

ANEMONA

Anlagenmonitoring als Schlüsseltechnologie für den erfolgreichen Betrieb von Geothermiekraftwerken in Deutschland

**Teilprojekt A Entwicklung
und Erprobung von Mess-
sonden u. -systemen sowie
von Analyseverfahren**

Gefördert durch:



**Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie**

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

ANEMONA

Anlagenmonitoring als Schlüsseltechnologie für den erfolgreichen Betrieb von Geothermiekraftwerken in Deutschland

Teilprojekt A Entwicklung
und Erprobung von Mess-
sonden u. -systemen sowie
von Analyseverfahren

Öffentlicher Schlussbericht

Sebastian Feige
Rolf Roloff
André Filby
Henrich Meyering
Dagmar Schönwiese
Sven Hagemann
Helge Moog
Susan Britz

September 2018

Anmerkung:

Dieser Bericht ist von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) im Rahmen des FE-Vorhabens 032568A erstellt worden.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

Anmerkung:

Der vorliegende Bericht zum Teilvorhaben A stellt eine Pflichtveröffentlichung des Abschlussberichtes ohne vertrauliche Teile dar.

Die Arbeiten der Arbeitspakete 5, 6 und 8 beinhalteten den Eignungsnachweis von konzipierten Monitoringsystemen und Messsystemen durch Feldmessungen. Die Vorhabenserkenntnisse werden in vorliegendem Bericht in Form von Schlussfolgerungen frei verfügbar gemacht. Nicht enthaltene vertrauliche Teile umfassen Messreihen nebst Betriebsparametern sowie Bildmaterial.

Um ein möglichst rasches Eindringen der Vorhabensergebnisse in und Nutzung durch die Community zu ermöglichen, werden weitere Möglichkeiten der Publikation geprüft.

Deskriptoren:

Anlagenmonitoring, Geothermie, Messverfahren, NORM, Radon

Kurzfassung

Als Teilprojekt A des Verbundvorhabens „ANEMONA“ (Anlagenmonitoring als Schlüsseltechnologie für den erfolgreichen Betrieb von Geothermiekraftwerken in Deutschland) hat die GRS gGmbH die Entwicklung und Erprobung von Messsonden und -systemen sowie von Analyseverfahren für eine zuverlässige Erhebung betriebsrelevanter Parameter verfolgt.

Mit den Arbeitspaketen 1 und 2 des Vorhabens wurde angestrebt, Verfahren zu entwickeln, die eine störungsfreie Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Geothermallösungen ermöglichen. Hierfür wurden potentiometrische und spektrophotometrische Messmethoden entwickelt und angewendet. Aus den experimentellen Arbeiten im Labor konnten für spezielle Randbedingungen verschiedene Transformationsfunktionen abgeleitet werden, welches dem Anwender erlauben, aus den ermittelten Rohmessdaten eine sinnvolle, auf die Stoffmenge bezogene Größe $pH (= -\log H^+)$ abzuleiten. Die entwickelten Messverfahren hinsichtlich der pH-Wertbestimmung wurden vor Ort an Original-Thermalwasser der Geothermieanlagen erprobt. Im Vorhaben wurden darüber hinaus geochemische Modellrechnungen durchgeführt, die eine Ausgasung von CO_2 und die Ausfällung von Mineralphasen aus einer geothermalen Lösung mit Herkunft aus einer Tiefe von etwa 2,5 km betrachten.

Mit den Arbeitspaketen 3 bis 5 verfolgte die GRS gGmbH das Ziel, die messtechnischen Grundlagen für ein Monitoring des natürlichen radioaktiven Edelgases Rn-222 im Thermalwasser zu schaffen. Für eine prototypische Messstation war durch Einsatz in einer Geothermieanlage die Eignung und die Funktionstüchtigkeit nachzuweisen sowie der Wissenszugewinn durch die Messungen des natürlichen Isotopentracers aufzuzeigen. Die Voraussetzungen für ein Radon-Monitoring der Lösungen und Gasphasen des Thermalwassers waren bislang nicht vorhanden und wurden daher entwickelt.

Inwändige mineralische Ablagerungen in Anlagen der Tiefen Geothermie standen im Focus der Arbeitspakete 6, 7 und 8. Für die Beurteilung und Prognose der Scaling-Bildung in geothermalen Anlagen sind ungestörte und zuverlässige Messdaten zur Lösungsschemie von entscheidender Bedeutung. Das vorgeschlagene Projekt hatte daher in den Arbeitspaketen 1 und 2 bereits zum Ziel, die bislang von besonders schwerwiegenden Störeinflüssen betroffenen Schlüsselparameter Azidität und Redoxniveau mit Hilfe neuer Messverfahren und Auswertungsmethoden zuverlässiger bestimmen zu können.

In zahlreichen klassischen (im Sinne von der StrSchV § 97 Anlage XII Teil A) (und auch nicht-klassischen) NORM-Industrien treten im Prozessverlauf inwandige Ablagerungen auf, die erhöhte Gehalte natürlicher Radioisotope aufweisen können. Damit einher gehen kann eine Verminderung der technischen Leistungsfähigkeit und eine Erhöhung von Gefahrenpotentialen (u. a. durch erhöhte Dosisleistungen an Anlagenteilen). Im Arbeitspaket 6 wurden bildgebende Verfahren (sogenannte Gamma-Kameras) auf Eignung für den Nachweis von Kontaminationen in Anlagen der Tiefengeothermie geprüft. Gamma-Kameras kombinieren die Messung von Dosisleistungen mit einer optischen Erfassung möglicher Strahlungsquellen und erbringen im Ergebnis eine zweidimensionale Darstellung des Strahlungsfeldes durch Überlagerung der optischen Bilder mit dem Signal der Strahlungsmessung.

Produktions- und Reinjektionsbohrungen stellen die investintensivsten Anlagenteile eines Geothermiekraftwerkes dar. Anders als bei den oberflächigen Anlagenteilen stellen mineralische Ablagerungen in der Reinjektionsbohrung keine Probleme in Bezug auf Leistungsverlust (verminderter Wärmeübertrag) oder Arbeitsschutz (Strahlenschutz) dar, sondern beinhalten das Risiko, dass eine ungehinderte Abfuhr des Thermalwassers in den Reinjektionshorizont behindert wird. Eine einfache Rücklösung von Ausfällungen im Reinjektionshorizont auf chemischen Weg ist technisch nur mit großem Aufwand zu realisieren ist. Rohrgängigen Detektionssystemen, die auch eine Messung von Brunnenpräzipitationen ermöglichen, kommt vor diesem Hintergrund eine besondere Bedeutung zu. Ziel der Arbeiten des Arbeitspaketes 7 war es, die Neubewertung der üblicherweise erhobenen gAPI-Werte mit einer Berücksichtigung der zu erwartenden Gamma-Energien zu ermöglichen und Fehlinterpretation der Gamma-Ray-Logs bei Untersuchungen inwandig kontaminierter unterirdischer Rohrleitungen von Reinjektionsbohrungen von Geothermieranlagen zu vermeiden. Den Bildungsprozessen von NORM in der Geothermie wurde Rechnung getragen und messtechnische Aspekte des Gammray-Logs herausgearbeitet.

Neben der räumlich aufgelösten Dokumentation des Wachstums von Ablagerungen in Anlagenteilen dient die kontinuierliche Überwachung der Messgröße Umgebungs-Äquivalentdosis $H^*(10)$ (Ortsdosis) der Planung von Strahlenschutzmaßnahmen für die Belegschaft, um die eigentliche Schutzgröße „zulässige jährliche effektive Dosis“ einzuhalten. Sowohl gegenüber den Beschäftigten als auch der Bevölkerung allgemein signalisiert ein kontinuierliches Monitoring die unverzichtbare Absicht, gesetzliche Schutzkriterien einzuhalten. Die Berücksichtigung radiologischer Messwerte in einem

Betriebs-Monitoring erfordert eine einfach interpretierbare und eindeutige Darstellung. Arbeitspaket 8 beinhaltet daher den Aufbau, Betrieb und Eignungsnachweis eines Messnetzes zur kontinuierlichen Erfassung der Ortsdosisleistung an Kontaminations-senken. Abschließend beinhaltet das Vorhaben eine Recherche hinsichtlich Dekontaminationsoptionen für NORM-kontaminierter Anlagenteile. Neben einer Beschreibung qualifizierter Dekontaminationsverfahren sollten weiterhin die Rahmenbedingungen beschrieben werden, die die Entscheidung für oder wider eine bestimmte Dekontaminationsoption beeinflussen. Eine weitere Aufgabe war die Berücksichtigung möglicher Beseitigungs-/Verwertungsoptionen und eine Zusammenstellung von Dienstleistern, die Leistungen im Zusammenhang mit NORM-kontaminierten Anlagenbauteilen anbieten.

Neben Laboruntersuchungen lag ein Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen des Vorhabens auf in-situ-Messungen in Anlagen der Tiefengeothermie. Ziel von Vor-Ort Messungen war die Überprüfung der im Labor erstellten Methode zur Messung der Azidität salinärer Lösung an realen geothermalen Lösungen. Neben der Überprüfung der praktischen Handhabbarkeit des Verfahrens im Feldeinsatz waren zudem die ermittelten Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung, Messsignal und tatsächlichem pH-Wert unter den gegebenen Druck-Temperatur-Bedingungen zu validieren.

Innovationen des Vorhabens wie die prototypischen Installationen zur kontinuierlichen Messung des Edelgases Radon oder zur Aufzeichnung der Dosisleistungen an Anlagenteilen wurden mit hoher Zuverlässigkeit in Anlagen der Tiefengeothermie betrieben. Grundsätzliche Ansätze wie auch technische Merkmale der konzipierten Messstationen wurden detailliert beschrieben. Erfahrungen des Einsatzes wurden kritisch bewertet und Empfehlungen für Verbesserungen formuliert.

Die erhobenen zeitaufgelösten Messdaten wurden mit seitens der Betreiber zur Verfügung gestellten Betriebsdatendaten verknüpft. Für eine Vielzahl verschiedener Anlagen-zustände scheinen die Messgrößen „Radon im Thermalwassergas“ und „Dosisleistung am Anlagenteil“ Indikatoren und möglicherweise zukünftige sinnvolle Bestandteile des Betriebs-Monitorings zu sein. Durch die Berücksichtigung natürlicher Radionuklide als Inhaltsstoffe des geförderten Fluids werden im „Datenträger Thermalwasser“ zusätzliche Informationen verfügbar gemacht. Strahlenschutzaspekte haben die Beschäftigung mit Arbeitsprozessen und in Geothermieanlagen sicherlich besonders befördert. Die Messungen in verschiedenen Geothermiekraftwerken zeigen jedoch auch, dass die messtechnische Erfassung von Veränderungen der Dosisleistung wertvolle Hinweise auf Vorgänge in oberirdischen technischen Komponenten der Anlage wie auch im Reservoir

geben kann und nicht zwangsläufig nur Aspekte des Strahlenschutzes berücksichtigt werden müssen. Natürliche Radioaktivität ist ein integraler Bestandteil unserer Umwelt und tritt in unterschiedlichen Gehalten in allen uns umgebenden Stoffen auf, z. B. in Gesteinen, Böden, Wässern.

Das Auftreten von hochmineralisierten Solen in Geothermiekraftwerken, und damit auch das Auftreten von Ablagerungen mit erhöhten Gehalten natürlicher Radionuklide, beschränkt sich in Deutschland auf wenige Anlagen im Norddeutschen Becken und im Oberrheingraben. Kontinuierliche Messung des Edelgases Radon im geförderten Thermalwasser sind jedoch auch für Anlagen in der Molasse des Voralpenraumes angezeigt, um Informationen über Prozesse und Dynamik des Reservoirs zu erschließen.

Basierend auf dem jetzigen Kenntnisstand ist eine Übertragbarkeit von Vorhabensergebnissen auf weitere, mit vergleichbaren Umständen behaftete Industriezweige zu erwarten: Der Umgang mit hochsalinaren Lösungen in weiteren Industrien wirft sehr ähnliche Fragen auf, sodass eine Veröffentlichung von Erfahrungen im Zusammenhang mit Monitoring von Geothermieanlagen zielführend erscheint. Gleiches gilt für den Einsatz innovativer und kontinuierlicher Messsysteme mit dem Ziel, radioaktive Ablagerungen in oberirdischen Anlagenteilen zu erkennen und zu vermeiden.

Die Arbeiten des beschriebenen Vorhabens und seine Ergebnisse beinhalten eine wissenschaftlich/wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine notwendige nächste Phase, in der die gewonnenen Erfahrungen nutzbringend in den Anlagen angewendet und weiterentwickelt werden. Insbesondere wird empfohlen, die durch den erfolgreichen Eignungsnachweis der Monitoringstationen erhobenen Messreihen im Detail mit Betreibern auszuwerten. Der unerwartet hohe Informationsgehalt der zeitaufgelösten Messungen hat bereits in ersten Diskussionen des Verbundes den Wunsch nach einer umfassenden Interpretation und Nutzung geweckt.

Der verantwortungsbewusste Umgang mit erhöhter natürlicher Radioaktivität in der Tiefergeothermie ist eine Aufgabe, die eine enge Zusammenarbeit von Anlagenbetreibern, Beschäftigten, für den Strahlenschutz zuständigen Behörden, Bergämtern und Sachverständigen erfordert. Die Vermittlung eines behördlich geregelten und gesicherten Umgangs mit Materialien mit erhöhten Gehalten natürlicher radioaktiver Stoffe ist hierzu lande selbst bei äußerst sachgerechter Darstellung schwierig und stößt bei der Bevölkerung auf Vorbehalte und Misstrauen. Es wird empfohlen, ein hohes Maß an

Transparenz bei der Beschreibung von Vorgängen und Prozessen im Rahmen des Betriebes geothermaler Anlagen zu zeigen. Vergleichsmaßstäbe müssen behutsam eingeführt werden und sollen nicht vom eigentlichen Sachverhalt ablenken. Die Bestrebungen der Betreiber, offen mit der für ihren Industriezweig „Erneuerbare Energien“ zunächst sicherlich unerwartet bedeutsamen Thematik umzugehen, sind anzuerkennen.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
1 Einleitung	1
2 Hintergrund	5
2.1 Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen	6
3 Vorhabensvoraussetzung	11
4 Planung und Ablauf des Vorhabens	13
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	15
6 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens	17
6.1 Arbeitspakete AP1 und AP2 - Entwicklung und Erprobung von Messsystemen zur störungsfreien Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und des Redoxniveaus geothermaler Fluide.....	17
6.1.1 Messtechnik zur potentiometrischen und spektrophotometrischen Bestimmung der Azidität und des Redox-Wertes geothermaler Lösungen.....	18
6.1.2 Methode zur experimentellen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in salinaren Lösungen mittels potentiometrischer Messungen	25
6.1.3 Methode zur experimentellen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in salinaren Lösungen mittels spektrophotometrischer Messungen	36
6.1.4 Vor-Ort Messungen zur Bestimmung der Azidität geothermaler Fluide	43
6.1.5 Qualitätskontrolle mit Hilfe von Vergleichsmessungen.....	51
6.1.6 Geochemische Modellierung zum Geothermiekraftwerk Bruchsal, Deutschland.....	54
6.1.7 Zusammenfassung	77
6.2 AP3: Planung und Realisierung eines angepassten Messsystems	79

6.2.1	AP3.1: Entwicklung einer universellen Messgeräteplattform für die Messdatenerfassung und -verwaltung und gleichzeitige Steuerung komplexer Messabläufe	80
6.2.2	AP3.2: Auswahl, Entwicklung und Optimierung eines geeigneten Radon-Messsystems	91
6.3	AP4: Untersuchung geochemischer und physikochemischer Eigenschaften, die die Eignung von Radon als Tracergas beeinflussen	137
6.3.1	AP4.1: Beziehung zwischen gestütztem und ungestütztem Radon im Thermalwasserfluid, Zusammenhang zwischen Radon und Radium im Aquifer, im Thermalwasser und in der Gasphase.....	137
6.3.2	AP4.2: Abschätzung erwarteter Radon-Aktivitätskonzentrationen im Fluid unter Annahme von Emanationskoeffizienten, spezifischer Dichte, Porosität sowie Mutternuklidkonzentration des Aquifergesteins .	141
6.3.3	AP4.3: Bestimmung des Radon-Emanationskoeffizienten an repräsentativen Aquifermaterialien im Labor. Geotechnische Analysen des Emanationskoeffizienten bei gesättigten Kernen unter vergleichbaren p/T-Bedingungen	146
6.3.4	AP4.4: Bestimmung eines Ostwald-Verteilungskoeffizienten für die beobachteten p/T-Bedingungen.....	157
6.4	AP5: Inbetriebsetzung der Monitoringstationen an ausgewählten Standorten	162
6.5.5	Weitere Tests	206
6.6	AP7: Nuklidspezifische Messung inwandiger Kontaminationen unter Einsatz rohrgängiger Detektorsysteme	214
6.6.1	Kernphysikalische Voraussetzungen für den Einsatz von GR-Sonden...	215
6.6.2	Anwendungsfelder und Einsatzbedingungen eines GR Logging Tools ..	242
6.6.3	Feldversuche	248
6.6.4	Bewertung und Empfehlungen.....	250
6.7	AP8: Kontinuierliches Monitoring der Gamma-ODL	251
6.7.1	AP8.1: Radiometrische und mineralogische Messgrundlagen von NORM aus geothermaler Energiegewinnung	255
6.7.2	AP8.2: Aufbau einer geeigneten Messplattform, Identifizierung geeigneter Sonden, Vorgaben für einen Einsatz.....	271

6.7.3	AP8.3: Installation / Deinstallation des kontinuierlichen ODL-Monitoring an ausgewählten Anlagenteilen	295
6.7.4	AP8.4: Betrieb der Stationen und Ergebnisse	301
6.7.5	AP8.5: Bewertung und Empfehlungen	314
6.7.6	AP8.6: Dekontaminationsverfahren, Verwertungs- und Beseitigungsoptionen	316
6.7.7	Dekontaminationsverfahren	320
6.7.8	Entscheidungskriterien für die verschiedenen Dekontaminations- Optionen	330
6.7.9	Dienstleister für Dekontaminationsmaßnahmen.....	331
6.7.10	Handlungsempfehlungen für den Umgang mit und die Beseitigung von kontaminierten metallischen Anlagenteilen	333
6.7.11	Forschungs- und Handlungsbedarf	339
7	Verwertungsplan und Anschlussfähigkeit.....	343
	Abbildungsverzeichnis.....	345
	Tabellenverzeichnis.....	357
	Literaturverzeichnis.....	361
	Abkürzungsverzeichnis.....	379
A Anhang	381
B Anhang	383
C Anhang	385
D Anhang	389
E Anhang	395
F Anhang	401

1 Einleitung

Die Zirkulation von Fluiden im geothermischen Reservoir und in den Kraftwerksanlagen erzeugt eine Abkühlung und Durchmischung von chemisch unterschiedlich beschaffenen Fluiden. Damit werden Prozesse in Gang gesetzt, die sowohl im Reservoir selbst als auch in den obertägigen Systemen zu Korrosion und zu Mineralausfällungen mit teils deutlichen Gehalten natürlicher Radionuklide führen können. Die aus diese Prozessen resultierenden Schäden an Anlagenteilen wie auch die anfallenden Rückstände stellen ein ökonomisches Risiko des Betriebs von Geothermieanlagen dar.

