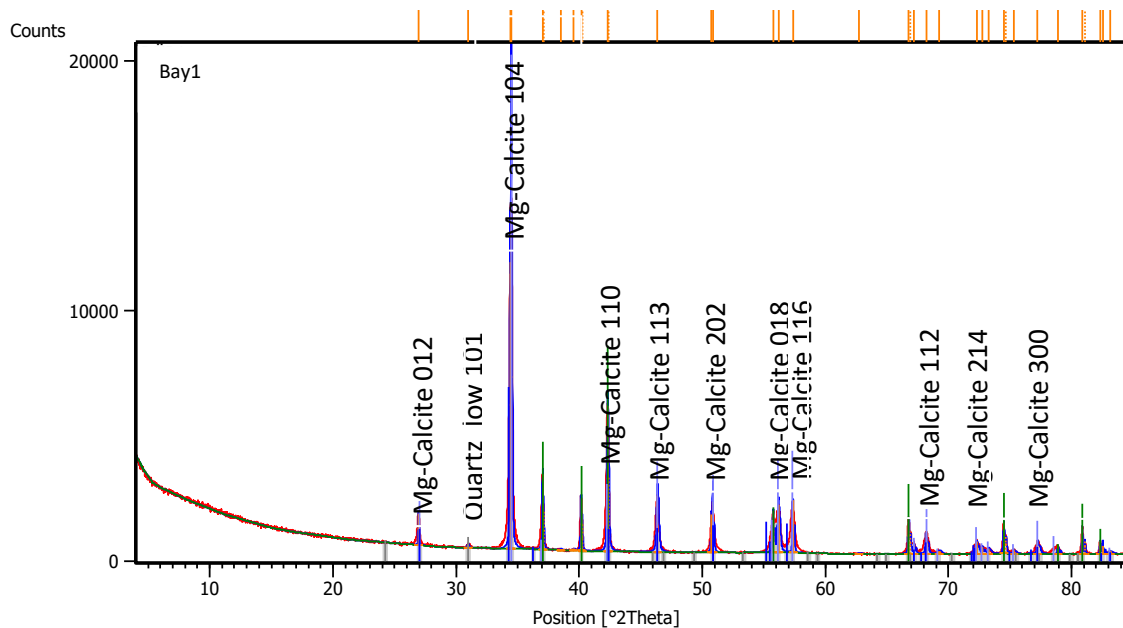


Abb.5: XRD-Pattern von Mg-Calcit Scalings der Anlage Bayern 1, bei den nicht referenzierten Peaks handelt es sich um ZnO, das als Referenzmaterial zugegeben wurde.

Bei den Untersuchungen der Scaling-Proben mit RFA dominiert CaCO_3 mit > 90 Gew.% (*Anhang 8.5*). Der Spuren- und Nebenelementanteil stimmt mit den Ergebnissen aus den XRD-Analysen überein. Der Fe_2O_3 -Anteil nimmt über die Wegstrecke vom Bereich der Pumpe zu Geländeoberkante bis zum Wärmetauscher um ca. 50% ab. Eine ähnliche Tendenz der Konzentrationsabnahme ist auch bei SiO_2 und Sulfid zu erkennen (*Abb.12*).

Herausstechende Nebenelemente der RFA-Untersuchungen sind Mn mit 325,8 mg/kg, Cu mit 1.250 mg/kg, Sr mit 998 mg/kg, Ba mit 32 mg/kg und U mit 7 mg/kg.

Auch die Anlage Bayern 2 (BA2) neigt zu extrem rascher Scaling-Bildung in der Verrohrung und am Wärmetauscher. Entnommenes Scaling-Material von den Verrohrungen und dem Wärmetauscher bestehen aus Hoch-Magnesiumcalcit (6-7 Mol% MgCO_3), mit Spuren von Quarz. Bei XRD Untersuchungen der Smearing-Präparate von BA 2 konnten Pyrrhotin (FeS), Chalkopyrit ($\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{S}_2$), Lautit (AsCuS) und Magnetit (Fe_3O_4) als Spurenminerale identifiziert werden. In einer Modellrechnung wurde aufgrund dieser Daten im *Kapitel 6.1.2* zusammen mit den Messergebnissen der Spurenanalytik die Gew.-%-Anteile von Spurenmineralen berechnet.

Auch in Anlage Bayern 2 dominiert CaCO_3 mit > 90 Gew.% bei den RFA Messungen (*Anhang 8.5*).

Der Spuren- und Nebenelementanteil stimmt mit den Ergebnissen der XRD-Messungen überein. Bei genauerer Betrachtung nimmt der Fe_2O_3 -Anteil in den Scalings über die Wegstrecke vom Bereich der Pumpe zur Geländeoberkante bis zum Wärmetauscher um ca. 79 % von 2,27 Gew.% auf 0,48 Gew.% ab. Eine abnehmende Tendenz ist auch bei SiO_2 und SO_3 zu erkennen.

Für die Nebenelementverteilung wurden 3 Proben gemessen. Eine Probe aus dem oberflächennahen Bereich enthielt Mn mit 186 mg/kg, Cu mit 777,5 mg/kg, Sr mit 972,4 mg/kg und U 7 mg/kg. Die Probe an der GOK enthielt Konzentrationen von Mn mit 173 mg/kg, Cu mit 108 mg/kg, Sr mit 999 mg/kg, U mit 7,9 mg/kg. Dem Wärmetauscher entnommene Proben (BA_WT) enthalten Mn mit 141 mg/kg, Cu mit mg/kg, Sr mit 990 mg/kg und U mit 8 mg/kg.

Aus der Anlage Bayern 3 (BA3) wurde die Oberfläche einer Wärmetauscherlamelle beprobt. Die Wärmetauscherlamelle war dabei von einer dunkelbraunen submillimeterdicken Korrosionsschicht überzogen, die bereits Auswirkungen auf die Leistung des Wärmetauschers hatte. Bei der Proben-Präparation konnte ein leichter Magnetismus festgestellt werden, nachdem sich das Probematerial an eisenhaltigen Werkzeugen magnetisch ausrichtete. Mit XRD-Messungen konnten Magnetit und Lepidocrocit identifiziert werden.

Auf den Wärmetauscherlamellen der Anlage Bayern 4 (BA4) kommt es zu Ablagerungen einer dunkelgrauen Kristallschicht, die negativen Einfluss auf die Funktion der Wärmetauscher hat. Es wurden drei unterschiedliche Proben mittels XRD untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass alle Proben Magnesiumcalcit und Quarz beinhalten. Die *Probe 5_6* enthielt zusätzlich Pyrit und Muskovit. *Probe 26* enthielt zusätzlich Pyrit und Goethit. In *Probe 27* wurden nur Magnesiumcalcit und Quarz detektiert.

Das Material für die XRD-Analysen der Anlage Oberösterreich 2 kam von unterschiedlichen Systemkomponenten. Scaling-Bildung in der Anlage kommt mit geringen Wachstumsraten vor, behindert den Betrieb aber nicht. *Probe 1* wurde dem Schmutzfänger entnommen und besteht aus Lepidocrocite, Mackinawite und Schwefel (elementar). *Probe 2* besteht aus Material das einem Wärmetauscher entnommen wurde, es wurden Pyrit, Lepidocrocite und elementarer Schwefel gefunden. *Probe 3* wurde von der Oberfläche einer Ventilklappe des Rohrsystems entnommen und enthält Pyrit, Pyrrothin und Baryt.

5.2 Mg-Gehalt von Calcit

Bei den Anlagen Bayern 1, Bayern 2 und Steiermark 2 konnten die Scaling-Proben als Hoch-Magnesiumcalcit definiert werden, aus diesem Grund wurde versucht den Mg-Anteil genau zu ermitteln. Anhand der Peak-Verschiebung nach *Goldsmith (1961)* und *Lumsden (1979)* wurde der Mg-Gehalt abgeschätzt. In *Abb.6* sind die Unterschiede dieser Abscheidung in den Ergebnissen der durch Röntgenfluoreszenz und Röntgendiffraktometrie bestimmten Mg-Gehalte verdeutlicht. Röntgenfluoreszenz-Analytik ist als direktes chemisches Messverfahren zu verstehen, während die Röntgendiffraktometrie ein indirektes Messverfahren ist, das sich auf die Änderung der Kristallstruktur bezieht.

Die Anlagen in Bayern 1 und Bayern 2 zeigen dabei Werte über 6 Mol% MgCO_3 und sind als Hoch-Magnesiumcalcit anzusprechen.

Die Proben der Anlage Steiermark 2 hingegen unterscheiden sich extrem. Während bei einer Probe ein Magnesiumgehalt $> 4,6$ Mol% MgCO_3 bestimmt wurde, kann die zweite Probe eindeutig als Hoch-Magnesiumcalcit mit etwa 11 Mol% MgCO_3 klassifiziert werden. Der extreme Unterschied dieser Abscheidungen in Bezug auf den Mg-Gehalt hängt wahrscheinlich mit den veränderten Bedingungen bei der Bildung über die Zeit zusammen. Probe St2_3 wurde kurz nach Beginn des Probetriebes und Probe St2_2 im fortgeschrittenen Stadium des Probetriebes genommen.

Mg in Mol %

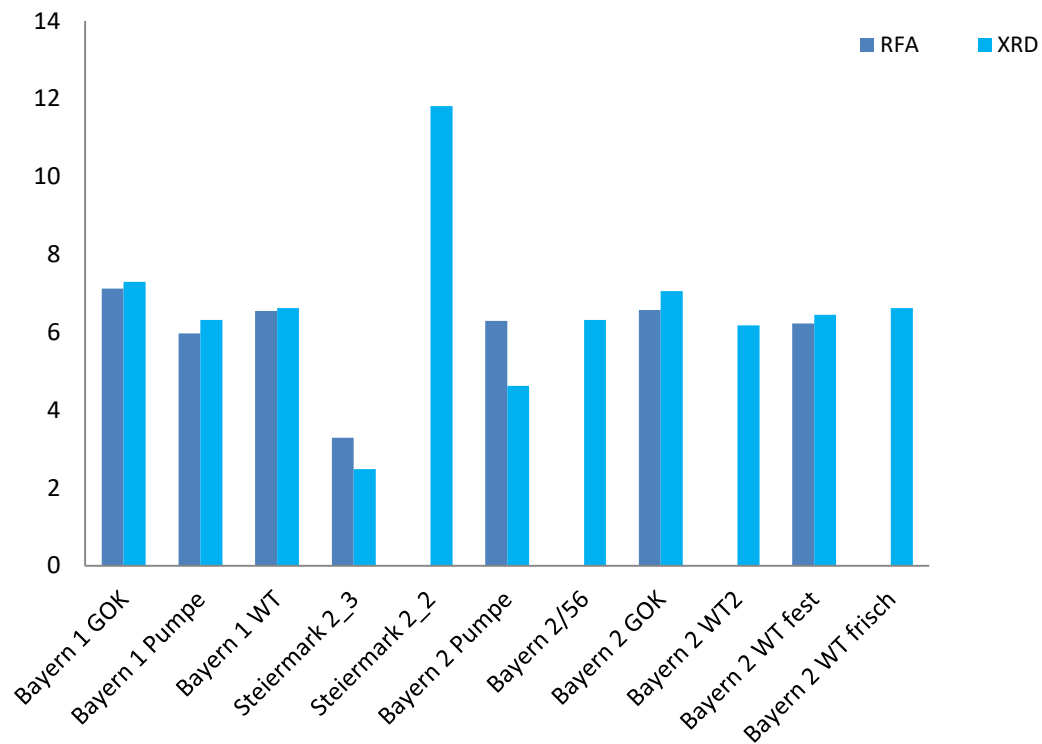


Abb.6: Vergleich der Magnesiumgehalte die mit RFA und XRD ermittelt wurden. Die nahe beieinanderliegenden Ergebnisse zeigen, dass beide Methoden für die Mg-Bestimmung zielführend sind.

5.3 Mikrostruktur-Charakterisierung

An ausgewählten Proben der Anlagen Steiermark 1, Bayern 1 und Bayern 2 wurden auf- und durchlichtmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Im Durchlichtmikroskop des Schliffs Steiermark1 (*Abb.7*), sind nadelig strahlige Strukturen, die typisch für Aragonit sind, zu erkennen. Das Material ist sehr porös. Es sind Wachstumslinien der Aragonitkristallisation zu erkennen, wie durch den roten Pfeil in *Abb.7a* markiert wird. Die Porosität und die schlecht ausgebildeten Kristallflächen sind ein Indiz für eine rasche Kristallisation. Einige Strukturen sind opak, weshalb diese im Auflicht betrachtet wurden.

Im Auflicht wird erkennbar, dass im Material Schwerminerale enthalten sind, die in den XRD-Messungen wegen der zu geringen Konzentration, nicht detektierbar waren. Diese hellen Reflexionen sind in *Abb.7b* rot eingekreist.

Es ist aufgrund der RFA-Daten und naheliegend, dass es sich hierbei um Eisenoxide und Eisensulfide handelt. Die graufarbene Reflexion mit leicht gelbem Stich, ist ein Indiz, dass es sich hierbei um Pyrit, Goethit oder Magnetit handeln könnte.

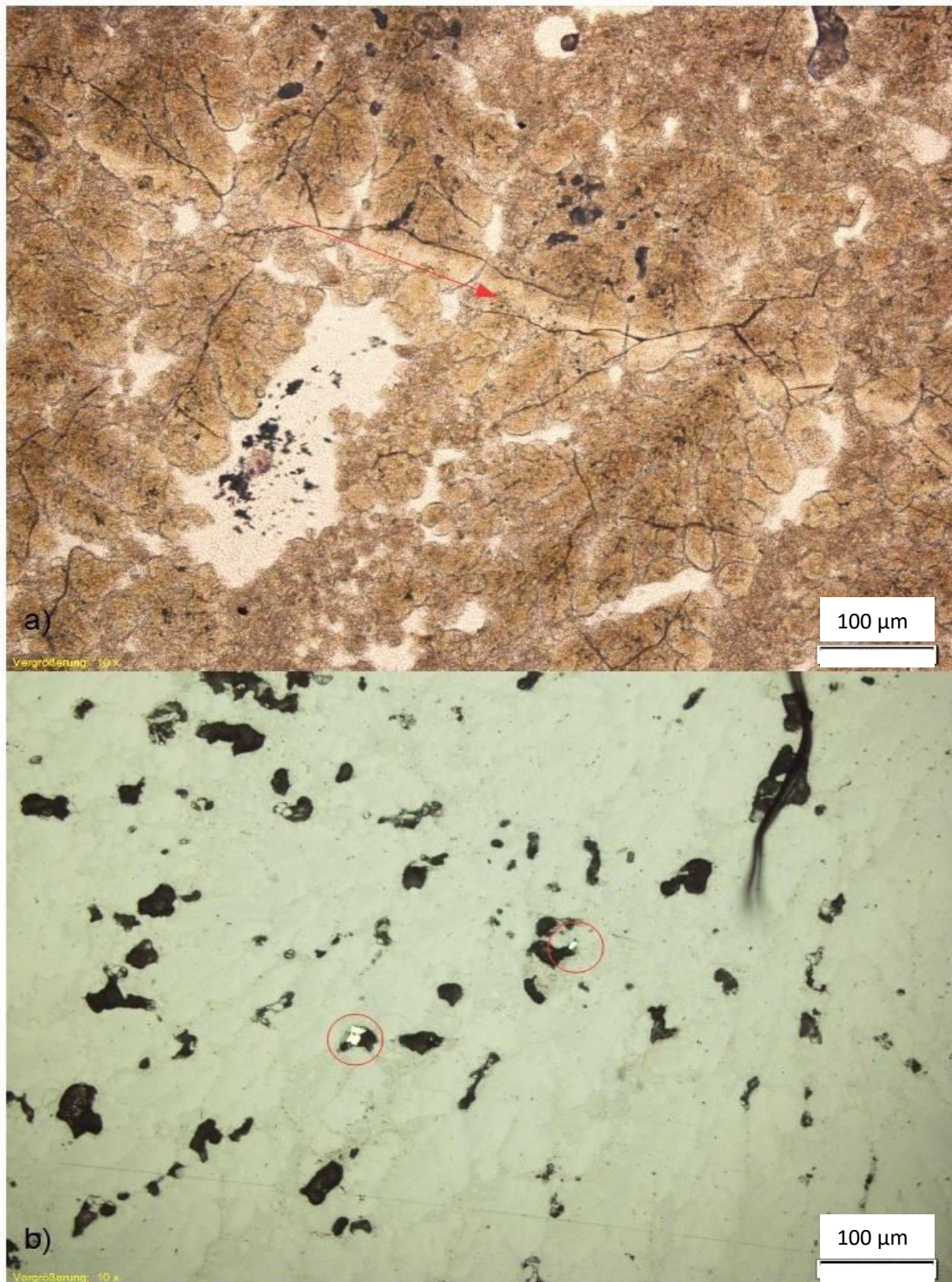


Abb.7: Die Bilder zeigen den Schliff ST1, eine Scaling-Scherbe aus dem Stripper, im Durchlicht (a) und Auflicht (b) bei 10-facher Vergrößerung.

Bei den Anlagen BA1 und BA2 wurden Scalings aus der Verrohrung und vom Wärmetauscher anhand von Dünnschliffen untersucht (*Abb.8*). Die Schliffe beider Anlagen weisen übereinstimmende Merkmale auf. Als Hauptkomponente sind Calcitkristalle im Durchlicht sehr gut zu erkennen. Die Kristallisation beginnt mit feinen Kristallen an der Rohrwand, die durch eine opake Lamination aus Schwermineralen unterbrochen wird. Danach beginnt ein kompetitives Wachstum, bei dem sich immer größere Kristalle aneinander anlagern bzw. weiterwachsen. Bei den Calcitkristallen ist eine Verzwilligung erkennbar und die Anisotropie zeigt die Wachstumslinien sehr gut. Die zuvor beschriebene opake Lamination besteht aus unterschiedlichen feinen Kristallen. Dabei handelt es sich um Pyrrhotin mit einer weißen Farbe mit leichtem Braunstich. Vereinzelt sind Reflexe von Schwermineralen in den wachsenden großen Calcitkristallen zusehen, während des Wachstums eingeschlossen wurden.

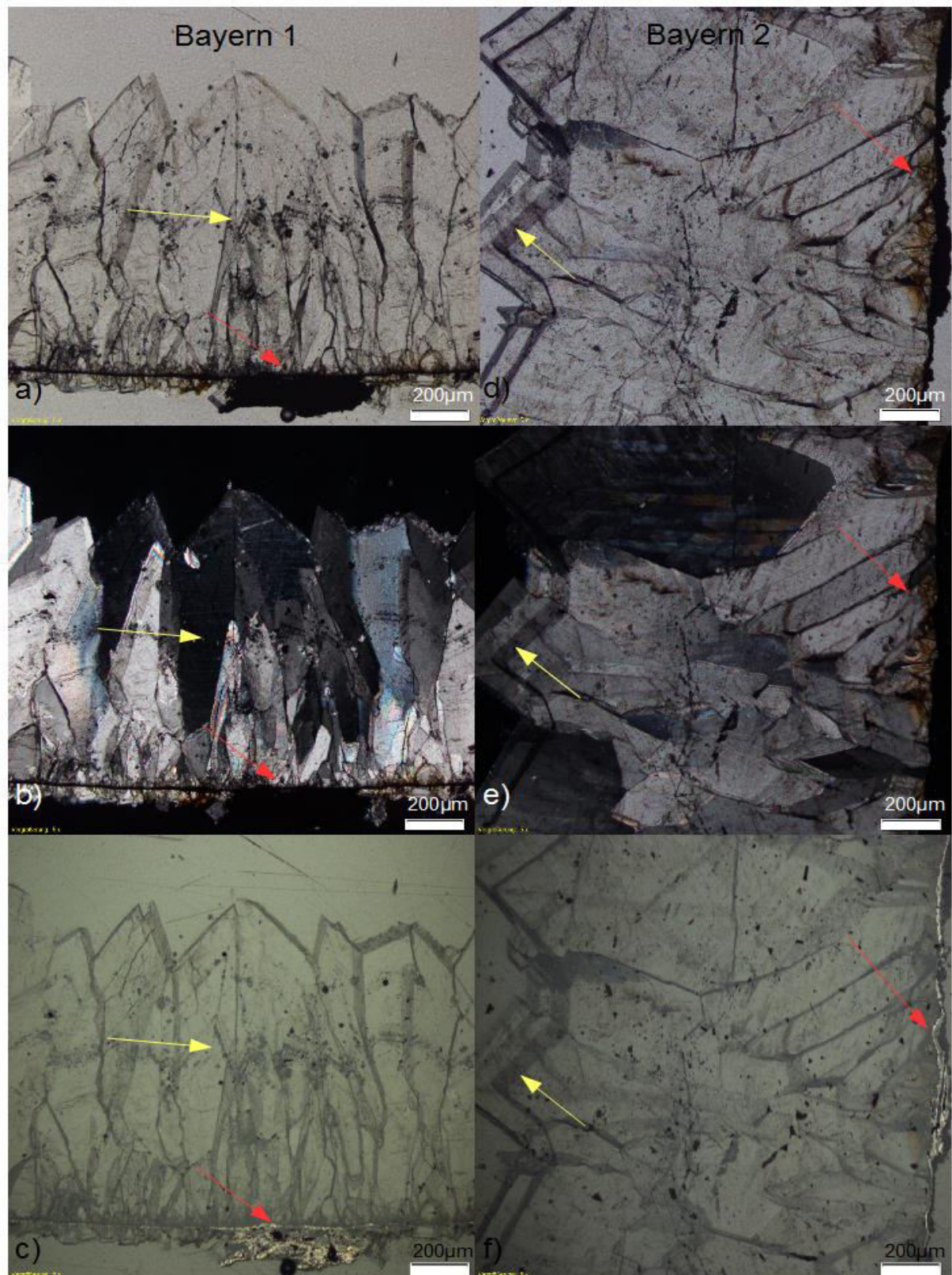


Abb.8: Links ein Schliff der Anlage Bayern 1 bzw. rechts der Anlage Bayern 2. Die Aufnahmen zeigen die Schiffe im Durchlicht ohne Polarisator a) und d) mit gekreuztem Polarisator b) und e) und im Auflicht c) und f). Die gelben Pfeile deuten auf die Wachstumslinien des Calcits. Die roten Pfeile weisen auf die Laminierung aus Schwermineralen hin.

5.4 Oberflächen-Charakteristik

Im Rasterelektronenmikroskop wurden Proben aus den Anlagen Steiermark 1, Bayern 1 und Bayern 2 untersucht.

Das Material der Anlage Steiermark 1 ist sehr porös (*Abb.9*). Schon mit geringer Vergrößerung sind die nadelig, strahligen Strukturen erkennbar, die typisch für Aragonit sind. Bei höheren Vergrößerungen sind die gebündelten dicht gepackten Aragonitnadeln zu sehen, die sich zu kugeligen Strukturen auffächern. Die Porosität und schlecht orientierte Kristallanordnung gibt einen Hinweis darauf, dass es sich hierbei um einen rasch ablaufenden Kristallisierungsprozess gehandelt haben könnte.



Abb.9: REM-Aufnahmen von Aragonit-Scalings aus dem Stripper der Anlage ST1 in unterschiedlichen Vergrößerungen. Es zeigt typische nadelig, strahlig und kugelig wachsende Strukturen von Aragonit.

Die Scalings aus der Anlage Bayern 1 stammen von einem Wärmetauscher und bestehen hauptsächlich aus Calcitkristallen (*Abb.10*). Die einzelnen Kristallite sind gut ausgeprägt und scharfkantig. Das trigonale Kristallsystem ist gut zu erkennen. Vereinzelt ist eine Zwillingsbildung bei den Kristallen zu sehen. Es scheint, dass es sich hierbei um ein kompetitives Wachstum handelt. Die Kristalle drängen sich ineinander und wachsen teilweise zusammen, so wie auch übereinander. Ab einer 500-fachen Vergrößerung sind Furchen bzw. Kanäle, die parallel der Kristallflächen verlaufen zu erkennen. Die Oberfläche wird rauher, poröser und zeigt Anlösungserscheinungen.

Zwischen den Calcitkristallen und auch an den Kristalloberflächen sind zusätzlich noch Partikel zu erkennen. Diese Partikel wirken körnig bis blättrig und zeigen keine Kristallflächen. Einerseits dürfte es sich um Bruchstücke und Relikte der Calcite handeln. Der Vergleich mit den Analysen der Spurenminerale mittels XRD lässt die Annahme zu, dass es sich bei den schwer definierbaren Partikeln um Schwermineralphasen handelt.



Abb.10: REM-Aufnahmen der Scalings aus der Anlage Bayern 1 in unterschiedlichen Vergrößerungen.

Bei Anlage Bayern 2 war es möglich, Scalings vom tiefsten zugänglichen Punkt der Verrohrung bei der Pumpe (*Abb.15a*), der Verrohrung im Bereich der Geländeoberkante (*Abb.15b*) und des Wärmetauschers (*Abb.15c*) im REM zu untersuchen. Dabei ist der Unterschied in den Korngrößen und Kornformen sehr auffallend.

Im tiefsten beprobten Bereich liegen die Korngrößen unter 50 μm . Die Varietät in der Korngrößenverteilung ist hoch. Es kommt zu Poren und Unebenheiten an den Kristallen. Die Kanten sind scharfkantig. Es herrscht ein ungeordnetes Wachstum vor.

Im Rohrabschnitt im Bereich der Geländeoberkante erreichen die einzelnen Kristalle durchwegs eine Korngröße von über 400 μm . Die Kristalle sind im Vergleich zu den anderen Rohrbereichen perfekt, das trigonale Kristallsystem sehr gut erkennbar. Die Kristallkanten sind scharf, manchmal stufig. Es gibt eine geringe Porosität. Zwillingsbildung kommt häufig vor. Die Kristalle wachsen ungeordnet im Verhältnis zueinander und sind dicht aneinander gepackt, so dass es gibt kaum Zwischenräume gibt. An den Kristalloberflächen und in Zwischenräumen sind kleinere Körner zu sehen. Hierbei handelt es sich einerseits um Bruchstücke des Calcits so wie um optisch nicht identifizierbare Relikte. Auf Basis der XRD-Resultate ist davon auszugehen, dass es sich bei diesen Relikten um Schwerminerale handelt.

Die Proben, die am Wärmetauscher entnommen wurden, haben im Vergleich zur Probe im Bereich der GOK eine durchwegs geringere Korngröße von unter 100 μm . Die Kanten sind meist nicht scharf ausgeprägt. Auffallend bei dieser Probe ist die ausgesprochen hohe Porosität. Hier ist davon auszugehen, dass die Porosität durch Wiederauflösungserscheinungen entsteht, gut sichtbar an den angegriffenen Kristalloberflächen. Die Kristalle wachsen unorientiert. Teilweise kommt es zu Zwillingsbildung. Der Korn-Korn-Kontakt ist nicht so dicht wie in der Probe Bayern 2b.

5.5 Zusammensetzung der Lösungen

Die Thermalwässer Q1 und Q2 der Anlage ST1 haben grundsätzlich den gleichen chemischen Aufbau was die vorkommenden Ionen angeht, unterscheiden sich aber stark in den Konzentrationen der jeweiligen Ionen. Dominierende Spezies sind in beiden Lösungen Na, HCO_3 und Cl. Bei der Quelle ST2 handelt es sich um ein stark Na-Cl dominiertes Wasser. Q1 hat einen tendenziell niederen pH-Wert und eine geringere Leitfähigkeit als Q2, Q1 hat trotzdem immer noch eine ausgesprochen hohe Leitfähigkeit von 7310 mS/cm. Magnesium und Calcium sind in Q1 deutlich höher als in Q2. Dafür enthält Q2 fast doppelt so viel Kalium wie Q1. Q2 enthält mit 26,6 mg/l mehr als dreimal so viel Schwefel im Vergleich zu Q1. In beiden Thermalwässern konnten Spuren von Uran (0,02 mg/l) gemessen werden.