Monitoringsysteme zur Erfassung geothermisch-geochemischer Fluidparameter bieten Anlagenbetreibern in der tiefen Geothermie die Möglichkeit einer kontinuierlichen Überwachung relevanter Prozesse, welche sowohl im Reservoir als auch in der Kraftwerksanlage wirksam sind. Über Monitoringsysteme lassen sich kontinuierliche Datensätze und Zeitreihen zu Reservoir- und Fluidparametern ermitteln, die für den gesteuerten Kraftwerksbetrieb als auch für das wissenschaftliche Verständnis geothermischer Reservoirs sowie Prognosen zur Nachhaltigkeit der tiefen Geothermie unerlässlich sind.

Es hat sich gezeigt, dass die Relevanz einer systematischen und kontinuierlichen geothermisch-geochemischen Überwachung beim Betrieb geothermischer Kraftwerksanlagen bisher häufig unterschätzt wurde. Dabei gestatten die mit hohem technischen und finanziellen Aufwand geförderten Thermalfluide neben ihrer primären Nutzung, der energetischen Umsetzung, zusätzliche, derzeit noch weitestgehend ungenutzte, Einblicke in das geochemische Inventar geothermischer Systeme und bieten sowohl für den Kraftwerksbetreiber als auch für die geothermische Grundlagenforschung einen unersetzlichen Informationspool. Zum Beispiel können anhand von Radionukliduntersuchungen und stabilen Isotopenverhältnissen bei entsprechender Parameterauswahl das Fernfeld um eine Geothermiebohrung gezielt auf relevante hydraulische Bedingungen, wie den Beitrag von Klüften und Gesteinsmatrix oder aber auch die Geometrie verschiedener Thermalwasserstockwerke (Multi Layer Aquifer) untersucht werden. Derartige Untersuchungen ermöglichen die hydro-geochemische Charakterisierung von Reservoir und Fluiden und liefern wichtige Erkenntnisse über komplexe Fluidmischungsprozesse.

Die Untersuchung des Thermalwassers im Hinblick auf Ausfällungsprozesse und Korrosion stellt eine weitere Motivation für den Einsatz eines Monitoringsystems dar.

Langzeitmessungen erlauben das frühzeitige Erkennen von hydrogeochemischen Veränderungen im Gesamtsystem, wie etwa Ausfällungen über- und untertage und erlauben so-mit die frühzeitige Entwicklung geeigneter Schritte zur Risikominderung.

Die Qualität und Aussagekraft eines Monitoringsystems wird im Wesentlichen durch die Auswahl geeigneter Probenahmestellen und –intervalle sowie die Zuverlässigkeit entsprechend angepasster Messtechniken beeinflusst. Bisher sind aufgrund der im weltweiten Kontext geringen Anzahl von Geothermie-Kraftwerken in Deutschland Erfahrungen mit installierten Systemen limitiert und folglich besteht hier dringender Handlungsbedarf. Das chemische Milieu (pH und Eh) bestimmt die Löslichkeit von Haupt- und Spurenelementen sowie von Radionukliden. Seine Kenntnis ist somit ein unabdingbarer Bestandteil für die Modellierung von Fluidzusammensetzungen. Die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Eh, pH und Lösungszusammensetzung ist eine der wesentlichen Voraussetzung zum Verständnis der Scale-Bildung. Grundlage dieser Messungen ist ein Verständnis der thermodynamischen Eigenschaften von Pufferlösungen und Indikatoren, die für die Kalibrierung verwendet werden. Diese Eigenschaften müssen für geothermal relevante Bedingungen bekannt sein. Gegenwärtige Messverfahren sind mit systematischen, derzeit nicht quantifizierbaren Fehlern behaftet. Gleichzeitig muss betont werden, dass für zuverlässige Modellierungen thermodynamische Daten erforderlich sind, die die Prozesse bei den relevanten Temperaturen und Drücken quantitativ richtig beschreiben. Solche Daten sind für niedrigrisalinare Systeme vorhanden, z. T. auch druck- und temperaturabhängig. Für hochsalinare Lösungen, wie sie im Oberrheingraben und im Norddeutschen Becken auftreten, stehen sie jedoch nur für niedrige Temperaturen zur Verfügung. Die Druckabhängigkeit thermodynamischer Daten ist für relevante Druckbereiche bislang wenig untersucht worden.

In einigen wenigen Anlagen der Tiefengeothermie im Oberrheingraben und im Norddeutschen Becken führen inwandige Ablagerungen zu erhöhten Dosisleistungen im Bereich des übertägigen Betriebsteils und zum Anfall von radioaktiven Rückständen, die einer geordneten Beseitigung oder Verwertung zugeführt werden müssen. Der Umgang mit derartigen Rückständen und der Strahlenschutz bezüglich NORM zum Schutz der Beschäftigten und der Bevölkerung vor erhöhten Strahlenexpositionen wird in Deutschland durch die Kombination aus eigenverantwortlicher Überwachung der Industriebranche und den Vorschriften der Strahlenschutzverordnung in angepasster Weise geregelt. Entsorgungsoptionen werden erfolgreich genutzt. Bis auf wenige Ausnahmen können

Rückstände aus der Überwachung und damit dem Geltungsbereich der Strahlenschutzverordnung entlassen werden. Die bisherigen Erfahrungen mit der Entlassung von NORM-Rückständen aus der behördlichen Überwachung durch Einhaltung restriktiver Dosisrichtwerte in Deutschland sind positiv. Zahlreiche Untersuchungen haben in der Vergangenheit den Kenntnisstand erweitert und sind bei der Entwicklung des Regelwerkes berücksichtigt worden. Bei einer unverändert restriktiven Haltung der Entsorgungswirtschaft bezüglich der Annahme von aus der Strahlenschutzüberwachung entlassenen Rückständen ist jedoch zukünftig mit erheblichen Schwierigkeiten bei der Entsorgung dieser Rückstände zu rechnen. Für Rückstände, bei denen die Freisetzung nicht-radioaktiver Kontaminanten eine ausschlaggebende Rolle spielt und bestimmte Beseitigungsoptionen ausschließt, sind auch zukünftig alternative Entsorgungsoptionen unter Einsatz spezieller Immobilisierungsstrategien zu prüfen. Für den Anteil der zu erwarteten NORM-Rückstände, die nicht aus der Strahlenschutzüberwachung entlassen werden können und als NORM-Abfälle zu beseitigen sind, ergibt sich die zwingende Notwendigkeit, ausreichende, geeignete Endlagermöglichkeiten und Kapazitäten zu schaffen – ein Problem das gleichermaßen alle NORM-Rückstände verschiedenster Industriezweige betrifft.

Im Vorhaben wurde keine Analysen von entstehenden Rückständen durchgeführt. Die radiologische Charakterisierung von Tätigkeiten, Rückständen oder Prozessen war nicht Gegenstand der Arbeiten. Zentraler Gegenstand der Arbeiten war die Eignungsprüfung von neuartigen Monitoringsystemen, die auch radiometrische Messdaten an ein Betriebs-Monitoring übergeben können.

Der Schutz vor ionisierender Strahlung infolge der Anreicherung von natürlichen Radionukliden ist ein seit geraumer Zeit intensiv bearbeitet integraler Teil des Arbeitsschutzes und wird von den Betreibern bereits verantwortungsvoll berücksichtigt. Durch eigene Beiträge (z. B. durch einen thematischen Workshop auf dem Geothermiekongress 2014) trägt die GRS seit einigen Jahren dazu bei, praktische Aspekte und Erfahrungen des Umgangs mit radioaktiven Rückständen zu vermitteln. Neben messtechnischen Besonderheiten des Nachweises von erhöhten Aktivitätskonzentrationen geben die Strahlenschutzexperten Hinweise zum sicheren Umgang mit Rückständen und stellen sachgerechte Information zur Verfügung.

2 Hintergrund

Erklärtes Ziel der Förderinitiativen zum Ausbau erneuerbarer Energien ist die Umsetzung nachhaltiger und umweltfreundlicher Konzepte, um im Rahmen der geltenden energiepolitischen und energiewirtschaftlichen Zielstellungen und Rahmenbedingungen in Deutschland einen Beitrag zur Umgestaltung der Energieversorgung zu leisten. Die spezifische Technologieförderung in der Tiefen Geothermie stellt einen Schwerpunkt der Forschungsförderung im 6. Energieforschungsprogramm „Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung“, Bekanntmachung vom 13. Dezember 2011, dar /BMU 12/.

Bereits im September 2011 hat sich die GRS gGmbH (im folgenden GRS) mit Energie Baden-Württemberg (EnBW) als Betreiber des Geothermiekraftwerkes Bruchsal über eine Einbringung von GRS-Kompetenzen in aktuelle Forschungen zu den Themenfeldern „Strahlenschutz“ und „Prozessanalytik hochsalinärer Lösungen“ ausgetauscht. Es wurde angeregt, den analytischen und praktischen Sachverstand der GRS zusammen mit einem Betreiber zu nutzen, um ggf. neue Fragestellungen für andere Anlagen zu identifizieren. Bereits durch die GRS und EnBW formulierte offenen Fragen, wie das fragliche Vorhandensein von Thermalwasserstockwerken (Multi Layer Aquifer) oder der Beitrag von Klüften und Gesteinsmatrix zur Produktivität, die stets auch die Wirtschaftlichkeit des Anlagenbetriebes beeinflussen, sollten durch die Universität Göttingen in wissenschaftlich angemessener und zielführender Weise bearbeitet werden können.

Gemeinschaftlich haben die GRS, die EnBW und das Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen (GZG) - Abt. Angewandte Geologie - sich entschieden, ein Verbundvorhaben im 6. Energieforschungsprogramm des BMU mit einzelnen Förderschwerpunkten zu skizzieren. Die Entscheidung für einen Verbund mit einer Hochschule, einer technischen Sachverständigenorganisation und einem Betreiber einer Geothermieanlage, als Unternehmen der gewerblichen Wirtschaft, sollen ein rasches Eindringen der Vorhabensergebnisse in die Praxis des Anlagenbetriebes sichern.

Die GRS als Verbundkoordinator hat zusammen mit der Universität Göttingen und EnBW am 11.09.2012 die Vorhabensskizze „Anlagenmonitoring als Schlüsseltechnologie für den erfolgreichen Betrieb von Geothermiekraftwerken in Deutschland – ANEMONA“ beim Projektträger Jülich eingereicht. In Form eines Verbundes sollten in Teilvorhaben Arbeiten zum Förderungsschwerpunkt 3.3 (Tiefe Geothermie) des 6. Energieforschungs-

programms des BMU durchgeführt werden, wobei die verschiedenen Phasen bei Planung, Bau und Betrieb eines geothermischen Kraftwerkes gleichermaßen Beachtung finden.

Die GRS hat im Verbund das Teilprojekt A „Entwicklung und Erprobung von Messsonden und -systemen sowie von Analyseverfahren“ bearbeitet. Die Arbeiten der GRS beinhalten nachfolgende Arbeitspakete (AP):

AP0 – Vorhabenskoordination,

AP1 – Entwicklung eines integrierten Messsystems mit Transformationsfunktion,

AP2 – Prüfung der Messmethodik und der Software zur Bestimmung der Azidität und des Redoxniveaus,

AP3 – Planung und Realisierung eines angepassten Messsystems,

AP4 – Untersuchung geo- und physikochemischer Eigenschaften,

AP5 – Inbetriebsetzung der Monitoringstationen an ausgewählten Standorten,

AP6 – Zerstörungsfreie Prüfung,

AP7 – Nuklidspezifische Messungen von inwandigen Kontaminationen,

AP8 – Kontinuierliches Monitoring der Gamma-ODL.

2.1 Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen

Im Einzelnen kann der Bezug zu den durch das BMU insbesondere geförderten Schwerpunkten wie folgt dargestellt werden:

AP1 – Entwicklung eines integrierten Messsystems mit Transformationsfunktion

./.

AP2 – Prüfung der Messmethodik und der Software zur Bestimmung der Azidität und des Redoxniveaus

Die Zirkulation von Fluiden im geothermischen Reservoir und in den Kraftwerksanlagen erzeugt eine Abkühlung und Durchmischung von chemisch unterschiedlich beschaffenen Fluiden. Damit werden Prozesse in Gang gesetzt, die sowohl im Reservoir selbst als auch in den obertägigen Systemen zu Korrosion und zu Mineralausfällungen führen können.

Die Bildung fester Ablagerungen im System geothermaler Anlagen stellt ein wesentliches ökonomisches Risiko dar. Die in diesem Projekt angestrebte Entwicklung von Methoden, Messsystemen und Softwaretools zur störungsfreien und zuverlässigen Charakterisierung geothermaler Wässer hinsichtlich ihrer Azidität und ihrer Redoxeigenschaften zielt darauf ab, verbesserte Grundlagen für eine Risikoabschätzung der Bildung von Ablagerungen im geothermischen Kreislauf zu schaffen. Die angestrebten Produkte des Projektes tragen dazu beim, dass Fündigkeits- und Erfolgsrisiko von geothermischen Kraftwerksprojekten zu verringern und beziehen sich damit auf den Förderschwerpunkt „3.3.1: Planungs- und Explorationsphase: Entwicklung von Methoden, Verfahren und Entscheidungshilfen für die Exploration, um das Erfolgsrisiko zu verringern“.

Die Messsysteme und Softwaretools haben Bedeutung sowohl in der Explorations- als auch in der Betriebsphase, da sie zu einem besseren Verständnis der Fluideigenschaften der geförderten und reinjizierten Thermalwässer führen. Sie unterstützen das Anlagenmonitoring durch Bereitstellung zuverlässiger und ungestörter Daten zur Azidität und zum Redoxniveau. Die Entwicklung der Messsysteme knüpft somit auch an die beiden Förderschwerpunkte „3.3.2 Bohr-/Errichtungs-/Bauphase und Technologieentwicklung: die Entwicklung und Optimierung von Komponenten, insbesondere Pumpen, Filtern, Messsystemen, Rohren, die hitze-, druck- und korrosionsbeständig sind und den typischen geothermischen Bedingungen genügen“ und „3.3.4 Übergreifende Themen: die numerische Simulation und Modellierung sowie die Entwicklung mathematisch-physikalischer Verfahren zur Analyse, Vorhersage und Optimierung des unter- wie obertägigen geothermischen Systems und seiner einzelnen Komponenten (Exploration, Bohrung, Lagerstätten-Management usw.)“ an.

AP3 – Planung und Realisierung eines angepassten Messsystems

./.

AP4 – Untersuchung geo- und physikochemischer Eigenschaften

./.

AP5 – Inbetriebsetzung der Monitoringstationen an ausgewählten Standorten

Das Vorhaben beinhaltet die Entwicklung eines Monitoring-Systems mit dem Ziel, bislang noch wenig beachtete Informationen über weitere Thermalwassercharakteristiken, die über klassische Analysen hinausgehen, wie die Aktivitätskonzentration von Radon, zu erschließen. Auch die Entwicklung und der Einsatz neuartiger Mess- und Probennametechnologien unterstreicht das Bestreben der Verbundpartner, die Nutzung der Tiefen Geothermie weiter zu entwickeln und zu optimieren. Die Ziele des Arbeitspaketes berühren den Förderungsschwerpunkt „3.3.2 Bohr-/Errichtungs-/Bauphase und Technologieentwicklung“, wobei hier auch die Untersuchungen zum Verständnis, der Erklärung und der Vorhersage seismischer Aktivität im Zusammenhang mit der Errichtung und dem Betrieb der geothermischen Anlage beachtet werden, sowie Förderschwerpunkt „3.3.3 Test- und Betriebsphase“, der die Entwicklung von Monitoring-Systemen, um die gesamte Geothermie-Anlage inklusive einzelner Komponenten technisch zu überwachen, berücksichtigt. Der Förderschwerpunkt „3.3.4 Übergreifende Themen“ beinhaltet die Analyse, Vorhersage und Optimierung des unter- wie obertägigen geothermischen Systems und seiner einzelnen Komponenten (Exploration, Bohrung, Lagerstätten-Management usw.) und wurde aus Sicht der Bearbeiter durch die Modellierung des Radontransportes mit dem Fluid bedient.

AP6 – Zerstörungsfreie Prüfung

Das Arbeitspaket beinhaltete die Weiterentwicklung und erstmalige Anwendung eines zerstörungsfreien Detektionsverfahren. Die Entwicklung und der Einsatz neuartiger Messtechnologien unterstreicht das Bestreben der Verbundpartner, die Nutzung der Tiefen Geothermie weiter zu entwickeln und zu optimieren.

Die Ziele des Arbeitspaketes berührten den Förderschwerpunkt 3.3.3 Test- und Betriebsphase, der die Entwicklung von Monitoring-Systemen, um die gesamte Geothermie-Anlage inklusive einzelner Komponenten technisch zu überwachen, berücksichtigt. Die Entwicklung von Verfahren zum Schutz vor Scaling und Korrosion, z. B. durch Inhibitoren, wird durch die vorgesehenen Untersuchungen unterstützt. Insbesondere wurden mit einem verbesserten Nachweis von Kontaminationsschwerpunkten und einer Charakterisierung von Abfallchargen Methoden zur Vermeidung optimierten Entsorgung schwach- bis mittelradioaktiver Rückstände aus dem Betrieb geothermischer Anlagen entwickelt.

Gleichzeitig wurden mathematisch-physikalische Verfahren zur Analyse, Vorhersage und Optimierung des obertägigen geothermischen Systems und seiner einzelnen Komponenten entwickelt und erprobt, sodass mit "3.3.4 Übergreifende Themen", ein weiterer Förderschwerpunkt des 6. Energieforschungsprogramm des BMU abgedeckt wurde.

AP7 – Nuklidspezifische Messungen von inwandigen Kontaminationen

Das Arbeitspaket beinhaltete die Neubewertung erhobener gAPI-Werte mit einer Berücksichtigung der zu erwartenden Gamma-Energien um Fehlinterpretation der Gamma-Ray-Logs bei Untersuchungen inwandig kontaminierter unterirdischer Rohrleitungen von Reinjektionsbohrungen von Geothermieranlagen zu vermeiden und den Bildungsprozessen von Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) in der Geothermie Rechnung zu tragen.

Die Ziele des Arbeitspaketes berührten bereits die Planungs- und Explorationsphase (Förderungsschwerpunkt 3.3.1), da Verbesserungen der Interpretationen geophysikalischer Daten (Gamma-Ray-Logs) erwartet wurden.

Innerhalb der Test- und Betriebsphase (Förderschwerpunkt 3.3.3) fördert das BMU insbesondere die Entwicklung von Monitoring-Systemen, um die gesamte Geothermie-Anlage inklusive einzelner Komponenten technisch zu überwachen, mit dem Ziel, den Betrieb der Anlage zu optimieren und Störungen frühzeitig zu detektieren. Der Überwachung der Reinjektionsleitung als Komponente des Systems und in ihr anfallenden Ablagerungen kommt vor dem Hintergrund einer verminderten Permeabilität des Reinjektionsreservoirs durch fortschreitenden Ausfällungen besondere Bedeutung zu. Die Entwicklung von Verfahren zum Schutz vor Scaling und Korrosion, z. B. durch Inhibitoren, wurde durch die vorgesehenen Untersuchungen unterstützt.

AP8 – Kontinuierliches Monitoring der Gamma-ODL

Das Arbeitspaket beinhaltete den Aufbau einer applikationsspezifischen „in-situ“ Messeinrichtung für ein Onlinemonitoring der Umgebungs-Äquivalentdosisleistung und der Kontaktdosisleistung im Bereich oberirdischer Anlagenteile.

Die Ziele des Arbeitspaketes berührten den Förderschwerpunkt 3.3.3 Test- und Betriebsphase, der die Entwicklung von Monitoring-Systemen, um die gesamte Geothermie-Anlage inklusive einzelner Komponenten technisch zu überwachen, berücksichtigt. Die Entwicklung von Verfahren zum Schutz vor Scaling und Korrosion, z. B. durch Inhibitoren, wird durch die vorgesehenen Untersuchungen unterstützt. Der Nachweis der Eignung von Inhibitoren kann durch das projektierte System kontinuierlich überprüft werden. Eine optimierte Entsorgung schwach- bis mittelradioaktiver Rückstände aus dem Betrieb geothermischer Anlagen wird durch die permanente Verfügbarkeit von Daten als Entscheidungsgrundlage für den Betreiber gefördert.

Gleichzeitig wurde mathematisch-physikalische Verfahren zur Analyse, Vorhersage und Optimierung des obertägigen geothermischen Systems und seiner einzelnen Komponenten entwickelt und erprobt, sodass mit 3.3.4 Übergreifende Themen, ein weiterer Förderschwerpunkt abgedeckt wurde.

3 Vorhabensvoraussetzung

Die Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, die Universität Göttingen (UGOE) und der Energiekonzern EnBW hatten am 11.09.2012 die Vorhabensskizze „Anlagenmonitoring als Schlüsseltechnologie für den erfolgreichen Betrieb von Geothermiekraftwerken in Deutschland – ANEMONA“ beim Projektträger Jülich eingereicht.

Die Verbundpartner haben eigenständig Anträge auf Zuwendung gestellt. Ihre Zusammenarbeit und Aspekte der Vertraulichkeit haben die Partner in Kooperationsvereinbarungen und Vertraulichkeitserklärungen geregelt. In regelmäßigen Projekttreffen haben sich die Verbundpartner ausgetauscht und dem Projektträger über den Fortschritt der Arbeiten Bericht erstattet.

Das Teilvorhaben A des Vorhabens FKZ 0325684 wurde durch die GRS gGmbH im Zeitraum 01.12.2013 – 31.01.2018 bearbeitet.

Wesentliche Arbeiten der GRS im Vorhaben beinhalteten die Konzeption und den Betrieb von autonom aufzeichnenden Messstationen. Im Focus der Arbeiten standen Eigenschaftsprüfungen von neu entwickelten Sonden zum Nachweis natürlicher radioaktiver Bestandteile des geförderten Thermalwassers. Ein Ziel des Vorhabens war es, den Zusammenhang zwischen Salinität der Lösung, Druck, Temperatur und pH-Wert experimentell im Labor zu ermitteln. Darüber hinaus konzentrierten sich die Arbeiten auf die Erprobung von neu entwickelten Messverfahren hinsichtlich der pH-Wertbestimmung vor Ort an Original-Thermalwasser einer Geothermieanlage. Diese vorgesehenen Arbeitsschwerpunkte erfordern zwingend einen möglichst durchgehenden Betrieb eines Geothermiekraftwerks mit Förderung von Thermalwasser.

Äußere Umstände haben im Verlauf der Vorhabensbearbeitung eine Anpassung der Arbeitsplanung erfordert. Alle beteiligten Verbundpartner haben mit größtmöglicher Flexibilität auf geänderte Rahmenbedingungen reagiert und Wege gefunden, die gesteckten Ziele bestmöglich zu erreichen. Teilweise haben sich sogar einige unerwartet günstige Rahmenbedingungen für Messungen an ausgebauten Anlagenteilen ergeben.

4 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die wissenschaftlichen und technischen Einzelziele des Vorhabens wurden in einem Projektstrukturplan (Arbeitspakete) umgesetzt. Meilensteine kennzeichneten markante Zwischenziele, bei deren Erreichen die für eine weitere Fortsetzung der Arbeiten erforderliche Ergebnisse verfügbar sein sollten. Abbruchkriterien auf der Ebene von Unter-Arbeitspaketen oder Arbeitspaketen wurden eingeführt, um bei Nichterreichen eines Zielles weiteren Abfluss von Ressourcen aus dem Projekt zu begrenzen bzw. zu unterbinden. In zahlreichen Arbeitspaketen steht die Methodenentwicklung im Vordergrund. Sie erfolgt auf der Grundlage einer guten Laborpraxis und ist zunächst ergebnisoffen. Auch der Nachweis einer Nichteignung ist als Ergebnis zu betrachten und wurde dokumentiert. Bei der Formulierung der Arbeitspläne hat der Zuwendungsempfänger bereits größtmögliche Sorgfalt walten lassen, um realistisch einen Erfolg der Methoden abzuschätzen.

Über den Fortschritt der Arbeiten wurde der Projektträger mittels halbjährlicher Sachstandsberichte gemäß Nr. 8.1 NKBF 98 unterrichtet.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Zuge des Vorhabens wurde der direkte Kontakt mit bereits im Themenfeld tätigen Institutionen gesucht. Neben direkten Anlagenbesuchen und dem Erfahrungsaustausch mit dort tätigen Wissenschaftlern und Betriebsmitarbeitern (Sultz-sous-Forêts, Insheim und Bruchsal) wurden Sachverständigenorganisationen wie der Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) und Forschungseinrichtungen als Diskussionspartner eingebunden.

Durch die aktive Teilnahme am Deutschen Geothermiekongress 2014 und die dort übernommene Führung eines Workshops mit dem Thema „Praktische Aspekte des Umgangs mit NORM – Rückständen“ sowie an weiteren Veranstaltungen wurde die interessierte (Fach-) Öffentlichkeit über das Vorhaben ANEMONA informiert und der Erfahrungsaustausch gefördert.

6 Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens

Nachfolgend sind die wissenschaftlich-technischen Ergebnisse des Vorhabens sowie die wesentlichen Erfahrungen der Bearbeitung und Rückschlüsse zusammengestellt. Aus Gründen der Lesbarkeit werden die umfangreichen Arbeiten getrennt nach Arbeitspaketen (AP) behandelt.

6.1 Arbeitspakete AP1 und AP2 - Entwicklung und Erprobung von Messsystemen zur störungsfreien Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und des Redoxniveaus geothermaler Fluide

Eine eindeutige Charakterisierung von Thermalwasser sowohl unter In-situ-Verhältnissen im Reservoir als auch in der Anlage ist für den Betreiber eine wichtige Voraussetzung, um das Betreiben der Anlage optimieren zu können.

Ein Ziel des ANEMONA-Vorhabens war es, innerhalb der Arbeitspakete 1 und 2 Verfahren zu entwickeln, die eine störungsfreie Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Geothermallösungen ermöglichen. Hierfür sollten potentiometrische und spektro-photometrische Verfahren angewendet werden. Im Labor wurden dafür saline Lösungen systematisch angesetzt (Na, Ca, Cl). Aus den experimentellen Arbeiten sollten Transformationsfunktionen abgeleitet werden, welche es dem Anwender erlauben, aus den ermittelten Rohdaten (Bsp. Thermalwasser in der Geothermie) die sinnvolle, auf die Stoffmenge bezogene Größe $pH (= -\log_{CH^+})$, abzuleiten.

Ein weiteres Ziel des Vorhabens war die Entwicklung und Erprobung eines Messverfahrens hinsichtlich der pH -Wertbestimmung vor Ort in der Geothermieanlage an möglichst original vorliegendem, heißen Thermalwasser. Die Zusammenstellung des Equipments sowie die Messprozedur im Gelände wurde in diesem Vorhaben entwickelt und vor Ort an der Geothermieanlage erprobt (AP2).

Des Weiteren war angedacht, im Rahmen des Vorhabens die Vergleichbarkeit von Analyseenergebnissen chemischer Analysen (Haupt- und Spurenelemente) zu überprüfen. Hierfür sollten eine Qualitätskontrolle der Analysen in Form einer Vergleichsmessung an Bruchsaler Thermalwasser erfolgen, an der alle beteiligten Institute teilnahmen.

Schließlich sollten im Rahmen des Vorhabens erste geochemische Modellrechnungen durchgeführt werden, die eine Ausgasung von CO₂ und die Ausfällung von Mineralphasen aus einer geothermalen Lösung aus einer Tiefe von etwa 2,5 km betrachten.

6.1.1 Messtechnik zur potentiometrischen und spektrophotometrischen Bestimmung der Azidität und des Redox-Wertes geothermalen Lösungen

Zur experimentellen Ermittlung von Wechselwirkungen zwischen Druck, Temperatur und Salinität von Lösungen im Messbereich von 95 °C bis 200 °C und 200 bar ist ein speziell konzipiertes Equipment erforderlich. Alle Gerätschaften und Elektroden müssen korrosionsbeständig gegenüber salinaren Lösungen sein und zudem hohe Drücke und Temperaturen aushalten. Eine erste Herausforderung dieses Projektes bestand darin, geeignete Komponenten für die geplanten potentiometrischen und spektrophotometrischen Verfahren zusammenzustellen, aufeinander abzustimmen und zu beschaffen. Aufgrund der besonderen Anforderungen handelte es sich bei den Gerätschaften und Elektroden um Einzelanfertigungen, die von den Firmen Parr (USA), Corr Instruments (USA) und Hellma (D) gefertigt wurden.

Druckreaktor

„Herzstück“ des Versuchsaufbaus ist der spezielle, von Parr Instruments angefertigte, Hochdruck-Hochtemperaturreaktor (im Folgenden kurz Druckreaktor genannt). Er ist aus Edelstahl gefertigt (Werkstoff T316/1.4401) und kann über eine separate Steuerungseinheit (Reaktor Regler 4848) und einer Heizmanschette stufenlos auf Temperaturen bis 200 °C aufgeheizt werden. Die maximale Druckfestigkeit wird vom Hersteller bis max. 200 bar garantiert. Platziert wird der Druckreaktor auf einem speziell dafür vorgesehenen, rollbaren Laborwagen, der eine passende Aussparung aufweist (Abb. 6.1).



Abb. 6.1 Druckreaktor auf speziellem Laborwagen mit abgenommenem Deckel und eingebauten Elektroden

Die Ausstattung, sowie technische Angaben zum Druckreaktor sind in Tab. 6.1 zusammengestellt.

Tab. 6.1 Technische Angaben zum Hochdruck-Hochtemperaturreaktor

Parameter	Ausführung / Einsatzbereich
Zulässige Arbeitsbedingungen	bis 200 °C; bis 200 bar
Fassungsvolumen	1 Liter
Innerer Durchmesser	3,75" bzw. 95 mm
Innere Tiefe	6,1" bzw. 155 mm
Heizung	Typ 4931; Leistung ca. 2.300 Watt
Graphit Flachdichtung	-
Nadelventil (Titan)	für Gas-Zufluss
Nadelventil (Titan)	für Flüssigkeits-Zufluss inklusive innerem Titanrohr mit Länge von ca. 50 mm und Durchmesser von ca. 6 mm
Nadelventil (Titan)	für Gas/Flüssigkeits-Abfluss
Zeigeranometer an Manometer-adapter (Titan)	Durchmesser des Manometer 3,5" ; Anzeigebereich 0 - 200 bar

Parameter	Ausführung / Einsatzbereich
Berstscheibe, Berstscheibenkonus (Titan)	200 bar, Ausführung Werkstoff gold-faced Inconel
Thermoelement	Typ J in Thermohülse (Werkstoff T316/1.4401)
Öffnung im Druckreaktorkopf	1/4" NPT mounting fitting auf 3/8 tube für pH-Elektrode
Öffnung im Druckreaktorkopf	1/4" NPT mounting fitting auf 3/8 tube für Referenzelektrode
Öffnung im Druckreaktorkopf	1/4" NPT mounting fitting auf 6 mm tube für UV-Sonde

Der Druckreaktor wurde nach Herstellung durch Firma Parr (USA), zusätzlich in Dänemark von der Firma „Tantaline“ /TAN 18/, beschichtet, um eine Korrosionsbeständigkeit des Druckreaktors gegenüber salinaren Lösungen zu erzielen. Dabei wurden metallische Oberflächen, die in Kontakt mit Salzlösung kommen können, mit dem Metall Tantal (50 µm) bedampft. Zusätzlich zum Druckreaktor wurden auch alle direkt angeschlossenen Ventile mit Tantal beschichtet.

Auf dem Boden des Druckreaktors befindet sich eine angepasste PTFE-Scheibe, auf der sich ein Magnetrührer befindet. Die 3 mm dicke PTFE-Scheibe soll bei laufendem Magnetrührer einen Abrieb der dünnen Tantal-Schicht verhindern.

Elektroden

Geothermale Wässer weisen deutlich höhere Temperaturen auf als dies z. B. bei Grundwasserproben der Fall ist. Handelsübliche pH-Einstabmessketten sind für Messungen bis max. 90 °C einsetzbar und daher nicht für Messungen von Originallösungen aus dem tieferen Untergrund geeignet. Spezielle Elektroden für den gewählten Einsatzbereich wurden daher beschafft.

Alle Elektroden und Schraubanschlüsse, die im direkten Kontakt mit dem Gasinnenraum des Druckreaktors stehen, wurden aus korrosionsfestem Titan gefertigt. Eine zusätzliche Beschichtung mit Tantal war nicht erforderlich.

pH-Elektrode

Bei der angefertigten pH-Elektrode handelt es sich um eine Hochdruck-Hochtemperaturelektrode der Firma Corr Instruments /COR 18/. Die technischen Angaben sind in Tab. 6.2 aufgeführt.

Tab. 6.2 Technische Angaben zur pH-Elektrode der Firma Corr Instruments

Parameter	Ausführung / Einsatzbereich
Typ	A2 ZrO ₂ pH-Elektrode
Zulässiger Arbeitsbereich	T: 100 °C – 230 °C; bis 3000 psi (206 bar)
Elektrodenschaft	3/8" OD (Optical Disk) der Insertion tube
Länge	Einstellbar zwischen 1 – 6" (max. 15,3 cm)
Druckreaktor-Anschluss	1/4" - NPT-Gewinde

Der Einbau in den Druckreaktor erfolgt senkrecht durch die entsprechenden Anschlüsse im Reaktordeckel. Die Höhe der Verschraubung ist einmalig anzupassen. Aufgrund der fragilen ZrO₂-Röhre im Innern der Elektrode ist der Transport und der Umgang mit dieser Elektrode stets mit besonderer Vorsicht durchzuführen.

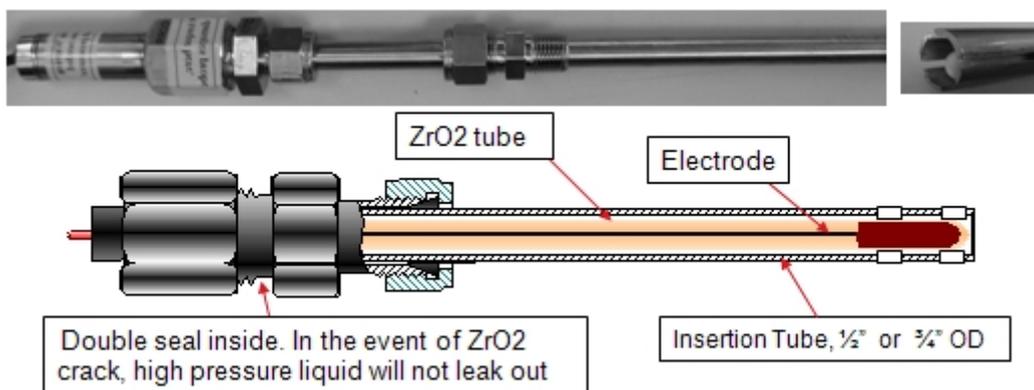


Abb. 6.2 Schematische Skizze einer Standard-Hochdruck-Hochtemperatur ZrO₂-pH-Elektrode der Firma Corr Instruments (Nach Corr Instruments, veränd. GRS)

Referenzelektrode

Bei der verwendeten Referenz-Elektrode handelt es sich um eine Hochdruck-Hochtemperaturreferenz-Elektrode der Firma Corr Instruments /COR 18/. Tab. 6.3 listet die technischen Angaben auf.

Tab. 6.3 Technische Angaben zur Referenz-Elektrode der Firma Corr Instruments

Parameter	Ausführung / Einsatzbereich
Typ	Ag/AgCl-Referenz-Elektrode in 0,1M KCl
Zulässiger Arbeitsbereich	T: 0 °C – 230 °C ; bis 3000 psi (206 bar)
Elektrodenschaft	3/8"OD (optical disk) der Insertion tube
Länge	Einstellbar zwischen 1-10 Zoll (max. 25,5 cm)
Druckreaktor-Anschluss	1/4" – NPT-Gewinde
Druckausgleich	Druckausgleich über zusätzliche degassing line (1/16" OD) möglich.

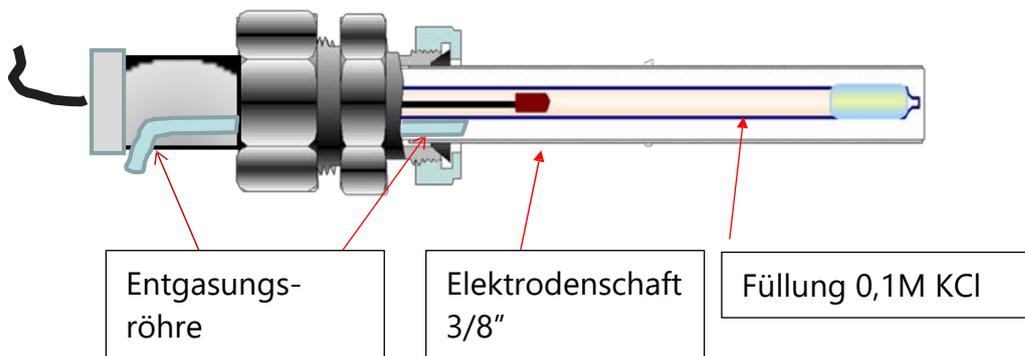


Abb. 6.3 Schematischer Aufbau der Corr Instruments Referenzelektrode (Nach Corr Instruments, veränd. GRS)

Der Einbau in den Druckreaktor erfolgt senkrecht durch den entsprechenden Anschluss im Reaktordeckel. Die Höhe der Verschraubung ist einmalig anzupassen. Die Referenzelektrode weist eine Gesamtlänge von 69 cm auf.

Die pH- und Referenzelektroden werden über ein von Corr Instruments separat mitgeliefertes T-Stück zu einer Messkette zusammengeschaltet (Abb. 6.4).