Die Anlagen Bayern 1 und Bayern 2 waren zum Termin der Probenahmen für Wartungsarbeiten außer Betrieb und es konnten keine Wasserproben gefördert werden und es liegen somit keinediesbezüglichen Analysen vor. Die Thermalwasserprobe der Anlage Bayern 3 wird von Na, HCO_3 und Cl dominiert. Das Wasser der Thermalanlage Bayern4 hat eine außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit von 29,7 mS/cm, die sich in ihrem hohen Mineralisierungsgrad widerspiegelt. Dabei dominieren Na, HCO_3 und Cl. Der Br-Gehalt ist mit 150 mg/l besonders hoch. Bei einer Probenahme wurde auch ein erhöhter elementarer Schwefel-Gehalt von 108,53 mg/l gemessen.

Das Thermalwasser Oberösterreich 1 wird von Na, HCO_3 und Cl dominiert. Bei Anlage Oberösterreich 2 dominierende Ionen sind Na, HCO_3 und Cl. Die letzte Anlage Oberösterreich 3 fördert ebenfalls eine Na, HCO_3 und Cl dominierte Lösung. Bei Betrachtung der Messergebnisse von Bayern 3 und Oberösterreich 1-3 ist auffallend, dass die pH-Werte, die Leitfähigkeiten und die Ionenkonzentrationen so nahe beieinander liegen, dass daraus geschlossen werden kann, dass es sich hierbei um Thermalwässer des selben Aquifers im oberösterreichisch/bayrischen Molassebecken handelt. Details zu den Daten befinden sich in *Anhang 8.3* und *Tab.1* (Haslinger et al. 2016).

Lokation	pH Gelände	pH Labor	LF Labor	Na	Mg	K	Ca	HCO ₃	SO ₄	PO ₄	Cl	NH ₄	SiO ₂	B	Ba	Br	F	Fe	I	Li	Sr	S	U	Zn
			[µS/cm]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Steiermark 1/Q1	6,4	6,7	7310	1604	131	30,8	163	3818	27,0	0,2	887	4,2	59	2	b.d.l.	3,1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	3	8,7	0,02	b.d.l.
Steiermark 1/Q2	6,7	7	10160	2498	96,8	51,8	122	5435	78,0	0,5	1228	5,5	69	2,6	b.d.l.	4,2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	5,2	26,6	0,02	b.d.l.
Bayern 3	7,4	7,9	1346	280	4,4	16,1	14,1	553	13,3	b.t.l.	160	2,2	44,3	1,6	b.d.l.	0,1	7,4	0,1	0,3	0,3	0,6	10	b.d.l.	b.d.l.
Bayern 4	x	x	x	7788	35,3	87,7	232	X	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	3,6	29,2	109	x	x
Bayern 4	x	7,4	29700	7770	34,7	85,9	227	4960	< 5	0,3	8256	54	54	b.d.l.	b.d.l.	150	b.d.l.	2,5	33,3	3,6	28,7	21,4	b.d.l.	b.d.l.
Oberösterreich 1	7,3	8,3	1308	280	1,4	15,8	7,7	527	9,5	0,1	157	2	68,2	1,6	0,1	1	7,5	0,1	0,2	0,3	0,4	5,4	b.d.l.	0,12
Oberösterreich 2	7,1	7,6	1400	298	2,2	16,6	11,9	579	3,9	0,1	171	2,1	66,4	1,6	0,6	1	8	0,1	0,3	0,3	0,4	9,1	b.d.l.	b.d.l.
Oberösterreich 2	7,1	7,4	1396	299	2,2	16,4	11,9	580	4,5	0,04	168	2,1	65,4	1,7	0,6	1	7,9	0,2	0,2	0,3	0,4	5,9	b.d.l.	b.d.l.
Oberösterreich 3	7,4	8,1	1345	293	1,4	15,8	8,3	545	5,9	0,06	167	2	68,6	1,6	0,1	1	7,9	b.d.l.	0,3	0,3	0,5	10,3	b.d.l.	b.d.l.

Tab.1: Die analysierten Wässer wurden vom NoScale-Team beprobt und ICP-OES-Analysen ausgewertet (*Haslinger et al. 2016*). Der pH-Wert wurde InSitu und im Labor gemessen. InSitu ist der pH-Wert niedriger als im Labor. Die Verschiebung im pH-Wert erfolgt durch die Entgasung von CO₂ bis zur Messung im Labor. Parameter mit einem x wurden nicht gemessen, Parameter mit b.d.l. waren unter dem Detektionslimit.

6. Diskussion

6.1. Haupt- und Nebenelemente in Scalings

Bei der Scaling-Bildung in den Anlagen BA1 und BA2 kommt es zu zwei unterschiedlichen Arten von Scalings. Primär gewachsene Scalings entlang von Rohrwänden und sekundäre Ablagerungen von Bruchstücken der primären Scalings im Bereich der Wärmetauscher. Dem Unterschied in der Morphologie der Scalings liegen jedoch die ähnliche Bildungsprozesse zu Grunde.

Der Einbau von Mg^{2+} in Calcit hängt mit hohen Temperaturen und steigendem Mg/Ca-Verhältnis der Lösung zusammen (Katz 1973, Loste et al. 2003, Böttcher & Dietzel 2010). Zahlreiche Experimente wurden über den Einfluss von Mg^{2+} auf die Kristallisation von Calcit bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Hierbei wurde ein positiver Zusammenhang des Mg^{2+} -Einbaus im Calcit bei steigenden Temperaturen bestätigt (Katz 1973, Oomoret al. 1987). Als Beispiel kann Calcit bei 5°C; 5 Mol%, bei 25°C; 8 Mol% und bei 40°C; 13 Mol% $MgCO_3$ enthalten (Morse & MacKenzie 1990). Den stabilsten Zustand in Meerwasser erreicht $MgCO_3$ im Mischkristall bei einem Anteil zwischen 2 und 7 Mol% $MgCO_3$ im Calcit. Ab einem Gehalt von 8,5 Mol% $MgCO_3$ im Calcit, kann die Löslichkeit des Mischkristalls mit der von Aragonit verglichen werden (Berner 1975) Mg^{2+} ist stärker hydratisiert als Ca^{2+} . Ein Effekt der stärkeren Hydratisierung ist, dass Mg^{2+} stark an der Oberfläche von wachsenden Calcit-Kristallen durch Adsorption gebunden werden kann. Dadurch entsteht eine Oberfläche an der weiteres Calcitwachstum gehemmt wird (Loste et al. 2003).

Bei der Probennahme von den Anlagen BA1 und BA2 wurden Proben aus dem Bereich der Tauchkreiselpumpe (tiefer als > 500 m), der Geländeoberkante GOK und des Wärmetauschers analysiert und ausgewertet. Grafisch dargestellt in Abb.11, Abb.12 und Abb.13 ergibt sich daraus ein Bild, das eine Tendenz der Spurenelemente im Scaling zeigt. Dabei nimmt der Gehalt an Ca im Scaling während der Förderung zwischen ca. 1,5-7,5 Gew.% zu. Der Gehalt an Mg nimmt zwar bis zu GOK um ca. 0,26-0,35 Gew.% zu, am Wärmetauscher kommt es allerdings wieder zu einer leichten Abnahme. Das Sinken des Mg-Anteils am Wärmetauscher kann damit interpretiert werden, dass durch die Abkühlung der Lösung am Wärmetauscher, weniger Mg in Calcit eingebaut wird. Bei Betrachtung von Fe und S fällt eine laufende Abnahme entlang der Förderstrecke auf. Es wäre zu interpretieren, dass Korrosionsprozesse hauptsächlich in tieferen Zonen stattfinden.

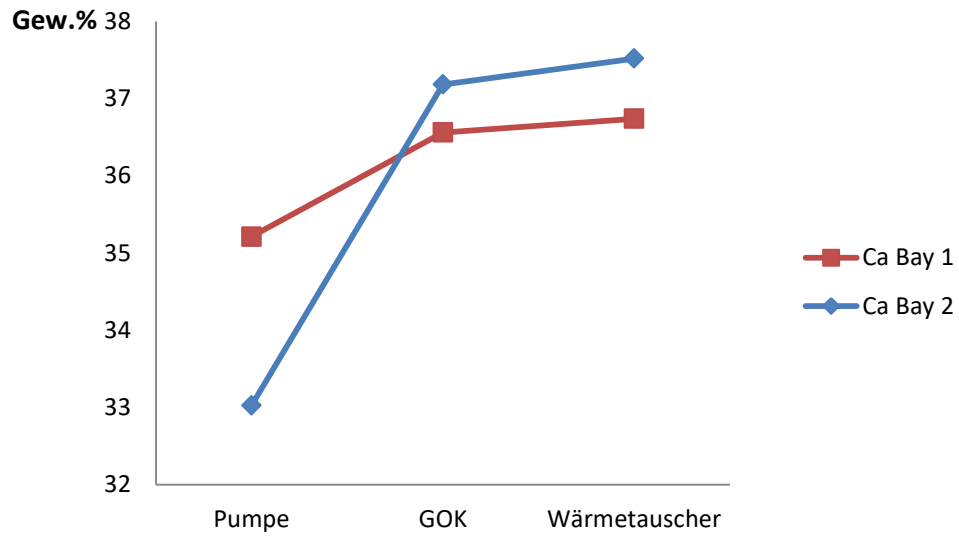


Abb.11: Die Ca-Konzentration der Scalings von der Pumpe über die Geländeoberkante (GOK) bis zum Wärmetauscher von Anlage Bayern 1 und Bayern 2.

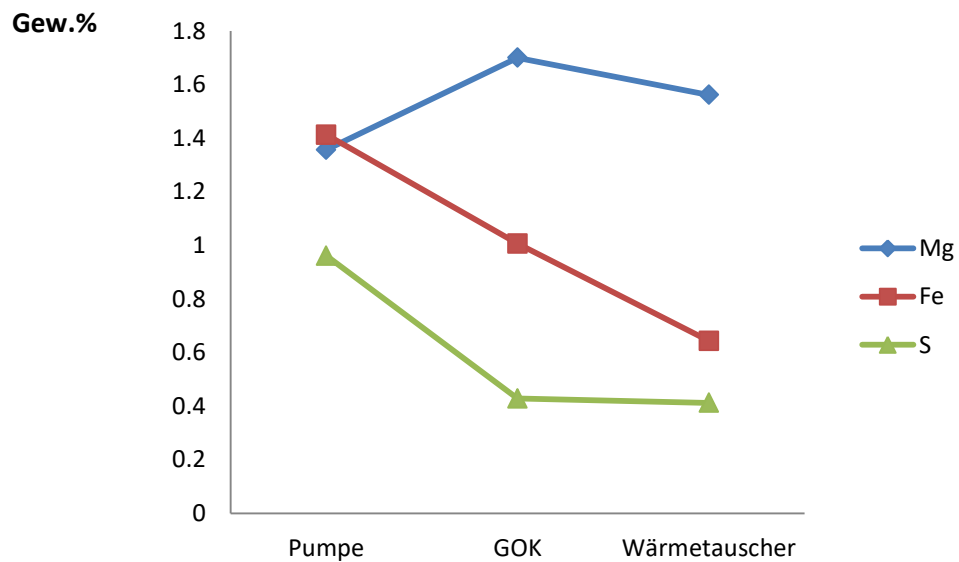


Abb.12: Mg-, Fe -und S-Gehalte der Scalings von der Pumpe über die Geländeoberkante (GOK) bis zum Wärmetauscher (Bayern1)

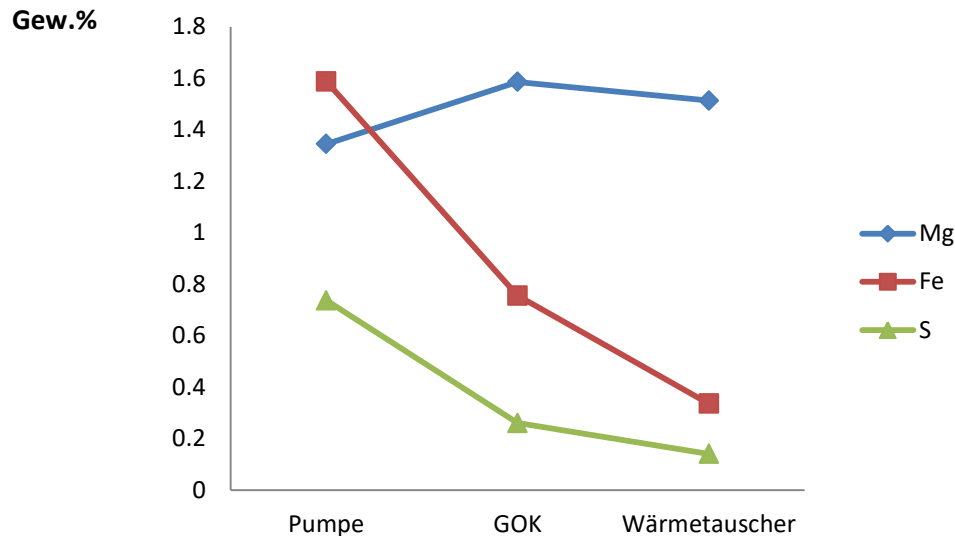


Abb.13: Mg-, Fe -und S-Gehalte der Scalings von der Pumpe über die Geländeoberkante (GOK) bis zum Wärmetauscher (Bayern 2)

Die Variation der chemischen Gehalte der Abscheidung in den unterschiedlichen Zonen der Förderstrecke, ist nicht nur anhand der vorliegenden chemischen Daten zu erkennen. Sie kann auch elektronenoptisch beobachtet werden (*Abb.14*). Die REM Aufnahmen zeigen starke Unterschiede der Morphologie der Scalings in Anlage BA1 und BA2, in Abhängigkeit des Entnahmebereiches. Die Hauptunterschiede liegen in der Korngröße und Porosität. Im Bereich der Pumpe bilden sich feinkörnige Calcite. Vereinzelt sind Calcitkristalle mit ihrer typischen rhomboedrischen Wachstumsform zu finden. Allerdings erreicht kaum ein Kristall 100 μm . Die meisten Kristalle liegen im Bereich $<40 \mu\text{m}$. Die Kristalle selbst weisen stumpfe Kanten, rauhe Oberflächen und vereinzelte Zwillingsbildung auf. Calcite aus dem Rohrbereich auf Höhe der Geländeoberkante haben eine perfekt ausgeprägte rhombische Struktur mit Zwillingswachstum, geringer Porosität und scharfe Kanten. Die Korngrößen liegen zwischen 300-600 μm . Im Gegensatz dazu nimmt die Korngröße am Wärmetauscher wieder ab (100-200 μm), die Porosität der Calcite steigt stark und die Kornränder sind durch die Porosität schwer zu definieren. An der Morphologie könnte der eingebaute Mg^{2+} -Anteil beteiligt sein. Die Wachstumsbedingungen dieser Scalings werden im *Kapitel 6.2* am Beispiel der Anlagen BA1 und BA2 im Detail erörtert.