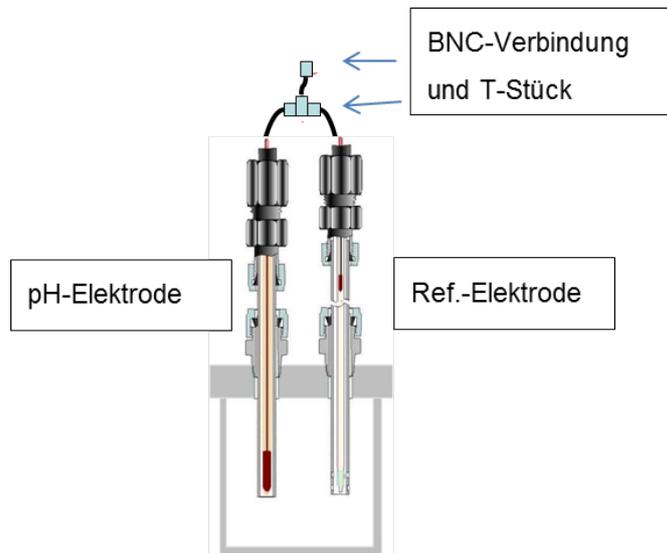


Abb. 6.4 Verkabelung der Hochdruck-Hochtemperatur-Elektroden /nach COR 2018/
(Nach Corr Instruments, veränd. GRS)

Redox-Elektrode

Bei der Redox-Elektrode handelt es sich um eine Hochdruck-Hochtemperatur-elektrode der Firma Corr Instruments /COR 18/. Tab. 6.4 listet die technischen Angaben auf.

Tab. 6.4 Technische Angaben zur Redox-Elektrode der Firma Corr Instruments

Parameter	Ausführung / Einsatzbereich
Typ	Pt-Redox-Elektrode
Zulässiger Arbeitsbereich	T: 0 °C – 305 °C; bis 3000 psi (206 bar)
Elektrodenschaft	3/8"OD (optical disk) der Insertion tube
Länge	Einstellbar zwischen 1-6 Zoll (max. 15,3 cm)
Druckreaktor-Anschluss	1/4" - NPT-Gewinde

Aufgrund der Tatsache, dass sowohl die pH-Elektrode als auch die Redox-Elektrode nur in Kombination mit der Referenzelektrode zu betreiben sind, können im Druckreaktor nicht gleichzeitig pH- und Redoxdaten erfasst werden. Der Fokus der Messungen innerhalb dieses Projektes lag daher zunächst auf Messung mit der pH-Sonde, da eine zuverlässiger Aussage der tatsächlichen pH-Konzentration der Thermalwässer als besonders wichtig erachtet wird.

UV-Sonde

Die Hochdruck-Hochtemperatur-UV-Sonde wurde von Firma Hellma Analytics angefertigt. In Tab. 6.5 sind die technischen Angaben zusammengestellt.

Tab. 6.5 Technische Angaben zur UV-Sonde der Firma Hellma Analytics

Parameter	Ausführung / Einsatzbereich
Typ	Falcata 6, Außendurchmesser 6 mm
Zulässiger Arbeitsbereich	T: -80 °C – 300 °C , bis 300 bar
Optisches Material	Saphir
Schichtdicke	10 mm
Wellenlänge	240 nm – 1100 nm
Sondenmaterial	Titan
Eintauchtiefe	min.: 25 mm; max.: 200 mm

UV-Spektrometer und Lichtquelle

Für die Auswertung der UV-Sonden-Messsignale diene das Spektrometer HRT 4000 der Firma Ocean Optics mit dem Software-Paket OceanView. Als Lichtquelle kam das Gerät DH-2000-BAL ebenfalls von OceanOptics zum Einsatz. Der Anschluss der Sonde an Spektrometer und Lichtquelle erfolgt faseroptisch, über einen 1,5 m langen Lichtleiter (PMA-Gehäuse).

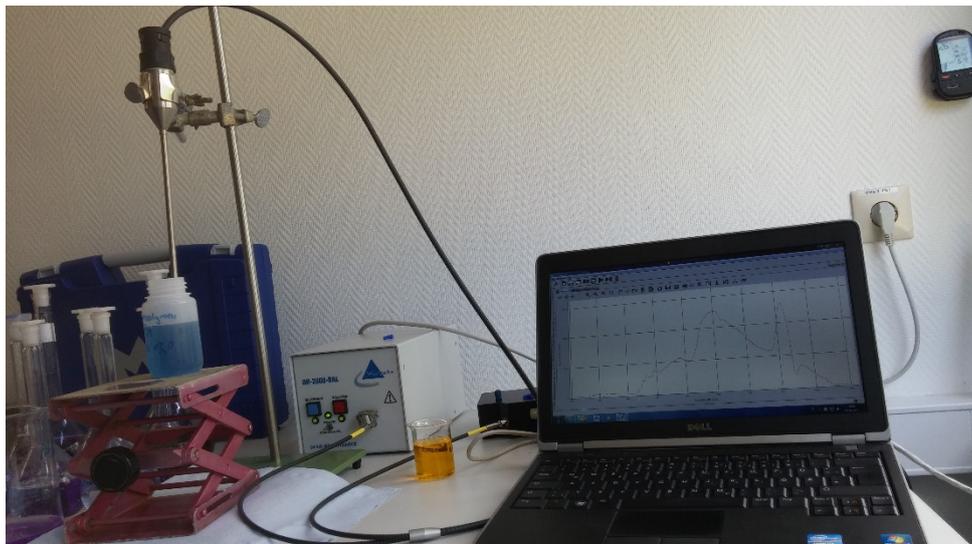


Abb. 6.5 UV-Sonde der Firma Hellma mit Lichtquelle und Spektrometer

6.1.2 Methode zur experimentellen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in salinaren Lösungen mittels potentiometrischer Messungen

6.1.2.1 Einleitung und Problemstellung

Zur Modellierung geochemischer Reaktionen innerhalb einer Geothermieanlage ist der Parameter „pH-Wert“ bzw. die Wasserstoffionenkonzentration eine wichtige Ausgangsgröße. Häufig wird durch den Betreiber der pH-Wert des Thermalwassers an der Oberfläche mit handelsüblichen pH-Glaselektroden (Einstab-Double-Junktion-Messketten) ermittelt. Für salinare Lösungen, wie es bei Thermalwasser der Fall ist, sind diese jedoch nicht ohne weiteres geeignet.

Zu beachten ist, dass es sich beim pH-Wert um eine operative Messgröße handelt, die nur unter bestimmten Randbedingungen in die physikalisch-chemische Größe Wasserstoffionen-Aktivität überführbar ist. Die pH-Skala basiert auf einer nicht-thermodynamischen Konvention von Bates und Gugenheim /BAT 60/. Voraussetzung ist das Vorliegen von Lösungen niedriger Ionenstärke mit $I \leq 0,1 \text{ mol/kg}$. Diese Voraussetzung ist bei geothermalen Lösungen nicht gegeben.

Bei salinaren Lösungen, wie sie in der Geothermieanlage vorliegen, wird das eigentliche Messsignal der Glaselektrode von konzentrationsabhängigen Effekten überlagert. Hierbei handelt es sich insbesondere um ein verändertes Diffusionspotential zwischen dem Innenelektrolyten der Referenzelektrode und der salinaren Lösung, welches nicht separat als alleinige Spannung bestimmbar ist. Daraus ergibt sich in salinaren Lösungen eine pH-Differenz zwischen den Messungen, die mit herkömmlichen Elektroden vorgenommen wurden und der tatsächlich vorliegenden Wasserstoffionenkonzentration ($-\log c_{\text{H}^+}$), entsprechend ist hier statt der Angabe eines pH-Wertes die Angabe der tatsächlich vorliegenden Wasserstoffionenkonzentration c_{H^+} sinnvoller. Systematische Messungen in verschiedenen Salzsystemen bei 25 °C haben bereits gezeigt, dass die pH-Differenz in einem einfachen Zusammenhang mit dem Hintergrundsatz steht /HAG 14/.

Für die Betrachtung von höheren Temperaturen und Drücken stehen systematische Messungen noch aus. Entwickelt werden soll im Rahmen dieses Projektes ein Messverfahren, welches der experimentellen Bestimmung der Zusammenhänge Druck, Temperatur, Salinität, pH und letztendlich der Erstellung einer Korrekturfunktion dient.

6.1.2.2 Beschreibung der Messverfahren

Um den Zusammenhang zwischen Salzfracht, pH und Temperatur zu erhalten, wurden im Rahmen dieses Vorhabens zwei Messverfahren eingesetzt.

Für die systematischen Messungen im Temperaturbereich 20 – 90 °C wurden herkömmliche Glaselektroden zur pH-Wertbestimmung verwendet. Bei bekannter Konzentration der Salzlösungen (NaCl von 0,5 bis 3 mol/kg; CaCl₂ 0,2 mol/kg und Mischsalzlösung NaCl 1,5 mol/kg, CaCl₂ 0,2 mol/kg) sowie einer definiert vorgegebenen c_{H+}-Konzentration (jeweils 0,0001 mol/kg) wurden die pH-Werte temperaturabhängig ermittelt. Die definierten Lösungen waren mit Argon gespült und wurden über ein Wasserbad auf eine exakte Temperatur eingestellt (Abb. 6.6).



Abb. 6.6 Messungen zur Ermittlung des Zusammenhanges Salzfracht, pH und Temperatur mit einer Glaselektrode für den Temperaturbereich 20 - 90 °C

Für die systematischen Potentialmessungen im Druckreaktor (Messungen ab > 95 – 200 °C) wurden ca. 500 ml einer definierten salinaren Lösung in das Druckreaktorgefäß vorgelegt. Die Elektroden wurden eingebaut und der Druckreaktordeckel fest verschlossen. Vor dem Start der Messreihe wurde der Druckbehälter ausreichend lang mit Stickstoff gespült, um das überstehende Volumen atmosphärenfrei vorzulegen. Im Anschluss wurde der Magnetrührkern, welcher auf einer 2 mm dicken PTFE-Folie lag, aktiviert. Der vorgelegte Druck belief sich nach Stickstoffspülung und Verschluss des Reaktors auf ca. 4 bar. Es erfolgte eine kontinuierliche Erwärmung des Druckreaktors

über die Reaktorkontrolleinheit 4848. Eine parallele Aufzeichnung des pH-Messsignals mit der ansteigenden Temperatur und dem entsprechenden Druck erfolgte in festgelegten Temperaturschritten, nachdem sich an jeder angefahrenen Temperaturstufe ein stabiler Messwert eingestellt hatte.

Als Chemikalien für die angesetzten Salzlösungen wurde NaCl und CaCl₂ der Firma Merck (in p.a. Qualität) verwendeten.

6.1.2.3 Kalibrierung der ZrO₂-pH-Elektrode

Die Kalibrierung der ZrO₂-pH-Elektrode erfolgte mit handelsüblichen pH-Puffern der Firma Alfa Aeser. Kalibriert wurde mit Puffern bei pH4, pH7 und pH10.

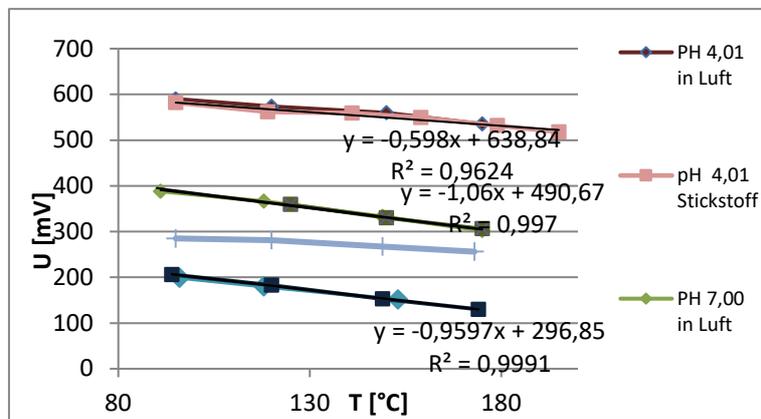


Abb. 6.7 Kalibrierung der pH-Elektrode mit handelsüblichen Alfa Aeser pH-Puffern

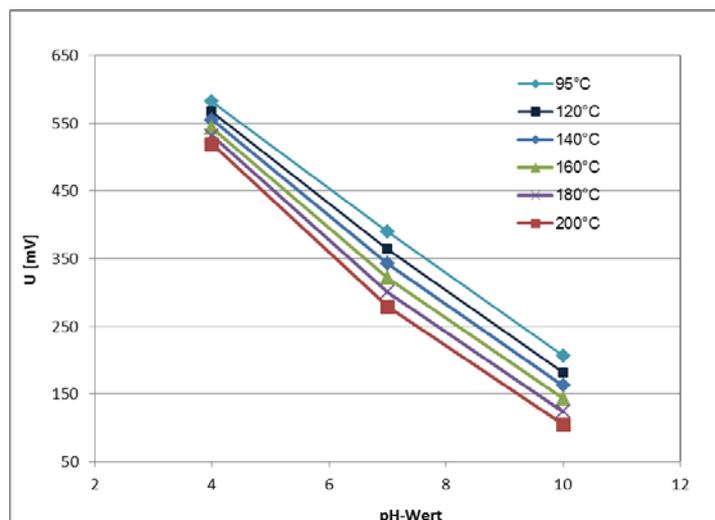


Abb. 6.8 Temperaturabhängige Potentialspannungen der ZrO₂-Elektrode

Die Kalibrierung der ZrO_2 -pH-Elektrode erfolgte mit den gemessenen Potentialspannungen und den Analysezertifikatangaben des Herstellers, sowie veröffentlichten Literaturdaten für die verwendeten Puffer für Temperaturen $> 50\text{ °C}$. Diese liegen für den pH-Puffer pH 4 und pH 7 vor /MID 90/. Die in der Literatur angegebenen pH-Werte bis zu 200 °C wurden mit den im Druckreaktor gemessenen Potentialspannungen U [mV] korreliert. Aus den vorliegenden Spannungen und Temperaturen lässt sich durch Regression folgende Kalibrierfunktion für die gemessenen Spannungen erstellen, die für den Temperaturbereich $95 - 200\text{ °C}$ einsetzbar ist (Daten s. Anhang A):

$$\text{pH} = -0,0197 * T[\text{K}] + (-0,0188) * U[\text{mV}] + 4,2 * 10^{-8} * U[\text{mV}] * T^2[\text{K}] + 19,1478 \quad (6.1)$$

Mit dieser Funktion lassen sich die gemessenen Potentialspannungen der ZrO_2 -Elektrode für den pH-Bereich $4 - 7$ in pH-Werte umrechnen. Diese müssen allerdings im Anschluss noch entsprechend der Temperatur und der Salzkonzentration korrigiert werden.

6.1.2.4 Druckabhängigkeit

Für die Erstellung einer Korrekturfunktion ist auch die Druckabhängigkeit auf die Messergebnisse zu berücksichtigen. Vorgenommen wurden daher systematischen Messungen bei unterschiedlicher Druckvorgaben mit dem pH4 Puffer der Firma Alfa Aesar. In Abb. 6.9 sind die Ergebnisse gegenübergestellt. Im Arbeitsbereich zwischen 6 und 99 bar ist zwischen den Messkurven kein signifikanter Unterschied erkennbar. Die beobachteten Abweichungen von max. 5 mv liegen im Rahmen der Messunsicherheit.

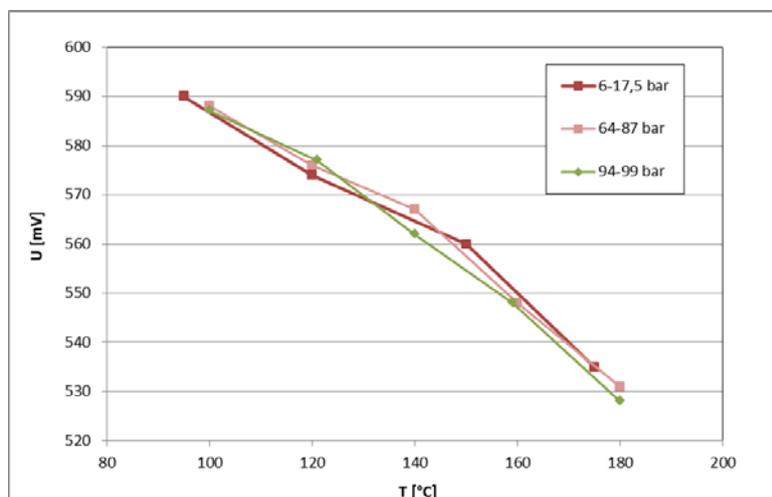


Abb. 6.9 Druckabhängigkeit der potentiometrischen Messungen des Alfa Aesar Puffer pH4

Der Einfluss variierender Drücke auf das potentiometrische Messsignal ist demnach deutlich geringer als zunächst angenommen. Zudem ist kein systematischer Einfluss erkennbar. Aus diesem Grund wurden die weiteren Versuchsreihen bei einem niedrigen Druckniveau durchgeführt. Dies ermöglichte neben einer einfacheren Handhabbarkeit und Schonung der Elektroden (Druckentlastung wurde minimiert) auch ein deutlich schnelleres Vorgehen.

6.1.2.5 Potentiometrische Messungen mit NaCl-Lösungen

Über systematische Messungen in salinaren Lösungen lässt sich der Zusammenhang zwischen Salzgehalt, Temperatur und pH-Wert bestimmen.

Die im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Messergebnisse für NaCl-haltige Lösungen bei verschiedenen Temperaturen sind im Einzelnen im Anhang aufgelistet. Es wurden zum einen Messreihen mit der Glaselektrode für den Temperaturbereich 20 °C – 90 °C (Anhang B), zum anderen für den Temperaturbereich 95 °C – 200 °C durchgeführt (Anhang C).

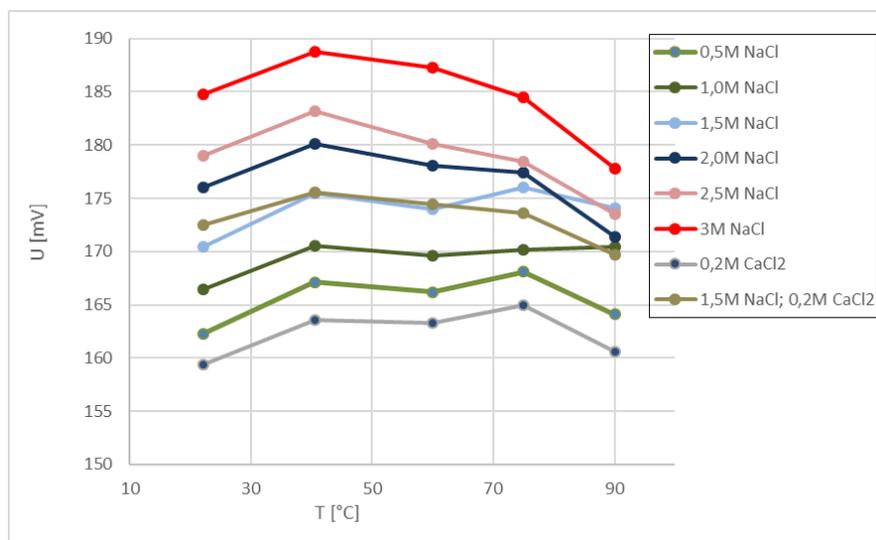


Abb. 6.10 Für den Temperaturbereich 20 – 90 °C mit der Glaselektrode gemessene Potentialspannungen salinärer Lösungen verschiedener Konzentrationen bei einer c_{H^+} -Konzentration von 10^{-4} M

In Abb. 6.10 sind die Rohmessdaten der potentiometrischen Messungen mit der Glaselektrode für den Temperaturbereich 20 – 90 °C dargestellt. Die aus diesen Ergeb-

nissen abgeleitete Transformationsfunktion (s. Kap.6.1.2.6) wurde für die spätere Berechnung und Auswertung der Messreihen des Druckreaktors benötigt. Mit Hilfe der Transformationsfunktion konnte der mit der Glaselektrode bei 25 °C ermittelte pH-Wert der salinaren Lösung im Druckreaktor auf die tatsächlich vorhandene H⁺-Konzentration (p_H) umgerechnet werden. Nach Ermittlung des pH-Wertes erfolgte die Erwärmung der Lösung im geschlossenen Druckreaktor und die regelmäßige Aufzeichnung der Potentialspannungen U [mV]. Abb. 6.11 stellt die Rohmessdaten dieser Messungen graphisch dar.

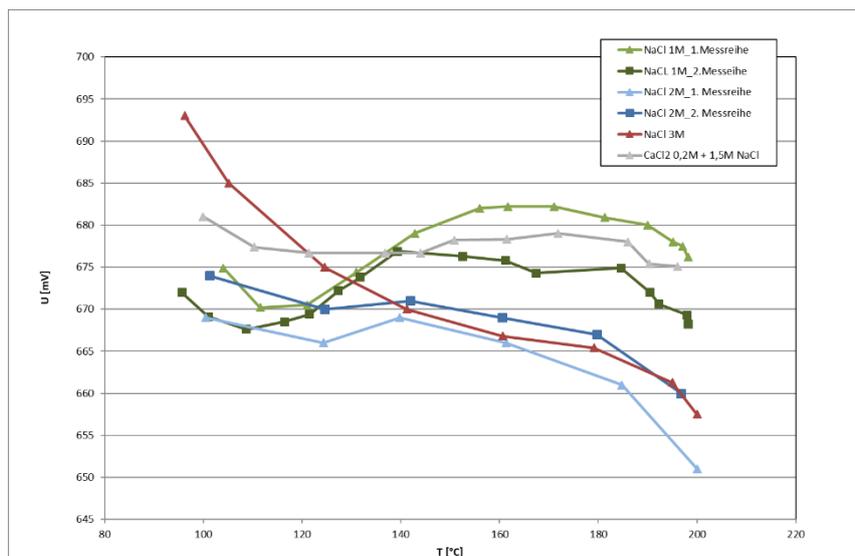


Abb. 6.11 Für den Temperaturbereich 95 °C - 200 °C im Druckreaktor gemessene Potentialspannungen salinaren Lösungen verschiedener Konzentrationen bei einer c_{H⁺}-Konzentration von 10⁻³ M

Bei der Betrachtung der Rohmessdaten der potentiometrischen Messungen im Druckreaktor (Abb. 6.11) fällt der sich mit zunehmender Temperatur deutlich ändernde Kurvenverlauf auf. Während die gemessenen Potentialspannungen zunächst mit steigender Temperatur abnehmen, steigen diese ab ca. Temperatur 130 °C wieder an und zeigen somit einen auffälligen Kurvenknick. Die Kurve für hoch salinare Lösung (NaCl 3M) zeigt einen davon abweichenden Verlauf. Analysekontrollen vor und nach den Messungen haben für alle Lösungen eine gleichbleibende c(H⁺) - Konzentration und Salzkonzentration ergeben. Daraus kann eine Zersetzung der Lösung ausgeschlossen werden. Die Spannungsänderungen ab 130 °C scheinen vielmehr an der Messtechnik als solche zu liegen. Die genaue Ursache konnte nicht geklärt werden. Ein möglicher Grund ist, dass sich die Elektrodeneigenschaften der Referenzelektrode mit zunehmender Einsatzdauer im Reaktor bzw. erhöhter

Temperatur verändert. Hierfür kommt ein beschleunigter Austausch des Innenelektrolyten mit der Salzlösung im Reaktor in Frage. Die Folge wäre eine schleichende Veränderung des Diffusionspotentials an der Grenzfläche zwischen Referenzelektrode und Umgebungslösung (Kap.6.1.2.6).

Aus diesem Grund wurden für die weitere Auswertung nur die gemessenen Potentialspannungen bis 130 °C herangezogen. Die ermittelten Potentialspannungen wurden gemäß der in Kap. 6.1.2.3 beschriebenen Kalibrierfunktion in pH-Werte umgerechnet. Dieser im Druckreaktor mit der ZrO₂-Elektrode beobachtete pH-Wert wird pH_{beo} genannt. Die Differenz (delta pH) zwischen der tatsächlich vorliegenden H⁺-Konzentration (pCH) und dem beobachteten pH (pH_{beo}) beschreibt die Messabweichung, welche sich durch den Salzgehalt der Lösung ergibt. Abb. 6.12 zeigt den Zusammenhang zwischen delta pH und der Temperatur für verschiedene saline Lösungen für den Temperaturbereich 95 °C – 130 °C.

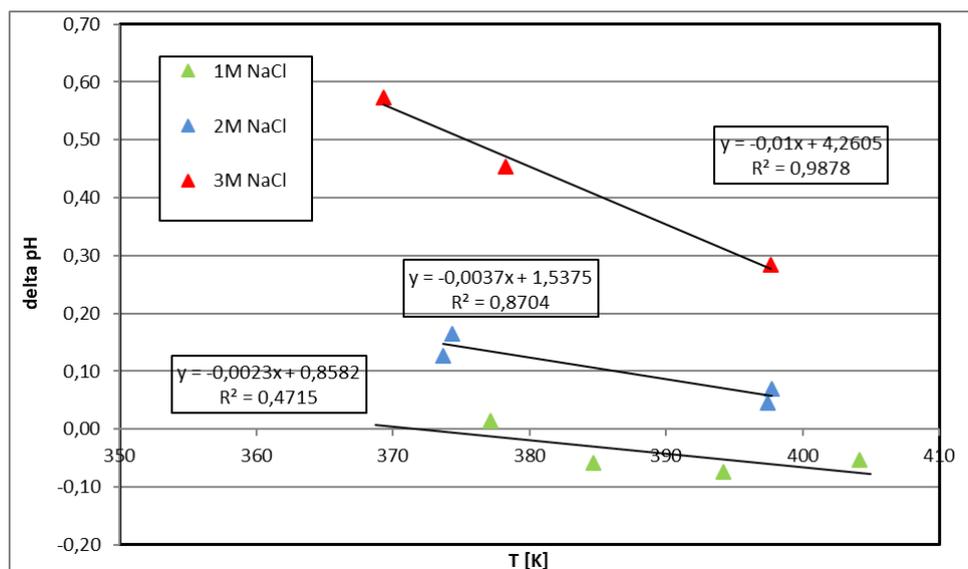


Abb. 6.12 Empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen delta pH und Temperatur für saline Lösungen im Temperaturbereich 95 °C – 130 °C

Setzt man einen linearen Zusammenhang zwischen Potentialspannung und Temperatur an (Abb. 6.12), so können mit dieser Funktion Werte in den geringfügig höheren Temperaturbereich extrapoliert werden.

6.1.2.6 Entwicklung von Transformationsfunktionen

Das gemessene Potential U einer pH-Messkette setzt sich zusammen aus dem Potential der pH-Elektrode U_H (hier Glaselektrode bis 90 °C; ZrO_2 -Elektrode 95 °C - 200 °C) und dem Potential der Referenzelektrode U_{Ref} (hier Silber-Silberchlorid Referenzelektrode).

$$U = U_H + U_{Ref} \quad (6.2)$$

Die Elektrodenpotentiale setzen sich jeweils zusammen aus den Standardelektrodenpotentialen U_H^0 und U_{Ag}^0 , einem Term, der Ionenaktivitäten a_{H^+} und a_{Cl^-} abbildet, sowie dem Diffusionspotential U_{Diff} (liquid junction potential) an der Referenzelektrode. Aus der Zusammenfassung der Teilpotentiale ergibt sich:

$$U = U_H^0 + U_{Ag}^0 + U_{Diff} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{H^+} - \frac{RT \ln(10)}{zF} \log a_{Cl^-} \quad (6.3)$$

Die Aktivitäten der gelösten Ionen sind das Produkt aus ihrer Konzentration c und ihrem Aktivitätskoeffizienten γ

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} c_{H^+} \quad (6.4)$$

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} c_{Cl^-} \quad (6.5)$$

Das Diffusionspotential U_{Diff} ist eine Funktion der Konzentrationsdifferenzen zwischen Messlösung und Innenelektrolyt in der Referenzlösung. Es ist messtechnisch nicht einzeln bestimmbar. Werden pH-Messungen in salinaren Lösungen durchgeführt, so ist eine Korrektur des gemessenen pH-Wertes (pH_{beo}) vorzunehmen. Dies ist notwendig, da die Salzfracht zusätzliche Änderungen des Standardzellpotentials an der Referenzelektrode /HAS 2014/ verursacht (s. Einleitung Kap. 6.1.2.1). Der Zusammenhang dieser Diffusionspotentialänderung kann wie folgt beschrieben werden:

$$pH_{beo} = -\log c_{H^+} + \frac{zF}{RT \ln(10)} U_{Diff} - \log \gamma_{H^+} \quad (6.6)$$

Somit setzt sich der beobachtete pH-Wert aus der messbaren Wasserstoffionenkonzentration und zwei medienabhängigen Größen zusammen (U_{Diff} und γ_{H^+}). Führt man für die medienabhängigen Größen den eigenständigen Term ΔpH ein, so beschreibt dieser:

$$-\Delta\text{pH} = \frac{zF}{RT\ln(10)} U_{\text{Diff}} - \log\gamma_{\text{H}^+} \quad (6.7)$$

Eingesetzt ergibt sich daraus der Zusammenhang:

$$\text{pH}_{\text{beo}} = -\log c_{\text{H}^+} - \Delta\text{pH} \quad (6.8)$$

bzw.

$$\text{pc}_{\text{H}^+} = -\log c_{\text{H}^+} = \text{pH}_{\text{beo}} + \Delta\text{pH} \quad (6.9)$$

Die Größe pcH beschreibt somit die erhaltene Wasserstoffionenkonzentration der Lösung. Dieser Ansatz wurde bereits 1993 von Runde /RUN 93/ angewendet. Aus Versuchsreihen mit definierten Vorgaben der Wasserstoffionen- und Salzkonzentrationen lässt sich somit für jedes beliebige Salz ein Zusammenhang zwischen dem gemessenen pH-Wert, der Konzentration und Wasserstoffionenkonzentration herstellen. Der gemessene pH_{beo} kann dann bei bekannter Korrekturfunktion mit dem sich ergebenden ΔpH Betrag entsprechend der Formel in die tatsächliche cH^+ -Konzentration transferiert werden.

Die im Rahmen dieses Vorhabens zur Berechnung des ΔpH -Wertes durchgeführten Messergebnisse für NaCl-haltige Lösungen bei verschiedenen Temperaturen sind im Einzelnen im Anhang aufgelistet. Es wurden zum einen Messreihen für den Temperaturbereich 20 – 90 °C, zum anderen für den Temperaturbereich 95 – 200 °C durchgeführt. Die beiden Messreihen lassen sich nicht direkt vergleichen, da die verwendeten Referenzelektroden andere Eigenschaften haben (u. a. einen anderen Innenelektrolyten). Die Korrekturfunktionen wurden daher separat für jeden Temperaturbereich bestimmt.

Für den Temperaturbereich 20 – 90 °C wurde aus den sich ergebenden Zusammenhängen über eine Regressionsanalyse folgende Korrekturfunktion für NaCl-Lösungen erstellt.

$$\Delta\text{pH} = 0,4476 * c_{\text{NaCl}} + (-0,0269) * T[\text{K}] + 4,220 * 10^{-5} * T[\text{K}]^2 + (-0,001) * (T[\text{K}] * c_{\text{NaCl}}) + 4,161 \quad (6.10)$$

mit:
c NaCl = Konzentration von NaCl in [mol/kg]
T [K] = Temperatur in Kelvin

Für den Temperaturbereich 95 – 130 °C ergibt sich die Korrekturfunktion:

$$\Delta \text{pH} = 1,70115 * c_{\text{NaCl}} + 0,00237 * T [\text{K}] + (-4,24 * 10^{-19}) * (T [\text{K}]^2 + (-0,00385) * (T [\text{K}] * c_{\text{NaCl}}) - 1,1836 \quad (6.11)$$

mit:

c_{NaCl} = Konzentration von NaCl in [mol/kg]

$T [\text{K}]$ = Temperatur in Kelvin

Die zur Berechnung des ΔpH -Wertes durchgeführten Messergebnisse für 0,2 M CaCl_2 -Lösungen bei verschiedenen Temperaturen sind im Einzelnen im Anhang B aufgelistet. Es liegen Messdaten für den Temperaturbereich 20 – 75 °C vor. Die sich mit Hilfe einer Regressionsanalyse ergebene Korrekturfunktion für diesen Temperaturbereich lautet:

$$\Delta\text{pH} = -0,0415 * T[\text{K}] + 6,432 * 10^{-5} * T[\text{K}]^2 + 6,579 \quad (6.12)$$

mit:

$T [\text{K}]$ = Temperatur in Kelvin

Die Betrachtung einer Mischlösung erfolgte in Anlehnung an das Bruchsaler Geothermalwasser mit einer NaCl (1,5 mol/kg), CaCl_2 (0,2 mol/kg) - Lösung. Es liegen Messdaten zwischen 20 und 75 °C und > 95 °C vor (s. Anhang B und C).

Für den Temperaturbereich 20 – 75 °C lässt sich folgende Korrekturfunktion bestimmen:

$$\Delta\text{pH} = 9,512 * 10^{-6} * T[\text{K}]^2 + (-0,00423) * T[\text{K}] * c_{\text{Salz}} + 1,4229 \quad (6.13)$$

mit:

c_{Salz} = Konzentration von Summe NaCl und CaCl_2 in [mol/kg]

$T [\text{K}]$ = Temperatur in Kelvin

Analog zu den mit reiner CaCl_2 gemachten Erfahrung ist anzumerken, dass die (geringe) CaCl_2 -Konzentration keinen großen Einfluss auf den berechneten ΔpH -Wert hat. Hier sind die NaCl-Konzentration und die Temperatur entscheidende Variablen.

Für den Temperaturbereich 95 – 130 °C ergibt sich für eine 1,5M NaCl, 0,2M CaCl_2 -Lösung folgende Korrekturfunktion:

$$\Delta\text{pH} = 1,876 * 10^{-6} * T[\text{K}]^2 + (-0,00268) * (T[\text{K}] * c_{\text{Salz}}) + 1,564 \quad (6.14)$$

mit:

c_{Salz} = Konzentration von NaCl und CaCl_2 in [mol/kg]

$T [\text{K}]$ = Temperatur in Kelvin

Mit Hilfe der oben aufgestellten Korrekturfunktionen lassen sich für die jeweiligen Salzlösungen für den entsprechenden Temperaturbereich delta pH-Werte berechnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.13 und Abb. 6.14 dargestellt.

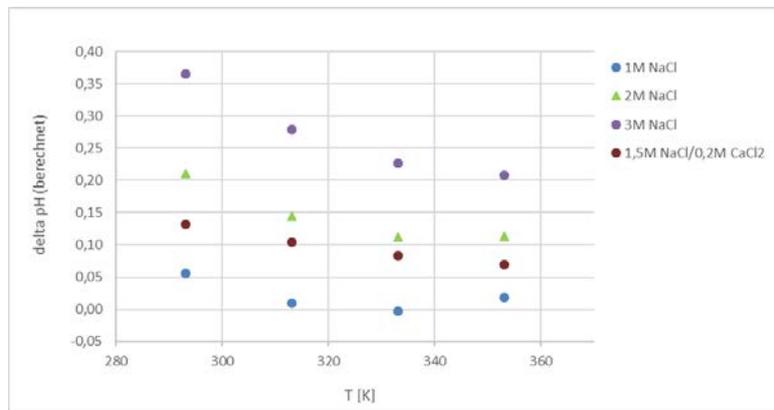


Abb. 6.13 Mit Korrekturfunktion berechnete Werte für ΔpH bei $T < 95\text{ °C}$ (Glaselektrode)

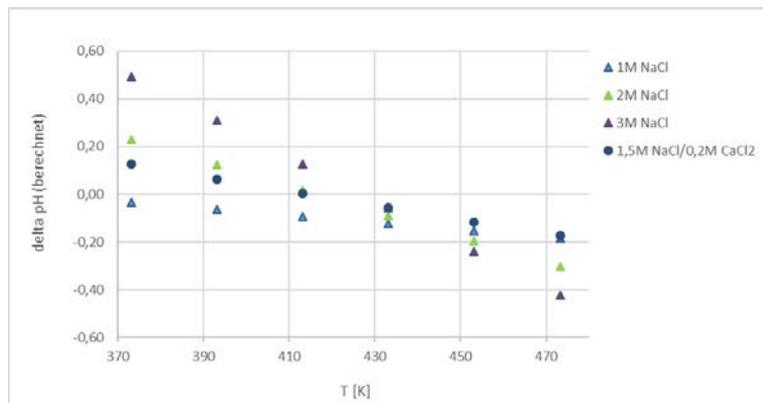


Abb. 6.14 Mit Korrekturfunktion berechnete Werte für ΔpH bei $T > 95\text{ °C}$ (Druckreaktor)

Aus Abb. 6.13 und Abb. 6.14 wird deutlich, dass die Werte für ΔpH mit steigender Temperatur absinken. Die Graphik zeigen allerdings auch die schlechte Korrelierbarkeit der beiden verwendeten Methoden. Eine direkte Ankopplung der Druckreaktormessungen an die Glaselektrodenmessungen im unteren Temperaturbereich ist nicht möglich, der Versatz der beiden Methoden zu groß, um eine belastbare Korrekturfunktion über den gesamten Temperaturbereich zu erhalten. Es konnte jedoch für beide Methoden separate Korrekturfunktionen erstellt werden. Bei der Anwendung der Kalibrierfunktion ist darauf zu achten, dass die jeweilige Funktion nur auf das beschriebene System und der jeweiligen Kalibrierung dazu anwendbar ist.

6.1.3 Methode zur experimentellen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in salinaren Lösungen mittels spektrophotometrischer Messungen

6.1.3.1 Einleitung und Problemstellung

Die Spektrometrie als alternative Methode zur potentiometrischen pH-Messung in salinaren Lösungen ist bereits seit längerem bekannt /RAG 06/, /MIL 09/, /MOS 04/, /ASS 14/. Bei dieser Spektrometrie wird das Konzentrationsverhältnis zweier unterschiedlich färbender Indikatorspezies (Ind = basische Indikatorspezies; IndH⁺ = saure Indikatorspezies) mittels UV-Spektrometer bestimmt. Die beiden Indikatorspezies stehen in einem bekannten Verhältnis zueinander, welches pH-abhängig ist.

Bohrunternehmen wie z. B. Schlumberger messen in-situ im Bohrloch UV-Absorptions- bzw. Transmissionsspektren mit Hilfe faseroptischer Messsysteme. Ein hierfür entwickeltes Patent beschreibt die Entwicklung eines optischen pH-Sensors, welcher drahtgebunden oder mit Hilfe eines Datenloggers ausgelesen werden kann /JIA 10/.