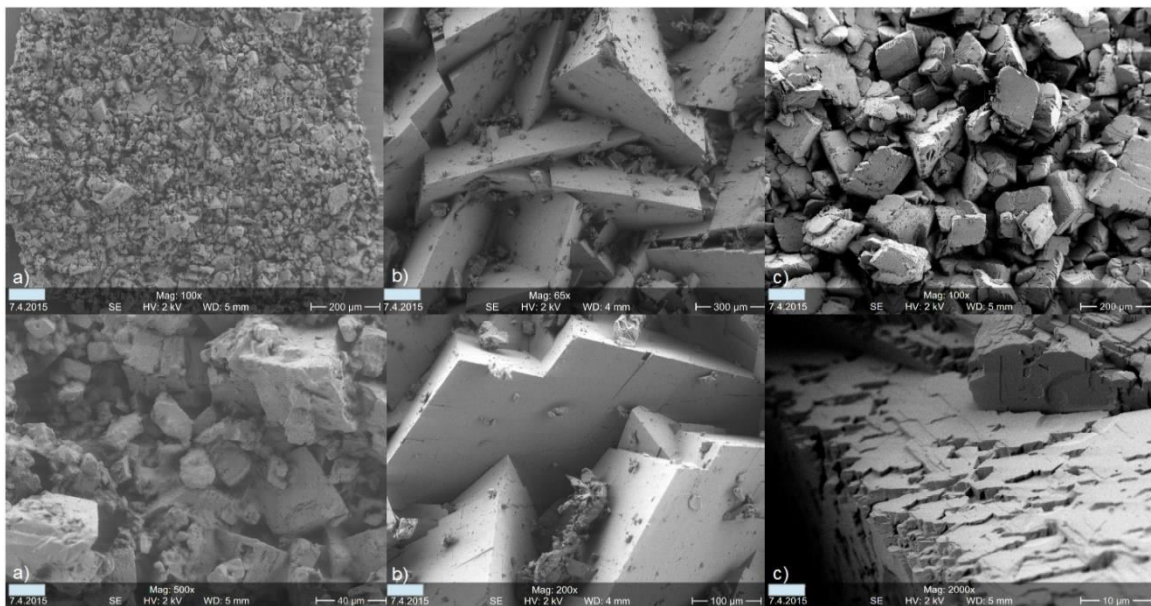


Abb.14: REM-Bilder in unterschiedlichen Vergrößerungen von Scaling-Proben aus der Geothermianlage Bayern 2 im Bereich der Pumpe a), die Proben knapp unter der GOK b) und die Proben vom Wärmetauscher c).

6.1.1 Haupt- und Spurenminerale in Scalings

Über sequentielle Säure-Anlösung (Karbonatauflösung) gemäß *Kapitel 4.3.1* können nicht aufgelöste Minerale auch bei sehr geringen Konzentrationen detektiert werden. Das erlaubt über die mineralogische Information und die chemischen Ergebnisse eine stöchiometrisch bilanzierte Zusammensetzung zu errechnen (*Tab.2*).

Probe	Bay 1 tief	Bay 1 GOK	Bay 1 WT	Bay 2 tief	Bay 2 GOK	Bay 2 WT
Hauptmineral	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
CaCO ₃	87,9	91,3	91,7	82,5	92,9	93,7
MgCO ₃	4,7	5,9	4,6	4,0	4,7	4,5
Mg-Calcite	92,6	97,2	96,4	86,4	97,5	98,2
Spurenminerale						
Pyrrhotin (Fe _{1-x} S)	2,49	1,32	1,17	1,59	0,84	0,40
Chalkopyrit (FeCuS ₂)	0,06	0,06	0,14	0,06	0,00	0,06
Sphalerit (ZnS)	0,04	0,00	0,03	0,37	0,00	0,00
Alabandin (MnS)	0,02	0,00	0,00	0	0,00	0,00
Magnetit (Fe ₃ O ₄)	2,06	0,25	1,43	0,34	0,18	0,01
Quarz (SiO ₂)	0,35	0,26	0,12	1,03	0,08	0,04
Total	97,65	99,09	99,26	89,84	98,6	98,7

Tab.2: Mineralogische Zusammensetzung der Karbonatscalings der Anlagen BA1 und BA2

Mol% Calcit	Bay 1 tief	Bay 1 GOK	Bay 1 WT	Bay 2 tief	Bay 2 GOK	Bay 2 WT
CaCO ₃	94,03	92,88	93,45	93,71	93,43	93,77
MgCO ₃	5,97	7,12	6,55	6,29	6,57	6,23

Tab. 3: Berechnung des Mol% Anteils von MgCO₃ im Calcit (über RFA Ergebnisse).

Zuerst wurde die Zusammensetzung der Hauptminerale berechnet. Im Fall der Anlagen Bayern 1 und Bayern 2 sind das Calcit und Mg-Calcit. Die Summe liegt in fast allen Bilanzen bei > 90 Gew.%. Zur Übersicht wurde auch der MgCO₃-Gehalt in Mol% in *Tab.3* angegeben. Für die Spurenmineralzusammensetzung wurden, wenn detektiert, die Gehalte aus Sphalerit (ZnS) und Alabandin (MnS) aus den Mn- und Zn-Gehalten berechnet und der jeweilige Verbrauch von S (als SO₃ gemessen) vom Rest-S abgezogen. Das Vorkommen von Sphalerit und Alabandin wurde aufgrund der chemischen Daten angenommen, auch wenn es nicht in den XRD Analysen identifiziert werden konnte. Danach wurde der Anteil an Chalkopyrit (FeCuS₂) auf Basis des vorhandenen Cu berechnet. Der dadurch verbrauchte Gehalt an Fe und S wurde von Rest-Fe und Rest-S abgezogen. Mit dem übrigen Fe und S wurde die Konzentration von Pyrrhotin (Fe_{1-x}S) berechnet. In der Probe Bayern 1 wurde eine Phase mit der Zusammensetzung Fe₁₁/S₁₂ berechnet.

Für die Anlage Bayern 2 wurde Pyrrhotin Fe_{0,91}S detektiert und auch für die Berechnung verwendet. Das Rest-Fe wurde dann dem Magnetit (Fe₃O₄) zugeschrieben. SiO₂ konnte im XRD-Pattern als Quarz identifiziert werden und wurde als SiO₂ bei den chemischen Analysen angegeben.

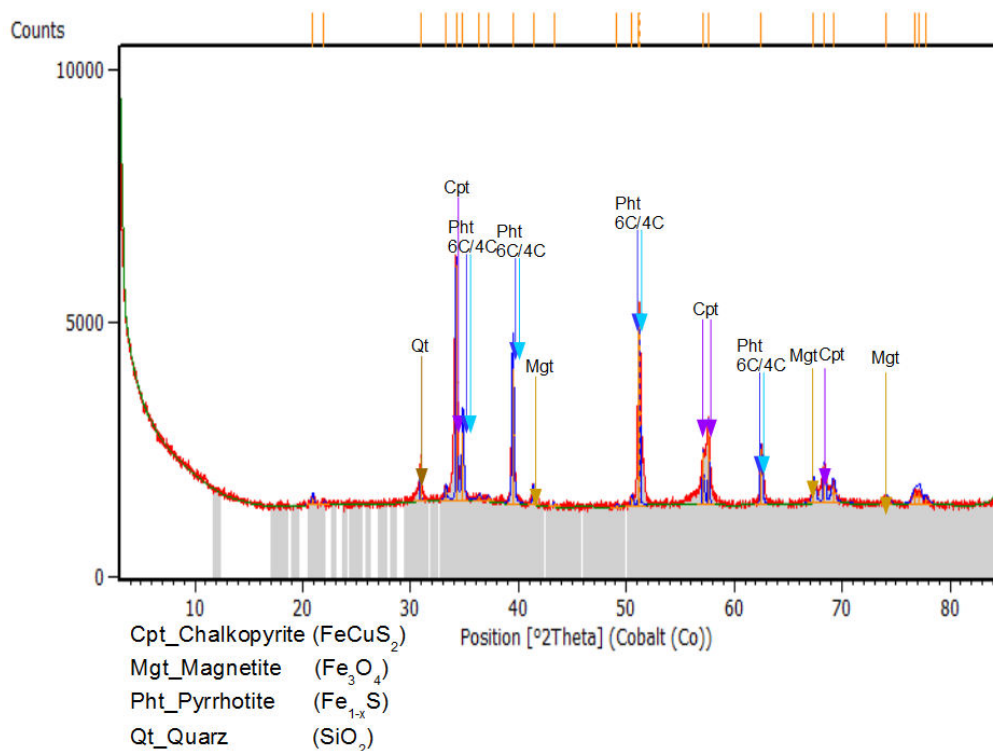


Abb.15: Haupt-Peaks der identifizierten Minerale aus dem Karbonat-Aufschluss der Anlage BA1. Daraus ergeben sich die 4 Phasen Chalkopyrit, Magnetit, Pyrrhotin und Quarz.

Auffallend bei den Ergebnissen in *Tab.2* ist, dass die Probe "Bayern_2 _tief" den geringsten Karbonat-Anteil aufweist und einen Fehlbetrag von > 10 Gew.% in der Bilanz hat, was auf eventuell nicht identifizierte Komponenten schließen lässt, z.B. Organik.

Die Hauptkomponenten CaCO_3 und MgCO_3 sind nahezu homogen verteilt. Der Anteil von CaCO_3 liegt zwischen 88 und 94 Gew.% und der Anteil von MgCO_3 zwischen 4 und 6 Gew.% bzw. 6 und 7 Mol% MgCO_3 (*Tab.3*). Der Gehalt an Pyrrhotin hat von der Tiefe bis an die Oberfläche bei beiden Anlagen eine stark abnehmende Tendenz. Auch der SiO_2 -Gehalt nimmt in beiden Anlagen von der Tiefe zur Oberfläche stark ab.

6.1.2 Verteilung von Sr, Mg und Ca in der wässrigen Lösung und in Scalings

Zur Evaluierung der Bildungsbedingungen von Karbonat-Scalings wurden die Ca, Mg und Sr in der Lösung und im Feststoff betrachtet, bzw. deren Verhältnisse zueinander. In *Abb.16* wurden Ca gegenüber Mg und Sr gegenüber Mg aufgetragen. Abgesehen von den Anlagen Steiermark 1,

Steiermark 2, Bayern 3 und Bayern 4 sind die Ca-, Mg- und Sr-Werte sehr niedrig und liegen so eng beieinander, dass sie sich graphisch kaum differenzieren lassen. Besser wird es bei Betrachtung der chemischen Daten aus den Scaling-Proben (*Abb.17 & Abb.18*). Hier wurden ebenfalls Ca gegen Mg und Sr gegen Mg grafisch aufgetragen, sowie das Sr/Ca- und das Mg/Ca-Verhältnis gebildet und gegeneinander geplottet (*Abb.18*). Es zeigt sich, dass je nach Mineral Ionen bevorzugt als isomorpher Ersatz in das Kristallsystem aufgenommen werden. Ein hohes Sr/Ca-Verhältnis lässt auf Aragonit schließen, ein hohes Mg/Ca-Verhältnis lässt auf Mg-Calcit schließen. Sowohl in *Abb.17* als auch in *Abb.18* wurden die chemischen Daten mit der Mineralogie verglichen. Dabei stellt sich heraus, dass sich die Proben durch ihren unterschiedlichen Mg-Gehalt mineralogisch abgrenzen lassen. Die Aragonit Proben aus ST1, die Calcit-Probe aus ST2 und die Mg-Calcit-Proben aus BA1 und BA2 sind dadurch grafisch gut separiert.

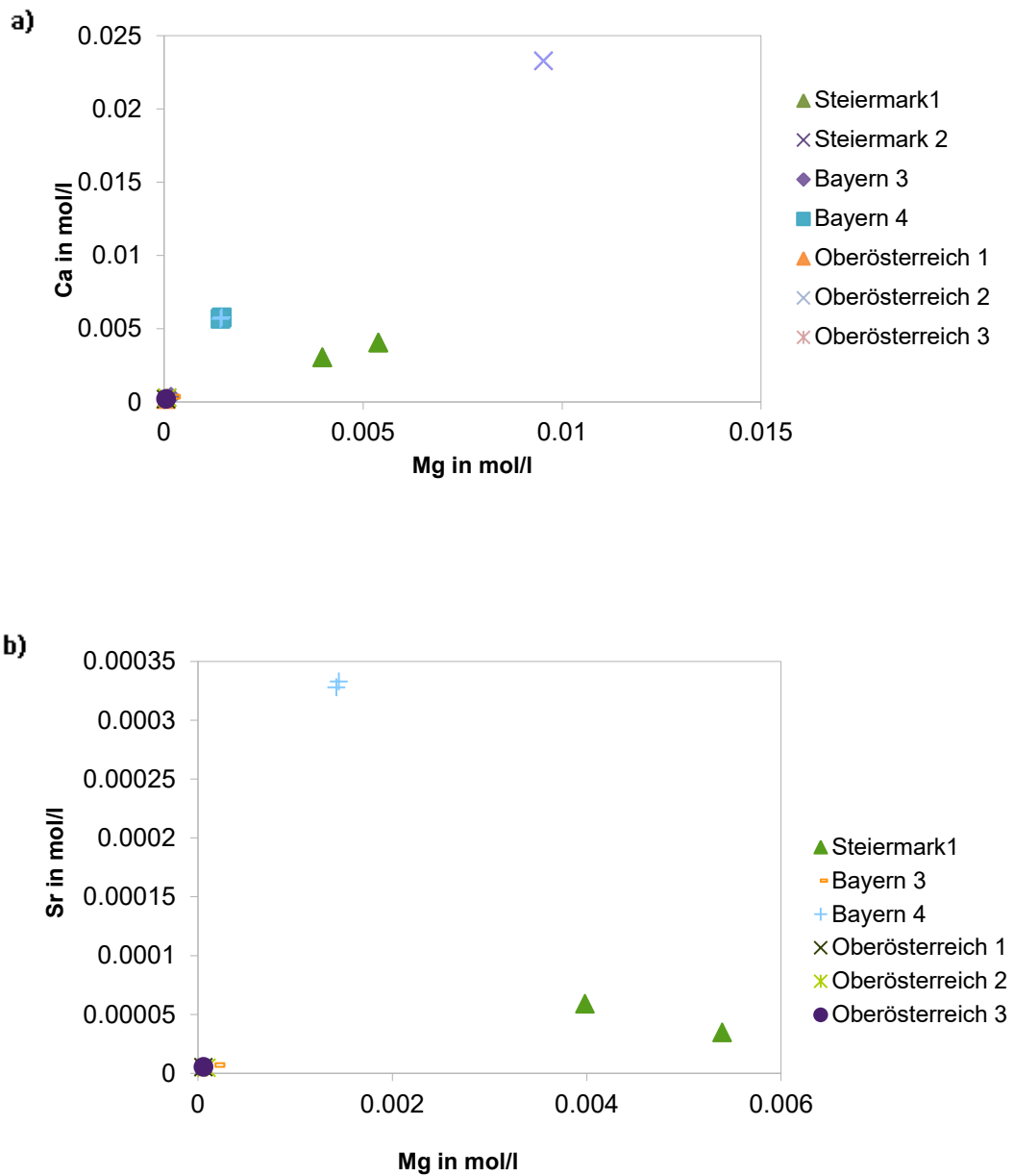


Abb.16: Ca/Mg (a) und Sr/Mg (b) in den Lösungen mehrerer Anlagen. Mit wenigen Ausnahmen sind der Ca-, Mg- und Sr-Gehalt in den Lösungen sehr gering. Messwerte siehe *Tab.1*.

In *Abb.17* sind die Verhältnisse von Ca zu Mg und Sr zu Mg der Festkörperproben dargestellt. Anhand der Ca/Mg- und Sr/Mg-Verteilung ist es möglich die Bereiche zu isolieren, in denen bevorzugt Aragonit, Calcit und Mg-Calcit gebildet wird.

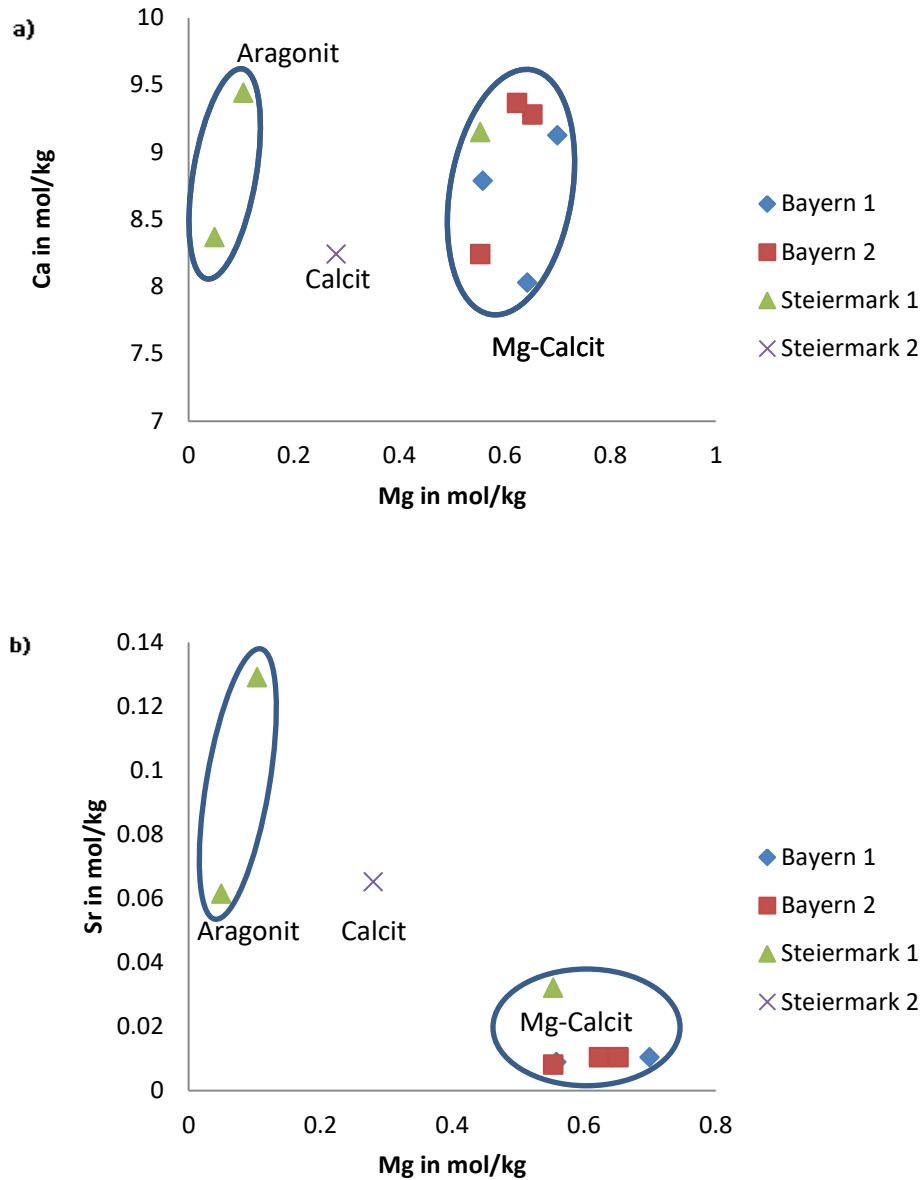


Abb.17: Die Gehalte an Ca (a) und Sr (b), in den Scalingsaus den Anlagen BA1, BA2 und ST1, ST2, aufgetragen gegen ihren Mg-Gehalt. Messwerte siehe *Anh.8.5*.

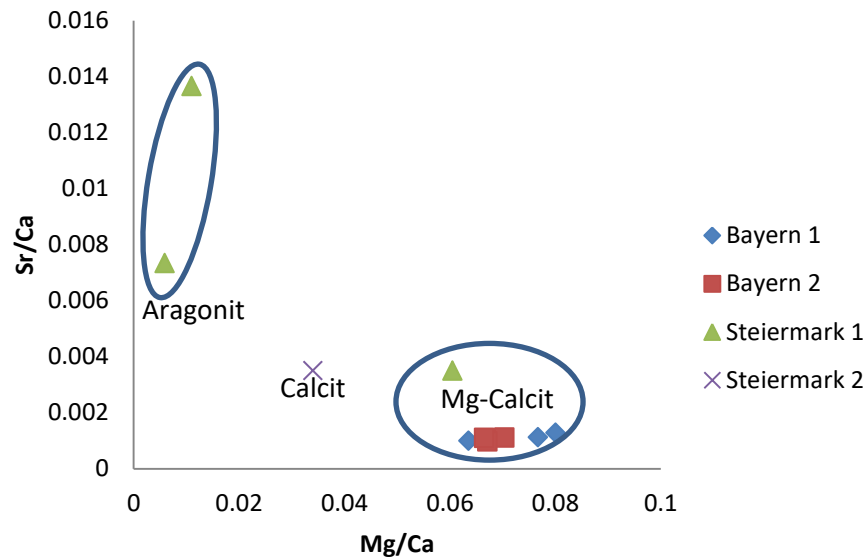


Abb.18: Gegenüberstellung der Elementverhältnisse Sr/Ca und Mg/Ca, wie sie in den Scaling der Anlagen BA1, BA2, ST1 und ST2 vorkommen. Messwerte siehe *Anh.8.5*.

Auffällig ist der geringe Einbau von Sr in Mg-Calcit in *Abb.17b*. Mg^{2+} mit einem Ionenradius von $0,72 \text{ \AA}$ und substituiert auf Grund dieser Größe Ca^{2+} besser im trigonalen Calcit-Kristallgitter, als Sr^{2+} , das mit seinem Ionenradius von $1,16 \text{ \AA}$ zu groß ist. Für Sr^{2+} ist in der Aragonit-Struktur mehr Platz (*Menadakis et al. 2009*). Der Pauschaleffekt ist daran zu erkennen, dass die Sr-Gehalte mit zunehmendem Mg-Gehalt abnehmen. Vergleichen lassen sich die Lösungsdaten mit den Festkörperdaten nur bei der Anlage Steiermark 1 (*Abb.16-18*). Dabei ist feststellbar, dass sowohl in der Lösung von ST1 als auch in der Feststoffprobe ein höherer Sr- und Ca-Gehalt vorkommen.

6.2 Korrosions- und Kristallisationsprozesse am Beispiel der Anlagen BA1 und BA2

Im Fall der Anlagen BA1 und BA2 gehen Korrosions- und Kristallisationsvorgänge Hand in Hand. An den Rohrwänden kommt es zu einer sogenannte "wallcrystallization" von Calcit (*Bramson et al. 1995*). Die Fällung von Calcit ist das Produkt der Übersättigung von Calcit in der Lösung. Dadurch bilden sich erste kleine Kristalle an der Verrohrung. Wie anhand von *Abb.8* zu sehen ist, sind die ersten Kristalle sehr klein und werden von einer Schwermineralschicht aus Fe-S-haltigen Mineralen überlagert, wie auch in *Henley 1983* und *Regensburg et al. 2015* beobachtet werden konnte.

Diese Fe-S-Mineraie sind ein Produkt der H₂S Korrosion des Rohrstahts (*Birner 2013, Boch et al. 2017*). Auf diesem Schwermineralsubstrat beginnt das kollumnare kompetitive Wachstum der Calcitkristalle. Auch Partikel in der Suspension, wie die FeS-Mineraie erreichen die Fließoberfläche und werden durch kohesive Kräfte, wie den Van-der-Waals-Kräften gebunden (*Bramson et al. 1995*). Die Stahlkorrosion kann in tieferen Rohrabschnitten stattfinden und durch die Rohrspülung, etwa bei einem Neustart nach Wartungsarbeit, in der Suspension als detritische Partikel mittransportiert werden. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass auch Schwermineraie bereits aus den Tiefensedimenten mittransportiert werden (*Boch et al. 2017*). Die Akkumulationsrate und Morphologie des Scalings, ist abhängig von den physikochemischen Kräften, die auf die Kristalle wirken und den frisch gebildeten Ablagerungen und den hydrodynamischen Scherkräften, welche dem Bildungsprozess entgegenwirken (*Bramson et al. 1995*). Wenn wie im Fall der Anlagen BA1 und BA2 dadurch eine raue poröse Oberfläche entsteht (*Abb. 8 & Abb. 19*), erhöht sich in der Verrohrung der Fließwiderstand. Das kann wiederum zu einem lokalen turbulenten Fließen führen. So können lokale Übersättigungen durch z.B. CO₂ Entgasungseffekte entstehen, die die Ausfällung des Calcits bewirken. Diese lokalen Übersättigungen, können das Scaling-Wachstum fördern, wenn die Lösung nahe der Sättigungsgrenze liegt (*Boch et al. 2017*). Es gibt zwar keine direkte funktionelle Beziehung zwischen Wasservolumen und gefällttem Scaling, doch bei rascher Scaling-Bildung werden oft vermehrt Komponenten, wie Mg, Fe, Ba und Sr aus der Lösung im Präzipitat gebunden (*Patzáy et al. 2003*). Hochreine CaCO₃-Scalings mit einem geringen Prozentsatz an mitgebundenen Verunreinigungen gelten als besonders gut anhaftend. Die Adhäsionskraft sinkt systematisch mit dem Anstieg von Nicht-CaCO₃-Spezies im Scaling. So verringert sich auch die Adhäsionskraft eines Karbonat-Scalings wenn Verunreinigungen wie Eisenoxide die CaCO₃-Struktur kontaminieren (*Bramson et al. 1995*). Korrosionsprodukte bilden zwar ein gutes Substrat für die Kristallisation von Scalings, reagieren aber empfindlich auf mechanische Beanspruchung (*Boch et al. 2017*). Das kann dazu führen, dass durch den Strömungsprozess, dem lokalen turbulenten Fließen und dem Einschlag von Partikeln aus der Suspension, Schuppen (Flakes) von der Rohrwand abbrechen (Flake off) können. Diese Schuppen können wiederum durch Impakt auf den Wand-Scalings weitere Schuppen lösen. Das Resultat sind die Scaling-Formen, die sich letztendlich an den Wärmetauschern durch die Akkumulation dieser Scherben bilden (*Boch et al. 2017*). Der hier