Elektronische, korrosive oder chemische Störfaktoren spielen bei der Spektrometrie im Gegensatz zur potentiometrischen Methode (Kap. 6.1.2) kaum eine Rolle. Allerdings verändern erhöhte Salzfrachten und erhöhte P/T-Bedingungen die Lage und ggf. Form der Indikatorbanden /KLO 47/. Dies ist begründet auf die sich mit der Hintergrundsalzkonzentration verändernden Aktivitätskoeffizienten der Indikatorspezies. Der in salinaren Lösungen ermittelte pH-Wert ist demzufolge ähnlich wie bei der potentiometrischen Methode nur ein scheinbarer pH, der keinen direkten Rückschluss auf die tatsächliche Wasserstoffionenkonzentration (c_{H^+}) erlaubt.

Um die tatsächliche Wasserstoffionenkonzentration (c_{H^+}) angeben zu können, ist daher eine Korrektur des ursprünglichen Messwertes notwendig. Bisher fehlt in der Geothermie ein verlässliches Modell für spektrometrische Messungen, mit dem pH-Werte salinärer Thermalwasser auch bei höheren Temperaturen korrigiert werden können.

Innerhalb dieses Vorhabens soll ein Messverfahren entwickelt werden, welches zur experimentellen Bestimmung der Zusammenhänge Druck, Temperatur, Salinität, pH und letztendlich zur der Erstellung einer Korrekturfunktion dient.

6.1.3.2 Vorversuche

Für die Entwicklung eines spektrophotometrischen Messverfahrens, welches für salinaren Lösungen eingesetzt werden kann, ist zunächst die Auswahl eines geeigneten H⁺-Indikators ausschlaggebend. Er muss druck- und temperaturstabil und gut wasserlöslich sein. Außerdem darf seine Struktur durch Anwesenheit von Salz nicht verändert oder gar zerstört werden.

Eine Auswahl verschiedener Farbindikatoren, deren Farbumschläge den relevanten pH-Wertbereich von Thermalwasser abdecken, wurde daher in Vorversuchen zunächst auf Druck-, Temperatur- und Salzstabilität getestet.

Tab. 6.6 Auswahl der in Vorversuchen getesteten H⁺-Farbindikatoren

H ⁺ -Indikator	IndH ⁺ -Spezies	Umschlagsbereich	Ind-Spezies
Bromkresol grün	gelb	3,8-5,4	blau-grün
Bromkresol violett	gelb	5,2-6,8	violett
Bromphenolblau	gelb	3,0-4,6	violett
Methylorange	rot	3,1-4,4	orange
Phenolrot	gelb	6,8-8,4	rot

Vor Salzzugabe, Temperatur und Druckerhöhung wurde zunächst die optimale Indikator-konzentration ermittelt. Gut messbare Extinktionen konnten im Indikator-Konzentrationsbereich zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ mol/kg erzielt werden (s. Diagramme Anhang D).



Abb. 6.15 Vorversuche zur Bestimmung des optimalen Konzentrationsbereiches der H⁺-Indikatoren

Für alle weiterführenden Versuche wurde mit einer mittleren Konzentration von $6 \cdot 10^{-5}$ [mol/kg] Indikatorkonzentration gearbeitet. Alle H^+ -Indikatoren wurden im Druckreaktor mindestens 2 h auf 200 °C erhitzt. Dies erfolgte auch unter Zusatz von realistischen Salzkonzentrationen (3M NaCl, 0,2M $CaCl_2$). Die im Anschluss aufgenommenen UV-Spektren wurden mit den vor Versuchsbeginn aufgezeichneten UV-Spektren verglichen. Die Ergebnisse sind im Anhang D dargestellt.

Nicht alle getesteten H^+ -Indikatoren sind geeignet, mit hoher Salzkonzentration erhitzt zu werden. So zeigt z. B. Methylrot, ein handelsüblicher, gängiger H^+ -Indikator keine Stabilität gegenüber Salz und hohen Temperaturen. Der typische UV-Peak von Methylrot verschwindet komplett nach Salzzugabe und Erhitzen der Lösung. Der ursprünglich eingestellte pH-Wert von 6,07 änderte sich auf pH 4,75 nach Erhitzung des Indikators. Andere H^+ -Indikatoren zeigen zwar auch weiterhin die typischen Absorptionswellenlängen, doch sind diese nach dem Vorversuch stark reduziert. Als Beispiel hierfür ist Bromkresolgrün zu nennen. Dieser H^+ -Indikator wäre aufgrund seines Umschlagbereiches von pH 3,8 – 5,4 sehr gut für die pH-Messung des Bruchsaler Thermalwassers geeignet gewesen, doch konnte die Stabilität der Absorptionsspektren insbesondere der sauren Spezies als nicht zufriedenstellend bewertet werden.

Von den oben genannten H^+ -Indikatoren (Tab. 6.6) scheint Bromphenolblau (BPB) am ehesten für pH-Messungen in salinaren Lösungen geeignet zu sein. Mit diesem H^+ -Indikator wurde im Laufe des Vorhabens weitergearbeitet. Detaillierte UV-Spektren des Bromphenolblaus sind im Anhang D aufgeführt.

6.1.3.3 Beschreibung des Messverfahrens

Die UV-Messungen wurden zum einen für hohe Temperaturen und Drücke mit der speziell angefertigten UV-Sonde im Druckreaktor durchgeführt, zum andern erfolgten die Messungen der temperaturabhängigen Spektren des im Vorfeld ausgewählten H^+ -Indikators mit einem Shimadzu Spektralphotometer.

Für die Messung mit dem Spektralphotometer wurden die Lösungen entsprechend der Vorgaben angesetzt, vortemperiert und in die vorgewärmte Küvette (Schichtdicke 1 cm) des Photometers gefüllt. Die vor der Auswertung der Indikator-Spektren aufgezeichneten Referenzspektren (identische Vorgehensweise ohne H^+ -Indikator) wurden im Anschluss automatisch von UV-Spektrum der gemessenen Lösung subtrahiert. Aufgezeichnet wurden die UV - Spektren im Wellenlängenbereich 300 nm – 800 nm.

Für die Messungen mit dem Druckreaktor ist die UV-Sonde in die Deckelkonstruktion zu schrauben, die Lösung in den Druckreaktor zu füllen und nach Verschluss des Druckreaktors dieser auf die jeweils gewünschte Temperatur zu bringen. Bei konstanter Temperatur war zunächst ein Referenzspektrum der vorliegenden Lösung ohne Indikator zu erstellen. Im Anschluss erfolgte eine Messung mit Indikator, korrigiert mit dem Referenzspektrum wurde manuell. Die Aufzeichnung der Spektren erfolgte simultan für den Wellenlängenbereich 200 – 1200 nm.

6.1.3.4 Messergebnisse

Für eine quantitative Auswertung der vorliegenden Konzentrationen der jeweiligen Indikatorspezies ist die Kenntnis der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten (pKs) beider Indikatorspezies (IndH⁺ und Ind) notwendig. Dies bedeutet, dass zunächst für den ausgewählten Indikator Bromphenolblau (s. Kap. 6.1.3.2) temperaturabhängige Spektren der basischen und der sauren Indikatorspezies zu erstellen waren. Hierfür wurden Lösungen von Bromphenolblau (BPB) mit den pH-Werten pH2 und pH10 angesetzt.

Die aufgezeichneten UV-Spektren der basischen und sauren Indikatorspezies sind im Anhang D dargestellt.

Ausgehend vom Lambert-Beerschen Gesetz, der fundamentalen Gleichung der Photometrie,

$$E = \varepsilon cd \tag{6.15}$$

mit:

E = Extinktion (dimensionslos)

ε = molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient

c = Stoffmengenkonzentration der Lösung in mol/kg

d = Schichtdicke der Messküvette (hier 1 cm).

lässt sich aus den erstellten ermittelten UV-Spektren der Extinktionskoeffizient für die sauren (IndH⁺) und basischen Indikatorspezies (Ind) für die jeweilige Temperatur wie folgt berechnen:

$$\varepsilon = \frac{E}{cd} \tag{6.16}$$

Mit Kenntnis der Extinktionskoeffizienten der reinen basischen und sauren Indikatorspezies ist nunmehr die Berechnung der Konzentrationen beider Spezies (Ind und IndH⁺) aus den gemessenen UV-Spektren für die jeweilige Temperatur möglich (s. Kap. 6.1.3.5).

Die UV-Spektren für Bromphenolblau für unterschiedliche Temperaturen und Salzkonzentrationen sind detailliert in Anhang E aufgeführt. Alle Messungen wurden mit einer H⁺-Indikatorkonzentration von $6 \cdot 10^{-05}$ [mol/kg] durchgeführt.

6.1.3.5 Entwicklung einer Transformationsfunktion

Für die Umrechnung der in den Spektren ermittelten Extinktionen in die tatsächlich vorliegende Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} , ist die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K_s der Reaktion notwendig. K_s ist temperatur- und konzentrationsabhängig und berechnet sich wie folgt:

$$K_s = [c_{H^+}] \cdot [c_{Ind}] / [c_{IndH^+}] \quad (6.17)$$

mit:

K_s = Gleichgewichtskonstante

c_{H^+} = Wasserstoffionenkonzentration [mol/l]

c_{Ind} = Konzentration der basischen Indikatorspezies

c_{IndH^+} = Konzentration der sauren Indikatorspezies

Hieraus ergibt sich der p K_s Wert des Indikators wie folgt:

$$pK_s = -\log K_s \quad (6.18)$$

Ist der p K_s -Wert des Indikators bekannt und liegen die Konzentrationen von Ind und IndH⁺ aus dem gemessenen Spektrum vor, so kann daraus die tatsächliche c_{H^+} -Konzentration berechnet werden.

$$c_{H^+} = \frac{K_s}{c_{Ind} / c_{IndH^+}} \quad (6.19)$$

Die Ermittlung vom K_s bzw. dem p K_s von Bromphenolblau ist somit ein wichtiger Schritt bei der Entwicklung dieser spektrophotometrischen Methode, um die c_{H^+} -Konzentration realer Lösungen zu erhalten.

Ermittlung der pKs-Werte von BPB

Für die systematische Ermittlung der pKs-Werte von BPB für den erwarteten Messbereich (Umschlagbereich des Indikators) wurde der Indikatorlösung eine definierte Menge Kaliumhydrogenphthalat-Puffer (Alfa Aesar SpecPure, pH 4,01, Nist) zugegeben. Dieser bewirkte, dass beide Indikatorspezies (Ind und IndH⁺) in einer ausreichenden Menge vorhanden waren. Aus den Extinktionen der gemessenen Spektren der gepufferten Lösung, bei unterschiedlichen Temperaturen konnten dann die tatsächlich vorliegenden Konzentrationsanteile der beiden Indikatorspezies berechnet werden.

Die Berechnung der beiden Indikatorspezies-Konzentrationen erfolgte jeweils mit Hilfe einer Regressionsanalyse. Bei der durchgeführten Polynomanpassung dienen die im Vorfeld ermittelten Extinktionskoeffizienten der reinen basischen und sauren Indikatorspezies als Matrixgrundlage.

Ausgewertet wurden UV-Spektren, die bis 90 °C mit dem UV-Spektrophotometer und > 95 °C mit dem Druckreaktor aufgezeichnet wurden. Berücksichtigt wurden jeweils die Wellenlängen zwischen 300 und 800 nm. Abb. 6.16 zeigt die berechneten pKs-Werte für BPB bis 90 °C.

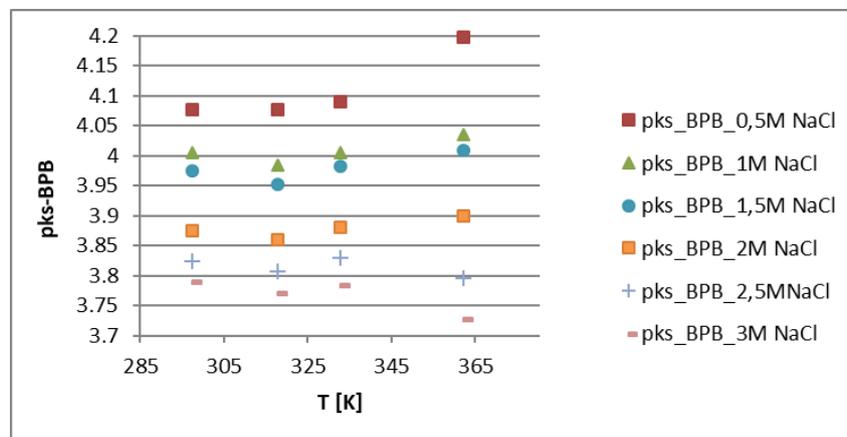


Abb. 6.16 Mit dem Shimadzu-UV Spektrophotometer empirisch bestimmte pKs Werte für BPB in Abhängigkeit zur Temperatur bis 90 °C

Auffällig ist die nur sehr geringe Abweichung der ermittelten pKs-Werte unterschiedlicher Temperaturen zueinander. Die größten Abweichungen von der Ausgleichsgerade (Abb. 6.17) sind bei Temperatur von 89 °C zu beobachten. Hier ist allerdings anzumerken, dass die für die Ermittlung des pH-Wertes benutzte Glaselektrode bei dieser hohen Temperatur in ihrem maximal zulässigen Arbeitsbereich liegt. Die Messwerte sind bei 89 °C weniger stabil, daher

sind die Unsicherheiten der pH-Wert Bestimmung entsprechend größer als bei den niedrigeren Temperaturen.

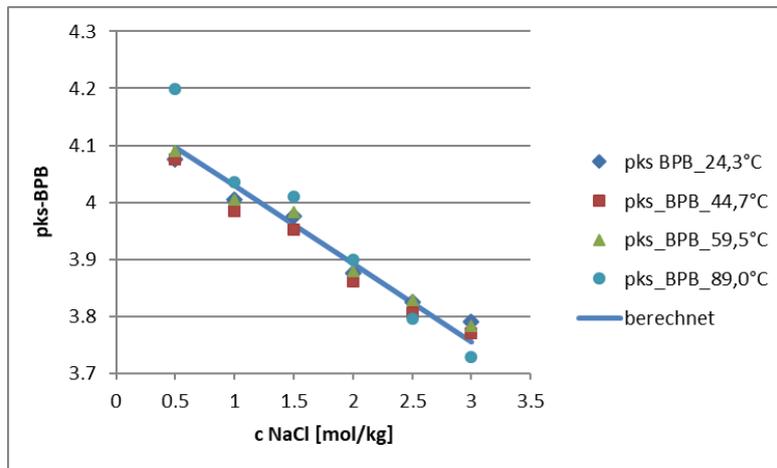


Abb. 6.17 Empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen den berechneten pKs-Werten von BPB und der Salzkonzentration bis 90 °C

Die Tatsache, dass die Temperatur einen so geringen Einfluss auf den pKs von BPB ausübt, ermöglicht die Aufstellung einer robusten pKs-Korrekturfunktion für den Temperaturbereich 20 – 90 °C:

$$pKs(BPB) = -0,1366 \cdot c(\text{NaCl}) + 4,166 \quad (6.20)$$

In Abb. 6.18 sind die berechneten pKs-Werte für BPB in 3M NaCl für den höheren Temperaturbereich dargestellt. Die pKs-Werte für 3M NaCl-Lösung > 95 °C zeigen analog zu den niedrigeren Temperaturen keinen temperaturabhängigen Trend.

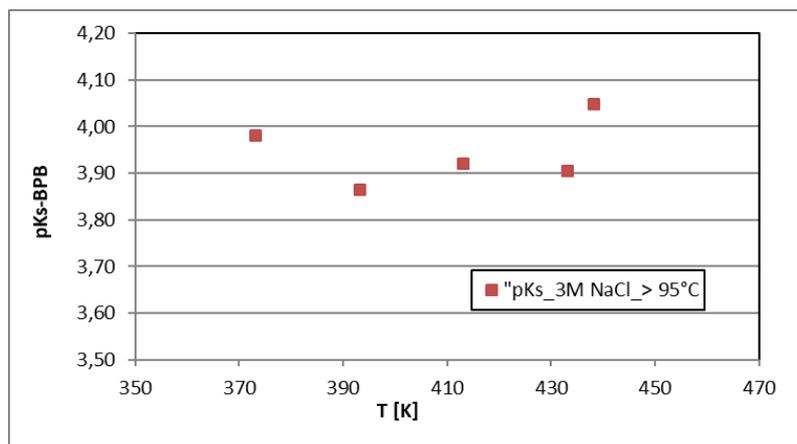


Abb. 6.18 Mit dem Druckreaktor empirisch bestimmte pKs Werte für BPB in 3 M NaCl-Lösung in Abhängigkeit zur Temperatur

6.1.4 Vor-Ort Messungen zur Bestimmung der Azidität geothermaler Fluide

6.1.4.1 Einleitung

Ziel der Vor-Ort-Messungen war die Überprüfung der im Labor erstellten Methode zur Messung der Azidität salinärer Lösung an realen geothermalen Lösungen. Neben der Überprüfung der praktischen Handhabbarkeit des Verfahrens im Feldeinsatz, sollte zudem die ermittelten Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung, Messsignal und tatsächlichem pH-Wert unter den gegebenen Druck-Temperatur-Bedingungen sein.

Hierfür war es notwendig möglichst originales Thermalwasser aus der Tiefe unter realistischen P/T-Bedingungen zu gewinnen. Die GRS bekam im November 2017 die Möglichkeit den Druckreaktor an den Förderbrunnen der Geothermieanlage Insheim anzuschließen, um so Messungen im Thermalwasser mit einer Temperatur von 165 °C bei einem Anlagendruck von ca. 20 bar direkt im Druckreaktor vornehmen zu können.

Zusätzlich zu den Vor-Ort-Messungen mit dem Druckreaktor wurde Thermalwasser für eine chemische Analyse innerhalb des GRS Labors entnommen.

6.1.4.2 Geländeeinsatz Geothermieanlage Insheim

Der vom 27. - 29.11.2017 durchgeführte Geländeeinsatz in der Geothermieanlage Insheim ermöglicht die Überprüfung der vorab im Labor aufgestellten Messmethode zur Bestimmung der Azidität salinärer Lösungen.

Nach Aufbau aller benötigten Gerätschaften (Abb. 6.20) erfolgte eine Befüllung des Druckreaktors mit ca. 500 ml Thermalwasser, welches im Vorfeld der Rohrleitung über ein mobiles Kühlungssystem entnommen wurde. Das von EnBW zur Verfügung gestellte Kühlsystem (Abb. 6.19) kühlt heiße Geothermialösungen soweit hinunter, dass eine problemloses Handling vor Ort gut möglich ist.



Abb. 6.19 EnBW-Kühlersystem (links) und Einbau der Elektroden in den Druckreaktor vor Ort (rechts)

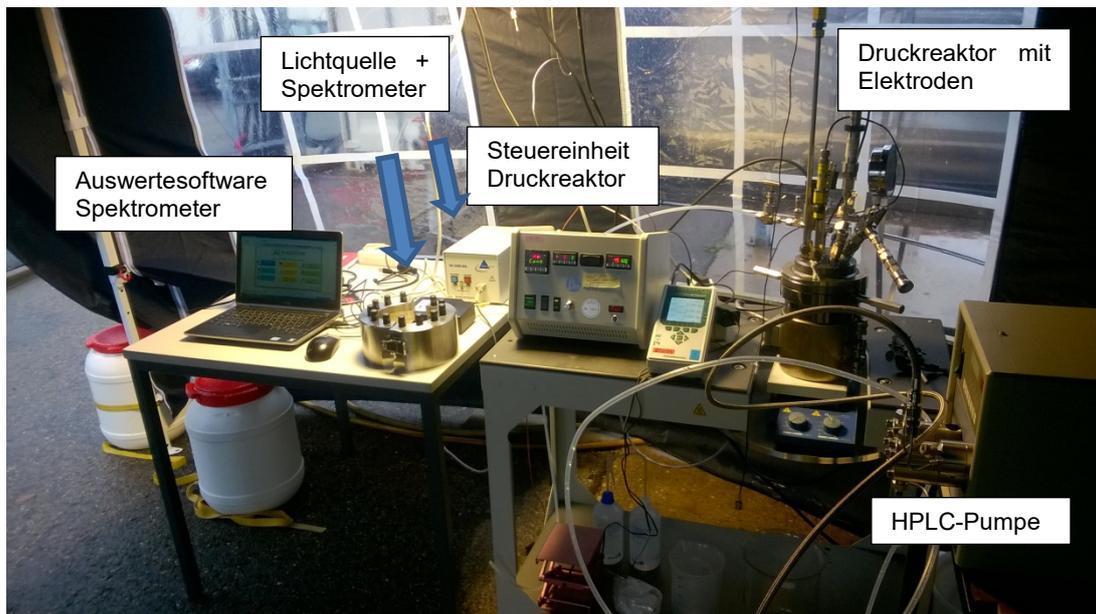


Abb. 6.20 Equipment für potentiometrische und spektrophotometrische Messungen der Azidität vor Ort in der Geothermieanlage Insheim

Nach dem Verschließen, Spülung des überstehenden Gasraumes mit N_2 -Gas und erfolgter Dichtigkeitsprüfung wurde das Thermalwasser im Druckreaktor auf die vor Ort gegebenen Anlagebedingungen (20 bar; 165 °C) gebracht. Nun wurde der Zulauf zur

Rohrleitung geöffnet und der Druckreaktor kontinuierlich von Geothermalwasser durchströmt. Spannungsmessungen zur Ermittlung der Azidität erfolgten sowohl im Durchfluss als auch nach Schließung der Ventile und erneuter Einstellung auf die gegebenen P/T-Bedingungen.

Nach Aufzeichnung der vorliegenden Spannungen und Abschluss der potentiometrischen Messungen wurde für die im Anschluss durchgeführten UV-Messungen ein Referenzspektrum der vorliegenden Lösung bei Soll-Messtemperatur abgespeichert. Danach wurde eine definierte Menge Indikatorlösung über eine HPLC-Pumpe in den Druckreaktor geleitet. Verwendet wurde eine Bromphenolblau-Lösung ($c= 6 \times 10^{-5}$ mol/l), deren Charakteristika bereits im Vorfeld im Labor bestimmt wurden (s. Kap. 6.1.3.2). Die Aufzeichnung der UV-Spektren erfolgte nach erneuter Anpassung des Druckreaktors an die vor Ort Bedingungen.

6.1.4.3 Auswertung

Die Messergebnisse der potentiometrischen Messungen vor Ort, in Insheim, sind in Tab. 6.7 aufgeführt.

Tab. 6.7 Messdaten der vor Ort, in der Geothermieanlage Insheim, durchgeführten potentiometrischen Messungen am 28.11.2017

Datum/Uhrzeit	Randbedingungen während der Messung	P/T-Bedingungen	Spannung [mV]
28.11.2017; 12:30 Uhr	nach Aufheizung des vorgelegten Thermalwassers (Zu- und Ablauf geschlossen)	9,76 bar; 166,2 °C	446,1
28.11.2017; 12:40 Uhr	Messung im Durchfluss (Zu- und Ablauf geöffnet)	14,47 bar; 156,6 °C	527,8
28.11.2017; 13:05 Uhr	Messung nach Schließung des Zu- und Ablaufes;	18,66 bar; 165,8 °C	518,3

Datum/Uhrzeit	Randbedingungen während der Messung	P/T-Bedingungen	Spannung [mV]
28.11.2017; 13:16 Uhr	Wiederholungsmessung nach komplettem Austausch des Thermalwassers (Schließung des Zu- und Ablaufes)	19,7 bar; 160,4 °C	520,5
28.11.2017; 13:25 Uhr	Zu-Ablauf leicht geöffnet	19,2 bar; 161,8 °C //	521,3
13:40 Uhr		23,7 bar; 165 °C	517,3

Die aufgezeichneten Potentialspannungen vor Ort (Tab. 6.7) wurden zunächst mit der erstellten Kalibrierfunktion der ZrO_2 -Elektrode in pH-Werte transferiert und diese entsprechenden der Salzkorrekturfunktion korrigiert. Die Ergebnisse der Umrechnung sind Tab. 6.8 zu entnehmen.

Tab. 6.8 Gemessene Potentialspannungen, pH-Werte und salzkorrigierte pH-Werte (pCH) des Insheimer Geothermalwassers vom 28.11.2017

Randbedingungen während der Messung	Spannung [mV]	pH-Wert	pCH+
nach Aufheizung des vorgelegten Thermalwassers (Zu- und Ablauf geschlossen)	446,1	5,72	5,59
Messung im Durchfluss (Zu- und Ablauf geöffnet)	527,8	4,85	4,72
Messung nach Schließung des Zu- und Ablaufes	518,3	4,95	4,82
Wiederholungsmessung nach komplettem Austausch des Thermalwassers (Schließung des Zu- und Ablaufes)	520,5	4,93	4,80
Zu-Ablauf leicht geöffnet	521,3	4,92	4,79
	517,3	4,96	4,83

Der höchste p*H*-Wert (p*H* 5,59) wurde im Druckreaktor zu Beginn der Messung am vorgelegten Thermalwasser gemessen. Hier ist zu beachten, dass es sich nicht um Originalthermalwasser, sondern um bereits abgekühltes und erneut aufgewärmtes Thermalwasser handelt. Diese Lösung ist gegenüber der Originallösung bereits deutlich verändert. Frisches Thermalwasser, welches keine Abkühlung erfahren hat, weist einen deutlich geringeren p*H*-Wert auf. Dieser vor Ort ermittelte p*H*-Wert liegt je nachdem, ob im Durchfluss oder bei geschlossenen Ventilen gemessen wurde, zwischen p*H* 4,72 und p*H* 4,83.

Unmittelbar nach dem Abschluss der potentiometrischen Messungen erfolgt die Bestimmung des UV-Spektrums. Nach Zugabe von 30,5 g Indikatorlösung (Bromphenolblau. Lösung $c = 6 \times 10^{-5}$ mol/kg) über eine HPLC-Pumpe wurde simultan ein Spektrum über den gesamten Wellenlängenbereich (200 – 1200 nm) von der UV-Sonde aufgezeichnet. Der Abzug des vorab gespeicherten Referenzspektrums erfolgte direkt während der vor Ort Messung. Die graphische Auswertung der spektrophotometrischen Messungen ist in Abb. 6.21 dargestellt.

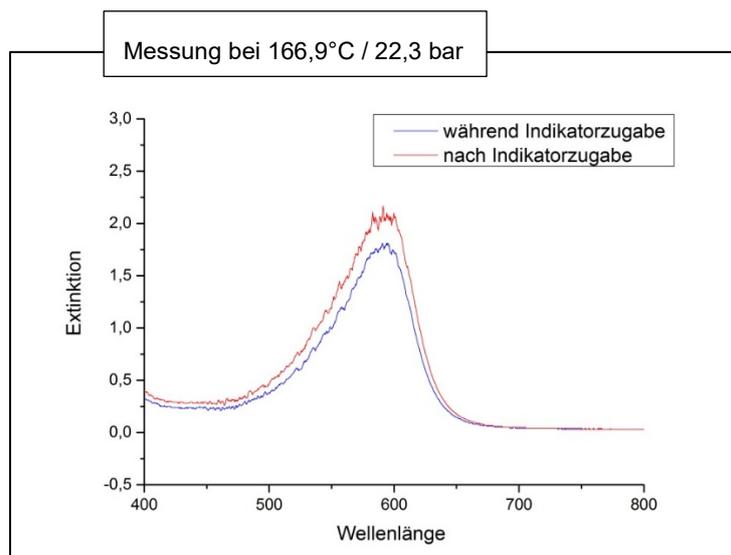


Abb. 6.21 Referenzspektrum korrigierte UV-Messungen der Vor-Ort Messung in der Geothermieanlage Insheim am 28.11.2017

Verwendet man die erstellte robuste p*K*_s-Funktion (6.21) und wendet diese für das Insheimer Thermalwasser an, so ergibt sich für BPB ein p*K*_s-Wert für das Insheimer Thermalwasser vor Ort Parameter von

$$pK_s = -0,1366 * c \text{ NaCl} + 4,166 = 4,002 \quad (6.21)$$

mit:
 $c \text{ NaCl} = 1,2 \text{ mol/kg}$

Daraus ergibt sich ein K_s von $9,95 \cdot 10^{-05}$. Entsprechend der Gleichung 6.21:

$$c_{H^+} = \frac{K_s}{c_{Ind}/c_{IndH^+}} \quad (6.22)$$

berechnet sich der pH-Wert aus den gemessenen Spezieskonzentrationen der UV-Spektren und einem K_s -Wert von $9,95 \cdot 10^{-05}$ zu p_{cH} 4,55. Hier ist zu beachten, dass die Korrekturfunktion streng genommen nur für den Temperaturbereich bis 90 °C gültig und eine Extrapolation bis auf 165 °C stark fehlerbehaftet ist. Die tatsächliche Konzentration der Lösung vor Ort wird aber berücksichtigt, sodass dieser Wert zu Vergleichszwecken herangezogen werden kann.

Wertet man die vor Ort Messungen mit den im Druckreaktor bei höheren Temperaturen erzeugten Messergebnissen aus, so beträgt der pK_s -Wert von BPB bei 165 °C 4,048. Dieser Wert ist aber nur für 3 M NaCl gültig. Hier ist somit die Temperatur, nicht aber die korrekte NaCl-Konzentration von 1,2 mol/kg berücksichtigt. Die Auswertung der Spektren ergibt in diesem Fall einem K_s -Wert von $8,95 \cdot 10^{-05}$ und einen p_{cH} -Wert von 4,60.

Chemische Analyse Insheimer Thermalwasser

Am 28.11.2017 wurde zu Beginn der vor Ort Druckreaktormessung Insheimer Thermalwasser an der Probenahmestelle Gt I2 gewonnen. Nach einer ausreichend langen Spülzeit erfolgte die Probenahme einer adäquaten Menge über einen mobilen Kühler der EnBW in PE-Flaschen. Die Proben wurden im Feld nicht gefiltert und konserviert. Die Analyse des Thermalwassers erfolgte im akkreditierten GRS Labor.

Tab. 6.9 Analysierte physikalische Parameter des Insheimer Thermalwassers vom 28.11.2017 (GRS gGmbH)

Parameter
Temperatur bei Dichtebestimmung im Labor
Dichte (Dichteschwinger)
Temperatur bei pH-Wertbestimmung im Labor
pH-Wert Labor
Temperatur bei Leitfähigkeitsmessung im Labor
Leitfähigkeit Labor

Tab. 6.10 Chemische Analyten des Insheimer Thermalwassers vom 28.11.2017
(Labor: GRS gGmbH)

Element	Verfahren
Antimon	ICP-MS
Arsen	ICP-OES
Barium	ICP-OES
Blei	ICP-MS
Bor	ICP-OES
Calcium	ICP-OES
Cäsium	ICP-MS
Eisen	ICP-OES
Kalium	ICP-OES
Lithium	ICP-OES
Magnesium	ICP-OES
Mangan	ICP-OES
Natrium	ICP-OES
Rubidium	ICP-OES
Strontium	ICP-OES
Sulfat	ICP-OES
Zink	ICP-OES
Ammonium	Photometrie
Nitrat	Photometrie
Nitrit	Photometrie
Phosphat	Photometrie
Hydrogenkarbonat	p- und m-Wert Bestimmung
Karbonat	p- und m-Wert Bestimmung
Kohlendioxid Lösung	p- und m-Wert Bestimmung
Bromid	Titration
Chlorid	Titration
Iodid	Titration
Ionenbilanzfehler [%]	

n.b.: nicht bestimmbar

Die chemische Analyse des Thermalwassers diene in erster Linie dazu, zu sehen, ob im Vergleich zu den bisherigen Analysen /SEI 16/ eine Abweichung der vor Ort Bedingungen vorliegen, die ggf. eine Veränderung des pH-Wertes mit sich bringen könnten.

Fazit Geländeeinsatz

Die mit Hilfe der erstellten Transformationsfunktionen ermittelten salz- und temperaturkorrigierten pcH-Werte der vor Ort Messung am 28.11.2017 am Insheimer Thermalwasser liegen für die potentiometrischen Messungen bei pH 4,72 bis pH 4,83. Die spektrophotometrischen Messungen ergeben einen leicht niedrigeren pH-Wert von 4,55 bzw. 4,60. Beide Verfahren wurden am frischen, heißen Thermalwasser nach Abschluss der Ventile und Druckkonstanz bei Leitungsdruck gemessen, allerdings nicht zeitgleich. Erst nach Beendigung der potentiometrischen Messung wurde der H⁺-Indikator induziert und eine spektrophotometrische Messung durchgeführt. In Anbetracht der Tatsache, dass die Lösung im Druckreaktor durch die Zugabe der Indikatorlösung abgekühlt wurde und es Zeit bedarf, das Thermalwasser erneut auf die ursprüngliche Temperatur aufzuheizen, sind die Abweichungen der beiden Verfahren zueinander als vertretbar zu bezeichnen.

Die vor Ort Messungen des pcH-Wertes an Originalthermalwasser zeigen einen deutlichen Unterschied zur pH-Wertbestimmung, welche an bereits abgekühltem Wasser, unter Atmosphärendruck durchgeführt wurde. Ein vor Ort Wert von ~ pcH 4,7 steht einem Laborwert von pH 5,8 (Tab. 6.9) gegenüber. Dieser Unterschied des pH-Wertes ist bei Betrachtungen von Modellierungen, die im Zusammenhang mit der Bildung von Scaling durchgeführt werden, zu berücksichtigen.

Betrachtet man die Messergebnisse, so kann festgestellt werden, dass die angewendeten Verfahren geeignet sind, um realistische pcH-Werte von Thermalwasser zu erhalten.

Für die tägliche Routinekontrolle des Thermalwassers müssten die angewendeten Messverfahren jedoch weiter modifiziert werden, um den Zeit- und Materialaufwand zu reduzieren. Der Dauereinsatz einer eingetauchten UV-Sonde erscheint angesichts ihrer Materialanfälligkeit als nicht ratsam. Denkbar wäre stattdessen das Thermalwasser in einem Bypass mit einem Indikator zu versetzen und die UV-Absorption über ein druckdichtes Glasfenster von außen zu beobachten. Die Auswertung der Messung könnte analog zur Messung im Druckreaktor erfolgen.

6.1.5 Qualitätskontrolle mit Hilfe von Vergleichsmessungen

Üblicherweise erfolgt die Überprüfung der Qualität von Laboranalysen über die Teilnahme an offiziellen Ringversuchen. Für saline Lösungen jedoch werden derzeit keine Ringversuche von akkreditierten Ringversuchsveranstalter angeboten. Zu finden sind lediglich Ringversuche, deren Lösungskonzentration die von Meerwasser nicht übersteigt. In dem Fall eines Vergleichs höher salinärer Lösungen muss auf Laborvergleichsmessungen zurückgegriffen werden.

Im Rahmen des ANEMONA-Vorhabens war vorgesehen, die Vergleichbarkeit von Ergebnissen chemischer Analysen von Thermalwasser aus unterschiedlichen Laboren miteinander zu vergleichen.

Hierfür war es notwendig, dass alle drei beteiligten Labore (EnBW, Uni Göttingen, GRS) eine identische Probe eines Thermalwassers erhalten und diese hinsichtlich vorab definierter Parameter nach der jeweiligen gängigen Methode des Labors bestimmen. Die von EnBW im Januar 2017 zur Verfügung gestellte Lösungsprobe wurde im Geothermie Kraftwerk Bruchsal gewonnen und allen Instituten zeitgleich für eine Analyse überreicht. In Tab. 6.11 sind die einzelnen Analyten und angewendeten Methoden dieser Messkampagne aufgelistet.

Tab. 6.11 Analyten und Messmethoden der Thermalwasser-Vergleichsmessung Bruchsal vom Januar 2017

	Methoden		
	GRS	EnBW	Uni GÖ
Al	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS
As		ICP-OES	
B	ICP-OES		ICP-MS
Ba	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS
Ca	ICP-OES	ICP-OES	IC
Cd	ICP-MS		ICP-MS
Cu	ICP-MS		ICP-MS
Fe	ICP-OES	AAS	
Fe ²⁺		UV	
Fe ³⁺		UV	
K	ICP-OES	AAS	IC
Li	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS
Mg	ICP-OES	ICP-OES	IC
Mn	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS
Na	ICP-OES	AAS	IC
Pb	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
Rb		ICP-OES	
Sb	ICP-MS	ICP-OES	ICP-MS
Si	ICP-OES		UV
Sr	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS
Zn	ICP-OES	AAS	ICP-MS
SO ₄	ICP-OES	IC	IC
Br	Titration	IC	IC
Cl	Titration	Titration	IC
HCO ₃		Titration	

n.b. = nicht bestimmbar

n.a. = nicht analysiert

Die Parameter Arsen, Eisen(II), Eisen(III), Rubidium und Hydrogencarbonat wurden jeweils nur von einem Labor untersucht, sodass hier kein Vergleich möglich ist.

Die Parameter Bor, Cadmium, Kupfer, Eisen und Silizium wurden von jeweils zwei Laboratorien analysiert.

Eine gute Übereinstimmung wurde bei der Messung von Silizium erhalten, obwohl die Bestimmung mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt wurde. Das GRS-Labor bestimmte Gesamtsilizium über die ICP-OES. Bei der Uni Göttingen wurde Silikat photometrisch bestimmt.

Bei Bor und Eisen weichen die Messergebnisse um 23 bzw. 16 % voneinander ab.

Auch hier wurden jeweils zwei unterschiedliche Methoden eingesetzt, wobei aufgrund der bestehenden Ähnlichkeit zwischen den Methoden nicht so große Differenzen zu erwarten gewesen wären.

Kupfer und Cadmium wurden bei der GRS und Uni Göttingen mit der gleichen Methode bestimmt. Die Konzentrationen dieser beiden Elemente in der Lösung lagen jedoch für das GRS-Labor unterhalb der Bestimmungsgrenzen. Das Gerät an der Uni Göttingen scheint etwas empfindlicher zu sein. In Göttingen wurden für beide Parameter Konzentrationen angegeben. Während für Kupfer die ermittelte Konzentration im Vergleich zum Göttinger Analysenwert bei der GRS tatsächlich unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt, liegt die von der Universität Göttingen ermittelte Cadmium-Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze der GRS. Dieser Cadmium-Wert konnte aber dennoch nicht gefunden werden. Ein Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse der Cadmiumanalysen ist nicht erkennbar.