beschriebene Prozess der auch allgemein für Scaling-Bildung gilt, lässt sich auch mit Hilfe der REM-Aufnahmen (*Abb.14*) nachvollziehen. Im Bereich der Pumpe entstehen die ersten kleinen Calcitkristalle. Zu erkennen ist auch die Verwachsung mit detritischen Anteilen. Der detritische Anteil verwächst mit den Calcitkristallen und bildet eine Art Matrix. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei bereits um FeS-Minerale aus Korrosionsprozessen handelt. Gestützt wird dies dadurch, dass in diesem Bereich der höchste Fe-Gehalt gemessen wurde (*Abb.12 & Abb.13*). Die Oberflächen-Morphologie, die viele kleine Calcitkristalle auf engem Raum zeigt, lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um spontane rasche Kristallisation handelt. Verglichen mit den Dünnschliffen (*Abb.8*) hat das Material eine Ähnlichkeit mit der feinkörnigen Schicht, die die erste Lage an Calciten unterhalb der Schwermineralamination bildeten. Im Rohrbereich auf Höhe der Geländeoberkante bilden sich die größten und vollkommensten Kristalle im Scaling. Der Mg^{2+} -Gehalt im Calcit ist hier am höchsten, da die Temperatur der Lösung noch hoch ist und es in dem Bereich zu einer Druckabnahme kommt. Die niedrige Porosität des Calcit-Scalings lässt die Annahme zu, dass die Geschwindigkeit der Kristallbildung abnimmt und der Kristall einen idealeren Habitus bildet. Dem entgegen steht, dass sich bei langsamerer Abscheidung weniger Mg im Calcit erwarten lässt. Möglicherweise stehen in der Lösung viele Mg-Ionen zur Verfügung und es herrschen optimale Druck und Temperaturbedingungen, bei denen sich Mg^{2+} in das Calcit-Gitter einbaut. Ohne Daten der Lösung, sind weitere Schlüsse Spekulation. Die Porosität ist jedenfalls direkt abhängig von der Abscheidungsrate und Geschwindigkeit des Kristallwachstums. Rasche Kristallneubildung erhöht die Gesamtporosität, dabei werden auch vermehrt Verunreinigungen wie Mg, Fe, Ba und Sr in den Kristall eingebaut (*Pátzay et al. 2003, Boch et al. 2016*). Am Wärmetauscher verändert sich das Kristallbild (*Abb.19*). Hier haben wir wieder kleinere Kristalle im Bereich von 100-200 μm mit hoher Porosität und wieder reduziertem Mg-Gehalt. Anhand der Annahme, dass es sich bei den Scalings am Wärmetauscher um abgeplatzte Scalings aus tieferen Regionen handelt, die sich hier akkumulieren und der Betrachtung der Körner bei 2000-facher Vergrößerung, ist es möglich, dass es sich um eine Wiederauflösungserscheinungen im Calcit handelt. Das Lösungsphänomen, könnte durch die Temperaturabnahme der Lösung am Wärmetauscher und der damit einhergehenden besseren Löslichkeit von Mg-Calcit zusammenhängen (*Katz 1973, Oomori et al. 1987, Loste et al 2003, Böttcher & Dietzel 2010*).

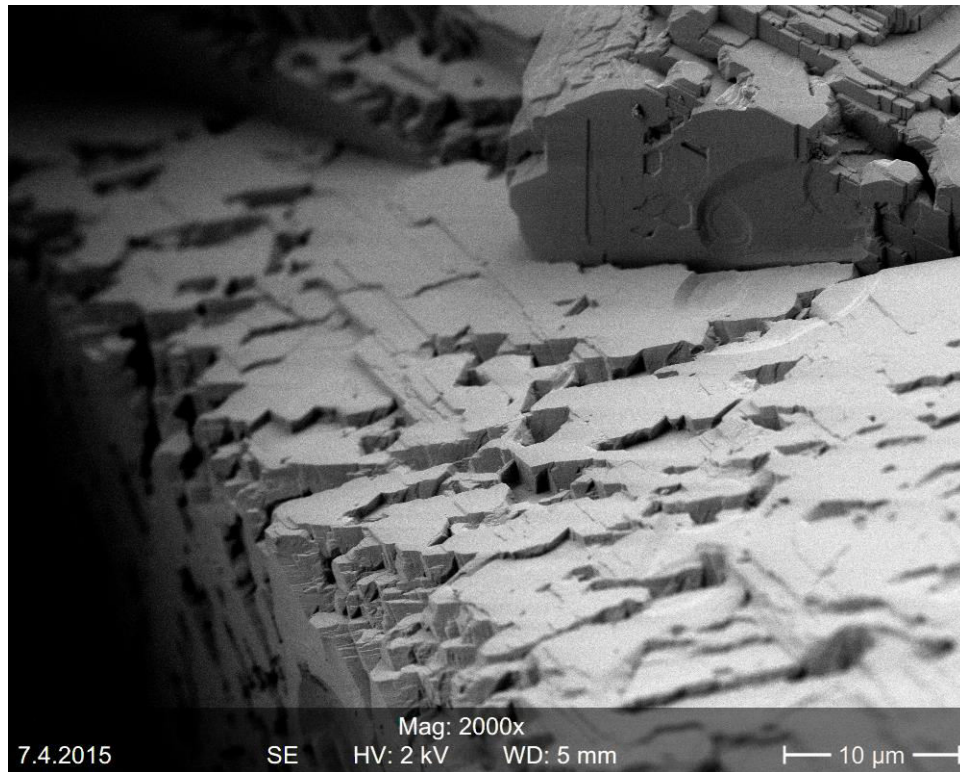


Abb.19: REM-Aufnahme eines Calcit-Korns im Bereich des Wärmetauschers bei 2000-facher Vergrößerung.

6.3 Vergleich geothermaler Forschungsergebnisse der bayerischen und oberösterreichischen Molassezone und des steirischen- bzw. Pannonischen Beckens

Das Molassebecken in Süddeutschland liegt nördlich der Kalkalpen und wurde im Tertiär als asymmetrisches Vorlandbecken während der Hebung der Alpen gebildet. (Hofmann et al. 2014, Schnellschmidt et al. 2010). Das Becken wird im Norden von der Fränkischen Alb und der Schwäbischen Alb begrenzt. Östlich bilden der Bayrische Wald bzw. die Böhmisches Masse die Grenze und westlich das Schweizer/Französische Faltenjura. Der Großteil der Fläche des Molassebeckens liegt in Deutschland, zieht sich aber auch bis Österreich, die Schweiz und Frankreich (Wolfgramm et al. 2007). Das süddeutsche Molassebecken besteht hauptsächlich aus dem Tertiär, Oberen Jura (Malm) und Sedimenten der Trias. Für die Nutzung der geothermalen Energie sind acht bekannte Aquifere interessant, wobei der Malm-Karst durch seine guten hydraulischen Eigenschaften am ergiebigsten und verfügbarsten ist. (Wolfgramm et al. 2007, Schnellschmidt et al. 2010). Bei den im NoScale-Projekt untersuchten Wässern im niederbayerischen Becken an der deutsch-österreichischen Grenze wurden ausschließlich Wässer des Na-HCO₃-Cl-Typs angetroffen. Bei den Wässern von Niederbayern bis zum

oberösterreichischen Becken handelt es sich um Ionen-Austauschwässer mit geringen Erdalkali-Verhältnissen (*Birner 2013*). Während *Stober (2014)* Wässer des Oberjura als Ca-HCO₃-Typ mit geringem NaCl-Anteil und Wässer des oberen Muschelkalks als Ca-SO₄-HCO₃-Typ zusammenfasst, jedoch darauf verweist, dass Wässer nicht einheitlich und unter anderem abhängig von der Tiefe sind, unterteilt *Birner (2013)* das niederbayerische Becken in 5 Faziesbereiche (*Tab.3*) denen er charakteristische Wassertypen zuweist.

Faziesbereich	Wassertyp
Nördl. Beckenrand	Ca-(Mg)-HCO ₃
Zentrales Becken	Na-Ca-Mg-HCO ₃
	Na-Ca-HCO ₃ -Cl
Niederbayerisches Becken	Na-HCO ₃ -Cl
Nordöstlicher Beckenrand	Na-Cl-HCO ₃
Südwestlicher Beckenrand	Na-Cl-HCO ₃

Tab.4: Einteilung der Wassertypen je nach Faziesbereich nach *Birner 2013*

Der TDS-Gehalt im Malm-Karst nimmt mit der Tiefe zu, noch stärker ist die Zunahme im oberen Muschelkalk. Vor allem der Na-Cl-Gehalt im Aquifer steigt mit der Tiefe an (*Stober 2014*). Auch wird eine tendenzielle Zunahme der TDS mit abnehmender Durchlässigkeit des Gebirges beobachtet (*Stober et al. 2013*). Korrosion und Scaling-Bildung wird an einigen Anlagen im Malm-Karst beobachtet. Ursachen sind hauptsächlich die korrosiven Eigenschaften von H₂S und die Druck- und Temperatursteuerung des gefördert Thermalwassers (*Birner 2013*). Analysen von *Stober et al. (2013)* ergeben einen H₂S-Gasgehalt von bis zu 59 µmol/l. Die im *Kapitel 6.2* beschriebenen Scaling- und Korrosionsprozesse können auch in anderen Anlagen der bayerischen Molassezone beobachtet werden. Hier kann auch zwischen ca. 1 mm dicken Karbonat-Scalings und Schichten aus feinkörnigen Cu-Fe-Sulfiden wie Chalkosin, Bornit, Chalkopyrit und Pyrit unterschieden werden. Meist kommen die Sulfide an der Pumpe und den Obertagesystemen vor. Es ist ebenfalls eine mehrphasige Ausbildung von Calcitkristallen zu beobachten, die auf

einem opaken Substrat aus Metallsulfiden anwachsen (*Wolfgramm et al. 2011*). Analysen an Scalings von *Stober et al. (2013)* haben eine Zusammensetzung aus 48 Gew.% Calcit/Aragonit, 35 Gew.% Eisensulfide und 15 Gew.% Kupfersulfide ergeben.

Das steirische Becken ist ein Neogen-Becken am östlichen Rand der Alpen und ein Unterbecken des Pannonischen Beckens. Getrennt vom Pannonischen Becken wird es durch die Südburgenländische Schwelle (*Ebner & Sachsenhofer 1995, Schreilechner & Sachsenhofer 2007*). Im Fürstenfelder Bereich entwickelten sich während des Miocens Schildvulkane. Während des Plio-Pleistocän kam es zu einer zweiten magmatischen Phase. Es bildeten sich Tuffschlote wie auch lokal basaltische Lavaströme (*Ebner & Sachsenhofer 1995*). Durch die vulkanischmagmatische Vergangenheit wird die Grundwasserchemie im steirischen Becken durch post-vulkanisches CO₂ beeinflusst. Nur in Bereichen, wo diese Beeinflussung nicht statt findet, sind Wässer mit den Grundwässern des oberösterreichischen Malm-Karsts vergleichbar (*Goldbrunner 2000*). Thermalwasser im steirischen Becken, welches Temperaturen zwischen 33°C und 110°C erreicht, wird hauptsächlich für balneologische Zwecke genutzt. Im steirischen Becken sind ca. doppelt so viele (Geo-)Thermalanlagen anzutreffen, wie im oberösterreichischen Molassebecken (*Goldbrunner 2010*). In den Schichten der oberen Kreide ist Thermalwasser mit einer Mineralisation von 2,2 g/l, das dem Na-HCO₃-Cl-Typ zugeordnet werden kann, zu finden. Hingegen herrscht in Tertiär-Formationen eine Mineralisation von 15-17 g/l vor und es sind Wässer des Na-Cl-Typs anzutreffen (*Goldbrunner 2000*). Die beprobten Quellen ST1 (Na-HCO₃-Cl-Typ) und ST2 (Na-Cl-Typ) bestehen aus ebendiesen zu erwartenden Wassertypen. Es gibt jedoch auch Ausnahmen wie zum Beispiel in Bad Tatzmannsdorf, wo ein Na-Ca-Mg-HCO₃-Typ im Thermalwasser dominiert (*Goldbrunner 2010*).

Auf Grund von chemischen Einflüssen kann sich ein Wassertyp über längere Zeiträume verändern. So konnte in Bad Blumau während der Produktionszeit 1997-2000 beobachtet werden, dass sich das Na-Cl-HCO₃-Typ Wasser zu einem Na-HCO₃-Typ Wasser veränderte. Ursachen dafür können Einflüsse der Säurestimulation oder auch Einflüsse von Mischwässern unterschiedlicher Quellen sein (*Alt-Epping et al. 2013*). Scaling-Bildung ist häufig bei der Absenkung des Gasdrucks in Reservoirs des steirischen Beckens zu beobachten (*Goldbrunner 2010*). Bekannt sind Scalings in der Region aus Calcit mit geringen Anteilen von

Dolomit/Magnesit und Strontianit (*Alt-Epping et al. 2013*). Mit den Ergebnissen der Untersuchungen der Scalings St1 und St2, bei denen Aragonit und Mg-Calcit identifiziert wurden, sollten im Steirischen Becken hauptsächlich Karbonat-Scalings erwartet werden.

In Slowenien bietet sich zum Vergleich des Steirischen Beckens das Neogene Mura-Zala Sedimentbecken an, welches auch ein Subbecken des Pannonischen Beckens ist und im Nordosten Sloweniens liegt. Wässer in diesem Gebiet gehören größten Teils zum Na-HCO₃-Cl-Typ wobei der Chlorid-Anteil bzw. die Variation in der Wasserchemie des Mura-Aquifers lokal schwankt. Bei Wassertemperaturen zwischen 50°C und 60°C kommen TDS-Gehalte von 800-1260 mg/l vor (*Rman et al. 2015*).

Im ungarischen Teil des Pannonischen Beckens wird Geothermie ebenfalls sehr intensiv genutzt. Meist für Wellness, aber in letzter Zeit vermehrt für die Wärmeversorgung (*Toth et al 2015*). Einige geothermale Reservoirs werden durch Ländergrenzen geteilt. Das kann zur Beeinflussung der Aquifere und zur Beanspruchung in anderen Ländern führen, wie die dortige Absenkung des Grundwasserspiegels, sinkende Temperaturen und/oder Fördermenge des Thermalwassers. Es kann auch zu Veränderungen der Wasserchemie (z. B. Verwendung von Inhibitoren) oder im Fließverhalten kommen (*Rotár-Szalkai et al. 2017*). In Ungarn sind im Pannonischen Becken zwei Nutzungshorizonte für Geothermie von Interesse. Karbonate (Kalk/Dolomit) der Trias mit hoher sekundärer Porosität sowie Klüften und Verkarstung, liefern ca. 20 % der ungarischen geothermalen Produktion. 80 % der Produktion stammen aus Sanden und Schiefen des späten Miozän (Ober Pannonische- und Pontische Schichten) (*Horváth et al. 2015, Toth et al. 2015, Boch et al. 2016*). Die pontischen Schichten des Pliozäns führen ein Na-HCO₃-Typ-Wasser, die Pannonischen Sedimente sind durch ihr Na-Cl-HCO₃-Typ-Wasser charakterisierbar (*Varsányi et al. 1997*). Die Anreicherung von Chloriden ergibt sich durch die Mischung mit Brackwasser aus tieferen Schichten der Miozän-Abfolgen. Durch Kationenaustausch und die Mischung entstehen aus Na-HCO₃-Typ-Wässern Na-Cl-HCO₃-Typ-Wässer. Regional kommen auch Ca-Na-HCO₃-Cl-SO₃-Typ-Wässer vor. (*Varsányi et al 1997, Boch et al. 2016, Rotár-Szalkai et al. 2017*). In den Pontischen Schichten, dem Pliozän und Pleistozän sind organische Stoffe so wie Huminstoffe anzufinden. Oft kommen Thermalwässer im Pannonischen Becken von Ungarn mit Kohlenwasserstoffen und Methangas angereichert vor (*Varsányi et al. 2002, Toth et al. 2015*). An der ungarisch-österreichischen Grenze, nördlich des Mura-Zala Beckens enthalten die Wässer des Miozänen

Reservoirs Na-Cl-Typ und Na-Cl-HCO₃-Typ-Wässer mit hohem SO₄ Anteil. Der TDS-Gehalt liegt zwischen 8.300 mg/l bei 50°C-100°C. In Ungarn nahe der slowenisch-kroatischen Grenze liegt der TDS-Gehalt bei gleichem Wassertypus bei 16.700 mg/l und Temperaturen >100°C (*Rotár-Szalkai et al. 2017*). Scaling im ungarischen Pannonischen Becken ist in einigen

Thermalanlagen ein Problem. Häufig bestehen Scalings aus CaCO_3 (Mg- Calcit, selten Aragonit) in geringerem Ausmaß aus Carbonaten (z.B. Calcit), Sulfaten (z.B. Baryt) oder Silikaten (z.B. amorphe Kieselsäure). Scalings sind oft mit braunen Krusten aus Goethit überzogen, die z. B. durch Stahlkorrosion oder auch mikrobielle Aktivität und Transformation aus Eisensulfiden entstehen. Auch kommen grau-schwarze Scalings vor, die eine Reihe von Sulfiden wie FeS , CuFeS_2 , CuS , NiS beinhalten können, die sich zumeist wiederum über H_2S -Korrosion entwickeln. Dunkel gefärbte Scalings beinhalten oft Kohlenwasserstoffe und weisen manchmal auch mikrobielle Aktivität auf. Haben dunkle Scalings einen hohen TOC-Gehalt, sind sie oft mit Öl-Reservoirs in Verbindung zu bringen (*Boch et al. 2016*).

6.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die meisten der hier dokumentierten Thermalwässer in Bayern, Österreich, Ungarn und Slowenien sind an Schichtfolgen des Devons, der Trias, dem oberen Jura und Sedimente des Neogenbeckens gebunden. Fast alle beprobten Thermalwässer weisen dominante Na-, Cl- und HCO_3 -Gehalte auf. Der verhältnismäßig geringe Anteil an gelösten Ca- und Mg-Ionen ist teils auch auf die Bildung von Karbonat-Abscheidungen (Scalings) zurückzuführen. Durch diese Präzipitation werden eben jene Kationen durch die Bildung von Aragonit, Calcit oder Magnesiumcalcit in den Förderleitungen oder an den Wärmetauschern entzogen. Wobei im Fall der Anlagen Bayern 1 und Bayern 2 bei Magnesiumcalcit eine erhöhte Abrasivität an den Bauteilen durch die härteren und scharfkantigen Kristalle zu erwarten ist. Der wichtigste Faktor für Scaling-Bildung ist im Fall der Karbonatabscheidung der CO_2 -Partialdruck, der maßgeblich die Menge des gefällten Materials steuert. H_2S in der Lösung kann zu Stahlkorrosion führen. Die Fe-Cu-Sulfide, die bei dieser Art von Korrosion entstehen können, bilden gute Bedingungen für ein Aufwachsen von Karbonatmineralen. Aus diesen Gründen wäre es günstig bei zu erwartenden Problemen mit Scalings vor dem Betrieb einer Geothermieanlage, die Konstruktion mit einer geeigneten Druckhaltung zu versehen und in Erwartung von H_2S -Korrosion entsprechenden Spezialstahl zu verwenden. Da lokale Geo- und Hydrogeologische Begebenheiten einzigartig sind, wäre als erster Schritt vor der Bauplanung einer Geothermieanlage eine ausgiebige hydrogeochemische Prospektion zu empfehlen. Über die chemischen Daten kann zu erwartende Scaling-Bildung prognostiziert werden und geeignete Parameter für die Druckhaltung und die Verwendung des Verrohrungsmaterials können gefunden werden.

Entlang von Förderrohren (von der Pumpe über den Bereich der GOK bis zu den Wärmetauschern) kann es zu unterschiedlichen Spurenelement-Gehalten (wie z.B. Mg oder Fe) in Scalings kommen. Das liegt unter anderem an Veränderungen des CO_2 -Partialdruck (Entgasung von CO_2) und den Temperaturverhältnissen in unterschiedlichen Rohrabschnitten entlang des Förderweges. Daher können zu einem besseren Verständnis des Scaling-Prozesses Untersuchungen an Scalings entlang von Förderleitungen in geeigneten Intervallen interessant sein. Diese Daten würden Grundlagen für ein Modell der Scaling-Abscheidung in einer Anlage liefern und wären bei Wartungsarbeiten leichter zugänglich als Lösungsproben in regelmäßigen Tiefenabschnitten.

Der Scaling-Prozess kann anhand der Anlagen Bayern 1 und Bayern 2 folgendermaßen beschrieben werden:

- Übersättigung der Lösung an CaCO_3 -Mineralen durch z. B. Entgasung von CO_2
- Bildung erster kleiner Calcitkristalle, die sich an der Verrohrung ablagern bzw. dort aufwachsen.
- Zeitgleich Korrosionsprozesse der Verrohrung durch H_2S
- FeS und andere Metallsulfide bilden sich in der Korrosionsfront und dienen als Kristallisationskeime für Karbonatminerale.
- Es bildet sich ein Substrat aus Schwermineralen und Calcit, welches durch lokale Turbulenzen die Abscheidungsrate an Karbonat fördern kann.
- Strömungseffekte und Impakte von Detritus führen zu einem Flake off (Abbrechen von Scalingscherben).
- Calcit-Scaling-Scherben akkumulieren sich am Wärmetauscher.

7.Literaturverzeichnis

- Alt-Epping, P., Waber, H., Diamond, L., Eichinger, L. (2013). *Reactive transport modeling of the geothermal system at Bad Blumau, Austria: implications of the combined extraction of heat and CO₂*. Geothermics, 45, 18-30
- Appelo, C., Postma, D. (1994). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A.Balkema/Rotterdam/Brookfield
- Bauer, M., Freeden, W., Jacobi, H., Neu, T. (2014). *Handbuch Tiefe Geothermie Prospektion, Exploration, Realisierung, Nutzung*. Springer-Verlag Heidelberg
- Bertram, M., Mackenzie, F., Bishop, F., Bischoff, W. (1991). *Influence of temperature on the stability of magnesian calcite*. American Mineralogist, 76(11-12), 1889-1896
- Berner, R. (1975). *The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 39(4), 489-495
- Birner, J. (2013). *Hydrogeologisches Modell des Malmaquifers im Süddeutschen Molassebecken*. Doctoral dissertation, 5-23, Freie Universität Berlin.
- Boch, R., Szanyi, J., Leis, A., Mindszenty, A., Deák, J., Kluge, T., Hippler, D., Demény, A., Dietzel, M. (2016). *Geothermal Carbonate Scaling: Forensic Studies Applying High-Resolution Geochemical Methods*. European Geothermal Congress
- Boch, R., Leis, A., Haslinger, E., Goldbrunner, J., Mittermayr, F., Fröschl, H., Hippler, D., Dietzel, M. (2017). *Scale-fragment formation impairing geothermal energy production: interacting H₂S corrosion and CaCO₃ crystal growth*. Geothermal Energy, 5(1), 4
- Böttcher, M., Dietzel, M. (2010). *Metal-ion partitioning during low-temperature precipitation and dissolution of anhydrous carbonates and sulphates*. Mineralogical Society, 2010. 139-187
- Bramson, D., Hasson, D., Semiat, R. (1995). *The roles of gas bubbling, wall crystallization and particulate deposition in CaSO₄ scale formation*. Desalination, 100(1), 105-113
- Corsi, R. (1986). *Scaling and corrosion in geothermal equipment: Problems and preventive measures*. Geothermics 15, No 5/6, 839-856
- Ebner, F., Sachsenhofer, R. (1995). *Palaeogeography, subsidence and thermal history of the Neogene Styrian Basin (Pannonian basin system, Austria)*. Tectonophysics, 242(1), 133-150
- Frick, S., Regenspurg, S., Kranz, S., Milsch, H., Saadat, A., Francke, H., Brandt, W., Huenges, E. (2011). *Review Geochemical and Process Engineering Challenges for Geothermal Power Generation*. ChemieIngenieurTechnik 83; 2093-2104
- Goldbrunner, J. (2000). *Hydrogeology of deep groundwaters in Austria*. Mitt. Österr. Geol. Ges., 92(1999), 281-294
- Goldbrunner, J. (2010). *Austria–country update*. In Proceedings World Geothermal Congress
- Goldbrunner, J., Eisner M., Shirbaz, A. (2014). *Projekt NoScale Kurzinformation*. Geoteam unpub.

- Goldsmith, J., Graf D., Heard, H. (1961). *Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates*. American Mineralogist, , 46. Jg., Nr. 3-4, 453-457
- Haslinger, E., Goldbrunner, J., Dietzel, M., Leis, A., Boch, R., Elster, D., Fröschl, H., Gold, M., Hippler, D., Knauss, R., Plank, O., Shirbaz, A., Wyhlidal, S. (2016). *Charakterisierung von thermalen Tiefengrundwässern zur Verhinderung von Ausfällungen und Korrosionen bei Geothermieranlagen - Forschungsprojekt NoScale*. In Tagungsband "Der Geothermiekongress DGK 2016" Essen: Bundesverband Geothermie e.V..
- Hellwege, K. (2013). *Einführung in die Festkörperphysik* (Vol. 34). Springer-Verlag Heidelberg
- Henley, R. (1983). *pH and silica scaling control in geothermal field development*. Geothermics 12, No4, 307-321
- Hofmann, H., Blöcher, G., Börsing, N., Maronde, N., Pastrik, N., Zimmermann, G. (2014). *Potential for enhanced geothermal systems in low permeability limestones—stimulation strategies for the Western Malm karst (Bavaria)*. Geothermics, 51, 351-367
- Horváth, F., Musitz, B., Balázs, A., Végh, A., Uhrin, A., Nádor, A., Koroknai, B., Pap, N., Tóth, T., Wórum, G. (2015). *Evolution of the Pannonian basin and its geothermal resources*. Geothermics, 53, 328-352
- ITG. (2016). InformationsportalTiefeGeothermie: <http://www.tiefengeothermie.de> ; Abrufdatum 27.01.2016
- Kabasci, S., Althaus, W., Weinspach, P. (1996). *Batch-Precipitation of Calcium-Carbonate from Highly Supersaturated Solutions*. Chemical engineering research & design, 74(7), 765-772
- Katz, A. (1973). *The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25–90 C and one atmosphere*. Geochimica et CosmochimicaActa, 37(6), 1563IN31579-15781586
- Kitano, Y. (1962). *A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 35(12), 1980-1985
- Kriegl, C. (2014). *Projekt NoScale Dokumentation*. Geoteam unpub.
- Lippmann, F. (1973). *The Polymorphism Calcite-Aragonite*. Sedimentary Carbonate Minerals, 97-147. Springer Berlin Heidelberg.
- Loste, E., Wilson, R., Seshadri, R., Meldrum, F. C. (2003). *The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies*. Journal of Crystal Growth, 254(1), 206-218
- Lumsden, D. (1979). *Error in X-Ray Diffraction Estimates of Dolomite in Carbonate Rocks--Causes and Cures*: Abstract. AAPG Bulletin, 63(3), 488-488
- Menadakis, M., Maroulis, G., Koutsoukos, P. (2009). *Incorporation of Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ and Zn²⁺ into aragonite and comparison with calcite*. Journal of mathematical chemistry, 46(2), 484
- Merkel, B., Planer-Friedrich, B. (2008). *Grundwasserchemie: praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme*. Springer-Verlag

- Morse, J., Bender, M. (1990). Partition coefficients in calcite: *Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems*. *Chemical Geology*, 82, 265-277
- Morse, J., Mackenzie, F. (1990). *Geochemistry of sedimentary carbonates* (Vol. 48). Elsevier
- Mundhenk, N., Huttenloch, P., Sanjuan, B., Kohl, T., Steger, H., Zorn, R. (2013). *Corrosion and scaling as interrelated phenomena in an operating geothermal power plant*. *Corrosion Science* 70, 17-28
- Oomori, T., Kaneshima, H., Maezato, Y., Kitano, Y. (1987). *Distribution coefficient of Mg²⁺ ions between calcite and solution at 10–50 C*. *Marine Chemistry*, 20(4), 327-336
- Parkhurst, D., Appelo, C. (1999). *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*.
- Parlaktuna, M., Okandan, E. (1989). *The use of chemical inhibitors for prevention of calcium carbonate scaling*. *Geothermics* 18, No. 1/2, 241-248
- Páztay, G., Kármán, F., Póta, G. (2003). *Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary*. *Geothermics*, 32(4), 627-638.
- Pitzer, K., Mayorga, G. (1974). *Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2–2 electrolytes*. *Journal of Solution Chemistry*, 3(7), 539-546
- Plummer, L., Wigley, T., Parkhurst, D. (1978). *The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂*. *American Journal of Science*, 278(2), 179-216
- Regenspurg, S., Feldbusch, E., Byrne, J., Deon, F., Driba, D., Hennings, J., Kappler, A., Naumann, R., Reinsch, T., Schubert, C. (2015). *Mineral precipitation during production of geothermal fluid from a Permian Rotliegend reservoir*. *Geothermics*, 54, 122-135
- Reitner, J., Thiel, V. (Eds.). (2011). *Encyclopedia of geobiology*. 134-135 Dordrecht: Springer
- Rman, N., Lapanje, A., Prestor, J., O'Sullivan, M., Brenčič, M. (2015). *Effects of Regional Production of Thermal Water on Low-Temperature Geothermal Aquifers in North-East Slovenia*. In Proc, World Geothermal Congress, IGA, Melbourne
- Rotár-Szalkai, Á., Nádor, A., Szócs, T., Maros, G., Goetzl, G., Zekiri, F. (2017). *Outline and joint characterization of Transboundary geothermal reservoirs at the western part of the Pannonian basin*. *Geothermics*, 70, 1-16
- Schneider, J. (2010). *Vorab-Bericht Ergebnisse der hydrochemischen, isotopenhydrogeologischen und gasphysikalischen Untersuchungen wahren des Langzeitpumpversuchs an der geothermischen Forderbohrung Bayern 2*. Hydroisotop unpub.
- Schnellschmidt, R., Sanner, B., Pester, S., Schulz, R. (2010). *Geothermal energy use in Germany*. In Proceedings World geothermal congress 152,19
- Schreilechner, M., Sachsenhofer, R. (2007). *High resolution sequence stratigraphy in the eastern Styrian basin (Miocene, Austria)*. *Austrian Journal of Earth Sciences*, 100
- Sheikholeslami, R., Ong, H. (2003). *Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M*. *Desalination*, 157(1), 217-234
- Shirbaz, A. (2015). *NoScale Dokumentation Bayern Stand 03.06.2015*. Geoteam unpub.

Stober, I., Bucher, K. (2012): *Geothermie*. 2. Auflage; Springer-Verlag Heidelberg

Stober, I., Wolfgramm, M., Birner, J. (2013). *Hydrochemie der Tiefenwässer in Deutschland*. Z. geol. Wiss., Berlin, 41(42), 5-6

Stober, I. (2014). *Hydrochemical properties of deep carbonate aquifers in the SW German Molasse basin*. Geothermal Energy, 2(1), 13.

Thomas, D., Gudmundsson, J. (1989). *Advances in the study of solids deposition in geothermal systems*. Geothermics, 18, No. 1/2, 5-15

Toth, A., Kerekgyarto, T., Toth, G., Szita, G., Tolmacs, D., Fenerty, D. (2015). *Examination of a geothermal system from a porous geothermal reservoir in the Pannonian Basin in Hungary*. PROCEEDINGS Fortieth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering–Stanford University, Stanford, California

Varsányi, I., Matray, J., Kovács, L. (1997). *Geochemistry of formation waters in the Pannonian Basin (southeast Hungary)*. Chemical geology, 140(1), 89-106

Varsányi, I., Kovács, L., Kárpáti, Z., Matray, J. (2002). *Carbon forms in formation waters from the Pannonian Basin, Hungary*. Chemical Geology, 189(3), 165-182

Wisotzky, F. (2011). *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung, Grundlagen, Anwendung und Problemlösung*. Springer-Verlag Heidelberg

Wolfgramm, M., Bartels, J., Hoffmann, F., Kittl, G., Lenz, G., Seibt, P., Schulz, R., Thomas, R., Unger, H. (2007): *Unterhaching geothermal well doublet: structural and hydrodynamic reservoir characteristics; Bavaria (Germany)*. Proceedings European Geothermal Congress 2007

Wolfgramm, M., Thorwart, K., Rauppach, K., Brandes, J. (2011). *Zusammensetzung, Herkunft und Genese geothermaler Tiefengrundwässer im Norddeutschen Becken (NDB) und deren Relevanz für die geothermische Nutzung*. Z geolWiss, 339 (3-4), 173-193

8. Anhang

8.1 Lithologisches Profil der Anlage Steiermark 1

Quelle 1

Von Hangend ins Liegende werden folgende Lithologien mit unterschiedlichen Mächtigkeiten durchstoßen:

<i>-Schluffe, Tone und Kiese des Quartär</i>	<i>12,4 m</i>
<i>-Tone und Mergel des Obersarmat</i>	<i>95,1 m</i>
<i>-Trachyandesitische Vulkanit des Baden/Karpat</i>	<i>934,5 m</i>

Der genutzte Gebirgsabschnitt befindet sich im trachyandesitischen Vulkanitkörper in einer Teufe zwischen 190,6 - 430 m.

Quelle 2

Von Hangend ins Liegende werden folgende Lithologien mit ihrer jeweiligen Mächtigkeit durchstoßen:

<i>-Sedimente des Quartär (Holozän)</i>	<i>13 m</i>
<i>-Sedimente des Obersarmat</i>	<i>104 m</i>
<i>-Trachyandesitische Vulkanit des Baden/Karpat.</i>	<i>1.386 m</i>

Kriegl (2014)

8.2 Lithologisches Profil der Anlage Steiermark 2

Vom Liegend ins Hangend mit jeweiliger Mächtigkeit an der Bohrstelle GT2:

<i>-Quartär-Holozän</i>	<i>12,0 m</i>
<i>-Unterpannonium Zone B</i>	<i>163,0 m</i>
<i>-Sarmatium</i>	<i>986,5 m</i>
<i>-Badenium</i>	<i>1.202,7 m</i>
<i>-Karpatium-Konglomeratgruppe</i>	<i>379,0 m</i>
<i>-Devon-Grazer Paläozoikum</i>	<i>556,8 m</i>

Das lithologische Profil der Bohrung GT1 vom Liegend ins Hangend mit jeweiliger Mächtigkeit:

<i>-Quartär-Holozän</i>	<i>8,0 m</i>
<i>-Unterpannonium Zone B</i>	<i>160,0 m</i>
<i>-Sarmatium</i>	<i>957,0 m</i>
<i>-Badenium</i>	<i>1.226,0 m</i>
<i>-Karpatium-Konglomeratgruppe</i>	<i>523,5 m</i>
<i>-Devon-Grazer Paläozoikum</i>	<i>404,0 m</i>

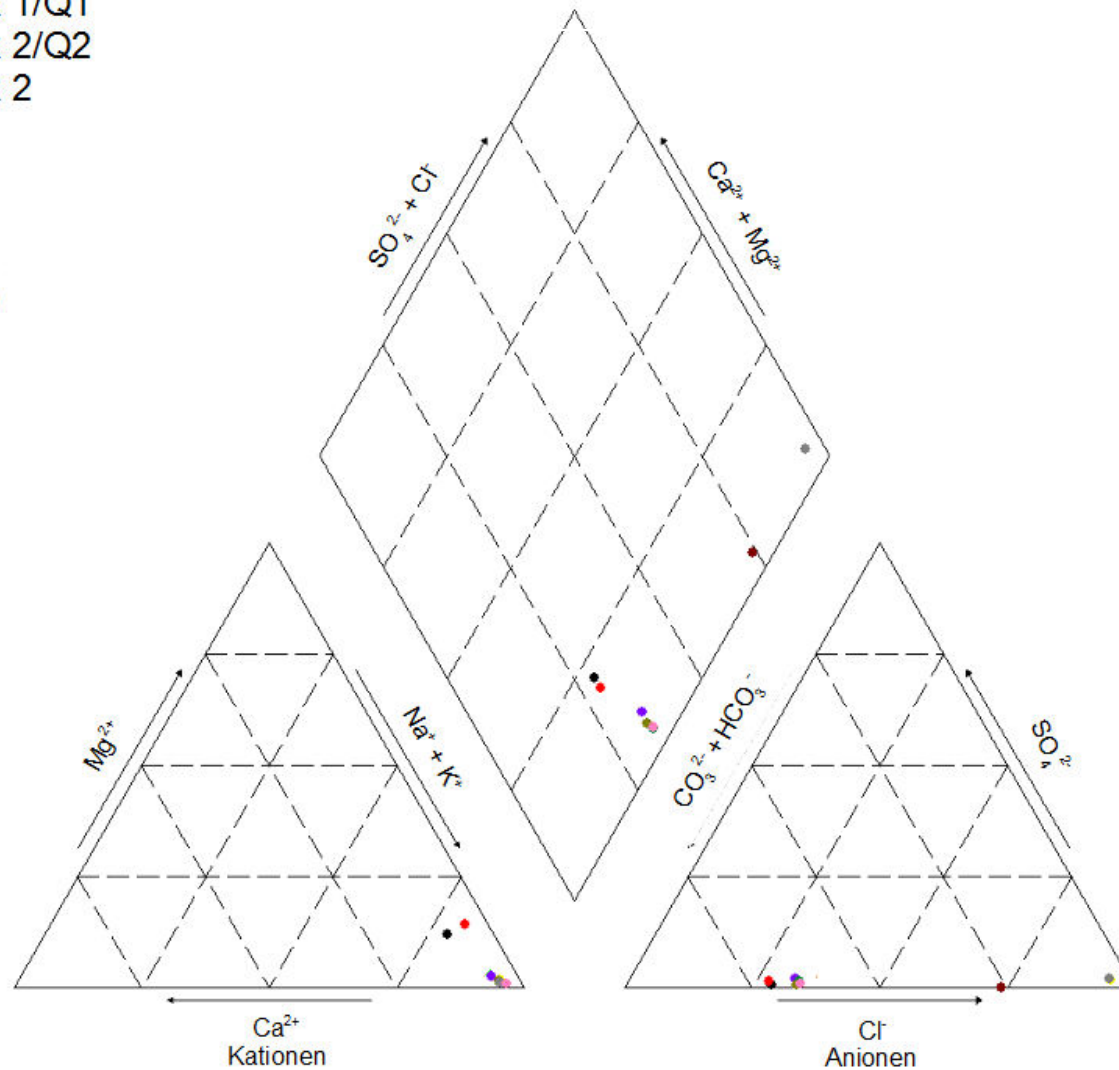
Das lithologische Profil der Ablenkungsbohrung GT1a vom Liegend ins Hangend:

<i>-Karpatium-Konglomeratgruppe</i>	<i>345,6 m</i>
<i>-Devon-Grazer Paläozoikum</i>	<i>149,8 m</i>

Goldbrunner et al. (2014)

8.3 Hydrochemie zusammengefasst im Piperplot nach Tab.1

- Steiermark 1/Q1
- Steiermark 2/Q2
- Steiermark 2
- Bayern 3
- Bayern 4
- Oberoe 1
- Oberoe 2a
- Oberoe 2b
- Oberoe 3



8.4 Gaszusammensetzung der Anlage Steiermark 1

Die Thermalwässer enthalten folgende Begleitgase:

Quelle 1:

91,0 Vol.% Kohlenstoffdioxid

8,5 Vol.% Stickstoff

< 0,5 Vol.% Restgase wie Kohlenwasserstoff

Quelle 2:

95,80 Vol.% Kohlenstoffdioxid

2,77 Vol.% Methan

1,26 Vol.% Stickstoff

0,17 Vol.% Restgase wie Sauerstoff, Wasserstoff und Argon

Kriegl (2014)

8.5 Scaling-Chemie aus RFA-Daten

Steiermark

Gew.%	St1_Scaling	St1_Schlamm	St2_Scaling
CO ₂	44,16	44,05	40,82
Na ₂ O	0,13	0,11	0,41
MgO	0,2	2,23	1,13
Al ₂ O ₃	b.d.l.	0,17	0,17
SiO ₂	0,27	0,2	0,18
P ₂ O ₅	0,1	0,13	0,04
SO ₃	0,03	0,17	3,66
CaO	53,58	51,29	46,2
MnO	b.d.l.	b.d.l.	0,07
Fe ₂ O ₃	0,43	1,19	6,74
Zn	b.d.l.	0,02	0,01
Sr	0,98	0,44	0,57
Ba	0,14	b.d.l.	b.d.l.

I

Bayern

Gew. %	Bayern 1			Bayern 2		
	GOK	Tief	WT	GOK	Tief	WT
CO ₂	43,12	43,26	43,74	43,43	45,88	43,97
MgO	2,82	2,25	2,59	2,63	2,23	2,51
Al ₂ O ₃	0,15	0,2	b.d.l.	b.d.l.	0,47	b.d.l.
SiO ₂	0,11	0,13	0,06	0,08	0,56	0,04
P ₂ O ₅	0,01	0,01	b.d.l.	b.d.l.	0,01	0,03
SO ₃	1,07	2,4	1,03	b.d.l.	1,84	0,35
CaO	51,16	49,27	51,41	52,03	46,21	52,5
MnO	1,44	0,03	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Fe ₂ O ₃	0,02	2,02	0,92	1,08	2,27	0,48
Ni	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,02	b.d.l.
Cu	0,09	0,3	0,12	b.d.l.	0,18	0,02
Zn	b.d.l.	b.d.l.	0,02	b.d.l.	0,25	b.d.l.
Sr	0,01	0,04	0,09	0,09	0,07	0,09
Zr	b.d.l.	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01

b.d.l. = below detection limit