Auch für die Parameter, bei denen von allen drei Laboratorien ein Wert vorliegt, kann keine statistische Auswertung durchgeführt werden. Es lassen sich jedoch Trends erkennen. Für die Parameter Lithium, Antimon, Bromid und Chlorid stimmen die Ergebnisse aller drei Laboratorien gut überein. Trotz unterschiedlicher Methoden liegen die Abweichungen bei maximal 4,04 %.

Bei anderen Parametern wird eine gute Übereinstimmung zwischen zwei Laboratorien erhalten, wobei das Ergebnis des dritten Labors merklich abweicht. Dieses ist bei den Parametern Aluminium, Kalium, Mangan, Natrium, Strontium und Sulfat der Fall. Bei Aluminium, Mangan und Strontium stimmen die Werte vom GRS-Labor mit denen der Uni Göttingen gut überein, bei Kalium und Natrium stimmt das Ergebnis der GRS gut mit den angegebenen Werten der EnBW überein. Im Fall des Sulfats gibt es eine sehr gute Übereinstimmung zwischen EnBW und Uni Göttingen, beide Laboratorien verwenden die Ionenchromatographie (IC), während im GRS-Labor mittels ICP-OES fast 9 % weniger gefunden wurde. Eigentlich wäre bei einer Analyse mit einer ICP-OES eher eine höhere Sulfat-Konzentration zu erwarten gewesen, da mit der IC-Methode das Sulfat spezifisch analysiert und mit der ICP-OES die Gesamtschwefelkonzentration ermittelt wird. Möglich wäre neben eines Minderbefundes bei der ICP-OES auch das gleichzeitige Vorliegen zweier Spezies mit der gleichen Retentionszeit beim IC-Verfahren. Insgesamt fällt es bei nur drei Werten, von denen zwei nahe bei einander liegen, schwer zu beurteilen, welches Labor näher am wahren Wert liegt, insbesondere, wenn die Ergebnisse, so wie in diesem Fall, mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden.

Bei den Parametern Calcium und Magnesium liegen alle drei Werte der Laboratorien weit auseinander. Die maximale Abweichung beträgt für Ca -16,24 % und für Mg -28,4 %. Eine Bewertung der Messergebnisse ist hier nicht möglich, da der wahre Wert der Lösung nicht bekannt ist.

Interessant ist ein Vergleich der Ionenbilanzen. Diese wird maßgeblich von den Konzentrationen der Elemente Calcium, Kalium, Natrium und Chlorid beeinflusst. Auffällig ist dabei die hohe Ionenbilanz der EnBW, die vermutlich eher durch einen Überbefund bei den Kationen herrührt als von einem Minderbefund bei den Anionen. Die Ionenbilanzen der GRS und Uni Göttingen liegen beide mit Werten nahe Null sehr gut beieinander.

Abgesehen von einzelnen, wenigen Elementen (Ca, Mg) kann insgesamt eine gute Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse festgestellt werden. Da gerade Calcium für die Gesamtbilanz der salinaren Wässer eine wichtige Rolle spielt, wäre jedoch eine Präzisierung dieses Parameters für die Zukunft wünschenswert.

6.1.6 Geochemische Modellierung zum Geothermiekraftwerk Bruchsal, Deutschland

In Mitteleuropa hat die Geothermie hohes Potential einen signifikanten Beitrag zur Energiegewinnung aus regenerativen Quellen zu liefern /MUN 13/ /MER 12/. Geothermale Energie stammt zum einen aus dem Erdinnern und wird in Gesteinen, Gasen sowie Tiefenwässern gespeichert. Zum anderen wird der größere Teil der Wärmeleistung durch den Zerfall von natürlichen Radionukliden (RN) wie Uran (^{235}U , ^{238}U), Thorium (^{232}Th) und Kalium (^{40}K) erzeugt /MUN 13/, /KAM 11/. Die Bezeichnung Tiefenwasser verweist auf Grundwässer, die in großer Tiefe (einige 100 m) den Untergrund zusammenhängend ausfüllen. Thermalwasser bezeichnet hier hochmineralisiertes Grundwasser, welches an seiner Austrittsstelle eine Temperatur von mindestens 20 °C aufweist /STO 2014/, /PAU 93/. Es gibt drei bevorzugte Regionen in Deutschland in denen thermale Tiefenwässer zur geothermischen Strom- und Wärmeerzeugung nutzbar gemacht werden können: Das Norddeutsche Becken, der Oberrheingraben und das Süddeutsche Molassebecken.

Im folgenden Kapitel wird die Geothermieanlage Bruchsal, die im Gebiet des Oberrheingrabens liegt, vorgestellt. Beispielhaft wird anhand dieses Geothermiekraftwerks die Energiegewinnung aus thermalen Tiefenwässern in Deutschland dargestellt, auf derzeitige Probleme, die während der Betriebszeit von Geo-

thermianlagen auftreten können, eingegangen und Ergebnisse aus geochemischen Modellrechnungen zum aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik zur Verfügung gestellt.

6.1.6.1 Geologie und geochemische Randbedingungen Bruchsal

Der Oberrheinraben umfasst mehrere Reservoirs mit heißen Wässern entweder zur direkten Wärmenutzung ($> 60\text{ °C}$) oder zur grundlastfähigen Energieerzeugung ($> 120\text{ °C}$) /STO 14/. Als nutzbare geologische Thermalwasserhorizonte liegen Sedimentlagen des Muschelkalks und des Buntsandsteins vor. Im Süden des Oberrheingrabens kann ebenfalls teilweise das Tiefenwasser des Hauptrogensteins genutzt werden /MER 12/, /STO 14/, /EGG 13/. Granitische Gesteinsformationen dienen im frankophonen Teil des Oberrheingrabens zur Energiegewinnung /EGG 13/, /MUN 13/.

Die Geothermianlage Bruchsal liegt ca. 20 km nördlich von Karlsruhe nahe der östlichen Grabenrandverwerfung des Oberrheingrabens /MER 12/. Die geologische Struktur ist geprägt von komplexen tektonischen Verwerfungen. Die gestaffelten, lokalen NNO-WSW streichenden Störungen sowie die senkrecht dazu stehenden spät-eozänen Transferstörungen verweisen auf den vielseitigen Entstehungsprozess der geologischen Schichtabfolge des Oberrheingrabens (Abb. 6.22A) /MER 12/. Den Zielhorizont zur Tiefenwasserförderung in Bruchsal stellt der Mittlere und Obere Buntsandstein dar /EGG 13/. Die Gebirgsdurchlässigkeit ist durch ein ausgeprägtes Kluft- und Störungssystem sowie durch eine durchflusswirksame Matrixporosität von 5 % – 7 % charakterisiert /MER 12/.

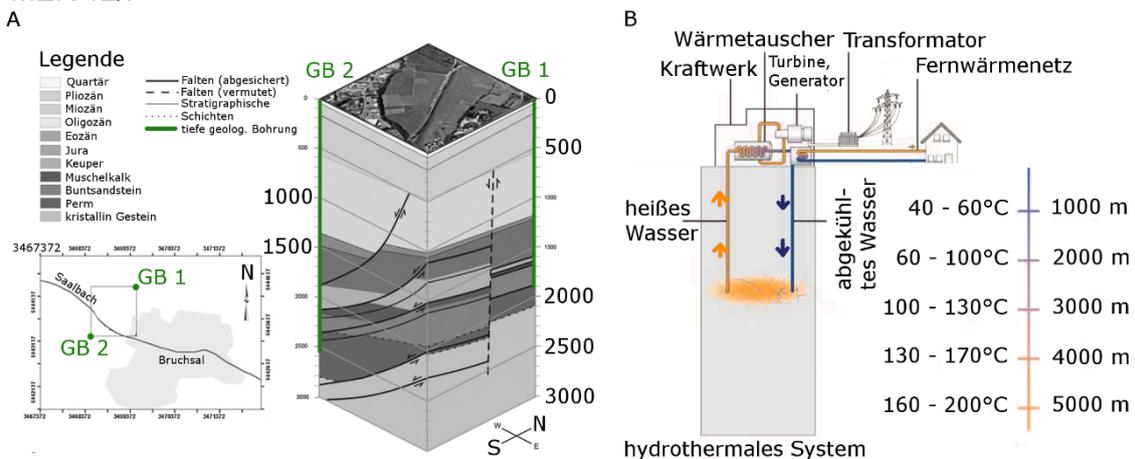


Abb. 6.22 Geologie Bruchsal (A) und hydrothermales System Bruchsal zur Energiegewinnung aus Erdwärme (Geothermianlage) (B) nach /MER 12/ und /EGG 13/

Es wird vermutet, dass das geförderte Tiefenwasser in Bruchsal unter Reservoirbedingungen nahezu im thermodynamischen Gleichgewicht (quasi Gleichgewicht) mit dem umgebenden Gestein vorliegt. Einige Publikationen haben sich mit der Charakterisierung der vorliegenden Tiefenwässer des Buntsandsteins beschäftigt /MER 12/, /EGG 13/, /MUN 13/. Eine kurze Zusammenfassung des geochemischen Systems Bruchsal ist in Tab. 6.12 dargestellt. Detaillierte Ausführungen können in /HÖR 2017/ nachvollzogen werden.

Das Geothermieprojekt Bruchsal startete 1983 mit der Bohrung GB 1 (Abb. 6.22 A) und wird derzeit von der EnBW AG betrieben /MUN 13/. Heute beläuft sich die Teufe von GB 1 auf 1877 m. Die zweite Bohrung GB 2 weist eine Teufe von ca. 2500 m auf (Abb. 6.22). GB 2 wird genutzt, um Thermalwasser aus dem Buntsandstein zu gewinnen, in GB 1 wird das genutzte Tiefenwasser in die gleiche geologische Schicht wieder verbracht /EGG 13/. Beide Bohrungen liegen ca. 1400 m voneinander entfernt /MUN 13/. Es besteht eine geringe hydraulische Konnektivität zwischen beiden Bohrungen wie Pumptests ergaben /SEI 16/. Das geförderte thermale Tiefenwasser hat eine Temperatur von ca. 120 °C – 130 °C /EGG 13/, /MUN 13/ und führt eine gelöste Fracht (TDS) von ca. 130 g/L bei einem Druck von 22 bar in der Anlage mit sich (Tab. 6.12). Die Zusammensetzung des Tiefenwassers besteht hauptsächlich aus NaCl mit kleineren Anteilen Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Hydrogenkarbonaten, Sulfaten /EGG 13/, /MUN 13/, /STO 14/, /MER 12/ sowie Schwermetallen (Tab. 6.12). Zusätzlich zur Mineralisierung des Tiefenwassers wird eine Fracht natürlicher Radionuklide (RN) mit gefördert, wobei hier Radium die größte RN-Konzentration aufweist. Die geochemische Zusammensetzung des Tiefenwassers ist in Tab. 6.12 dargestellt.

Tab. 6.12 Charakterisierung des geochemischen Systems Bruchsal

Eigenschaft	Einheit		Kommentar	Referenz
Zielformation: Mittlerer u. Oberer Buntsandstein	-	Quarz, Feldspat, Glimmer, Karbonate, Sulfate, Fe-Oxide		[1]
Matrixporosität	[%]	5 - 7	ausgeprägtes Kluft- und Störungssystem	[2]
SSA Buntsandstein	[m ² /g]	1,5 - 1,6		[5]
Alter des Tiefenwassers	[a]	10 ⁵ - 10 ⁶	schwer zu datieren	[3]
GLR (Vorlauf)	[Vol%]	≤ 40		[3]
	[-]	1:1,16		[2]
gelöster Gasgehalt (Vorlauf)	[Ncm ³ /L]	2100		[6]
Gaszusammensetzung	-	CO ₂ , geringe Anteile: N ₂ , CH ₄ , H ₂ , He	90 vol% CO ₂ **	[2] [3]
pH (Vorlauf)		5 ^[1] - (7 ^[3])		z. B. [1] [2]
Vorlauftemperatur	[K]	393 ^[3] - 403 ^[1]		[1] [3]
Rücklauftemperatur	[K]	333		[3]
dT/dz	[K/km]	60	GB 1 > GB 2 ^[3]	[1]
Fluidzusammensetzung (Vorlauf)	[g/L]	NaCl, geringe Anteile: Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻	s. Tab. 29	[2] [3] [4]
Anreicherung natürlicher RN (Vorlauf)	[Bq/kgs]	²²² Rn, ²²⁴ , ²²⁶ , ²²⁸ Ra, ²²⁸ , ²³² Th, ²³⁸ U, ⁴⁰ K	s. Tab. 29	[1]
SM (Vorlauf)	[mg/L]	Pb, As, Fe, Mn, Zn	Konzentrationen ≥ 1 mg/L berücksichtigt, Anhang A, Tab. 29	[7]
TDS (Vorlauf)	[g/L]	123 - 130		[1] [3]
	[g/L]	128		[4]
Betriebsdruck	[bar]	19 -22		[4] [3] [6]
Produktionsrate	[L/s]	24		z. B. [1] [2]
Thermische Leistung Bruchsal	[MW]	~ 5,5		[2]

[1] /EGG 13/, [2] /MER 12/, [3] /MUN 13/, [4] /STO 14/, [5] /EGG 13/, [6] /GRI 90/, [7] /HYD 11/ /EIC 88/.

SSA – spezifische Oberfläche, GLR – Gas-Flüssigkeitsverhältnis, TDS – total dissolved solids, RN – Radionuklid, kgs – Kilogramm Lösung, SM - Schwermetall, dT/dz – Temperaturgradient, GB 1/GB 2 – geologische Bohrung 1 und 2.

6.1.6.2 Geothermiekraftwerk Bruchsal

Die Energieerzeugung im hydrothermalen System Bruchsal wird über ein Binary-Cycle-Prinzip realisiert. Anstatt die Energie des Thermalwassers direkt über das Antreiben einer Turbine zu erzeugen, wird die Energie über einen Wärmetauscher auf einen Sekundärkreislauf übertragen. In Bruchsal wird hierzu das KALINA-Verfahren angewendet: Der Wärmetauscher gibt die Energie auf das Arbeitsmedium (Zwei-Stoff-Gemisch Ammoniak-Wasser) im Sekundärkreislauf ab, welches unter Druck verdampft wird. Durch Druckentspannung in einer Turbine wird ein Generator zur Stromerzeugung angetrieben. In einem Kondensator wird das Arbeitsfluid wieder verflüssigt und steht einem neuen Kreislauf zur Verfügung /MER 12/. Der Wirkungsgrad einer Geothermianlage, die auf Basis des Binary-Cycle-Prinzips agiert, beläuft sich auf maximal 40 % bei einer Außentemperatur von 20 °C und Vorlauftemperaturen < 200 °C /MER 12/. Um die Effizienz der Anlage in Bruchsal zu steigern, wurde eine sogenannte Gasbrücke implementiert. Die Brücke dient zur Trennung von gasförmigen CO₂ aus dem geförderten Thermalwasser, um die Wärmeübertragung von Thermalwasser auf das Arbeitsfluid zu optimieren. Durch Förderung des Tiefenwassers (Abb. 6.22 B) wird das bestehende quasi Gleichgewicht durch Veränderung von Temperatur- und Druckbedingungen gestört. Die Folge ist das Ausgasen von gelöstem CO₂ durch Temperatur- und Druckverringerung während des Förderprozesses, gekoppelt mit verringerter Wärmeübertragung auf das Arbeitsfluid /SEI 16/.

Die Phänomene der CO₂ Freisetzung sowie weiteren Prozessen, die während des Betriebs einer Geothermianlage auftreten können, sind in Kapitel 6.1.6.3 näher erläutert.

6.1.6.3 Herausforderungen bei der Geothermienutzung

Die Förderung von hoch mineralisiertem Thermalwasser stellt komplexe Anforderungen an die Anlagentechnik. Zusätzlich zu **Korrosionsprozessen** (Säure-, Sauerstoffkorrosion), die an Anlagenteilen unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen auftreten können /MUN 13/, hat die Veränderung von vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen während des Förderprozesses weitreichende Konsequenzen auf die wässrige Chemie der Thermalwässer.

Scalings: Durch Veränderung von Druck- und Temperaturverhältnissen, aber auch durch Sauerstoffeintrag und/oder CO₂ Ausgasung während des Förderprozesses, kommt es zu massiven Ausfällungsprozessen (Scalings) aufgrund von Übersättigung

der Lösungen oder Redox-Reaktionen in den Rohrleitungen /MUN 13/. Scalings setzen Rohrleitungen zu, verringern den Rohrquerschnitt und reduzieren somit u. a. die Förderleistung und Effektivität im Anlagenbetrieb /MUN 13/ /SEI 16/ /RAF 99/. Zusätzlich können Scalings feste Lösungen (solid solution) mit natürlichen RN bilden und in Abhängigkeit der RN-Konzentration ein Sicherheitsrisiko darstellen /EGG 13/. Es sind derzeit fünf Arten von Scalings bekannt: Karbonat-Scalings, Sulfat-Scalings, Sulfid-Scalings, Silikat-Scalings, Feste Lösungen mit Scalings /NIT 14/, wobei in Bruchsal hauptsächlich Karbonat-Scalings anzutreffen sind /EGG 13/.

CO₂ Freisetzung: Ebenfalls durch Veränderung des Quasi-Gleichgewichts zwischen Thermalwasser und Umgebung kommt es zum Ausgasen von gelösten Gasen aus dem geförderten Tiefenwasser. Die genaue Abhängigkeit zwischen Entgasung als Funktion von Temperatur und Druck ist bisher jedoch nicht bekannt /SEI 16/. Durch das Entgasen liegt im Übertagrohrleitungssystem von Bruchsal ein Zweiphasen-Volumenstrom vor /SEI 16/, wobei die Gasblasen im Thermalwasser die Wärmeabgabe des Thermalwassers auf das Arbeitsfluid verringern. In Bruchsal handelt es sich hauptsächlich um ausgasendes CO₂. Neben der Verringerung der Anlageneffektivität bewirkt das Ausgasen von CO₂ eine chemische Veränderung des Thermalwassers. In Bruchsal wird durch eine spezielle Einrichtung (Gasbrücke) ein Großteil der Gasphase vor dem Kraftwerksteil abgezogen und erst nach der energetischen Nutzung wieder dem Rücklauf aus dem Kraftwerk zugeführt und anschließen reinjeziert. Da abgekühltes Tiefenwasser mit der gleichen oder zumindest einer ähnlichen chemischen Zusammensetzung wieder in das Reservoir zurück gepumpt werden sollte, um das geochemische Quasi-Gleichgewicht im Wirtsgestein zu wahren, sollte ein Verlust von CO₂ vermieden werden.

Für einen effektiven Anlagenbetrieb einer Geothermieanlage sind alle drei genannten Prozesse (Korrosion, Scalings, CO₂ Freisetzung) relevant. Umfangreiche Detail-Studien haben sich bereits mit der Gasabscheidung /SEI 16/, der Bildung von Scalings /NIT 14/ sowie mit auftretenden Korrosionsprozessen /MUN 13/ /RAF 99/ in verschiedenen Anlagen beschäftigt (u. a. OSGa-Projekt /SEI 16/).

6.1.6.4 Modellansätze

Grundsätzlich lassen sich die Bildung von Scalings und die Ausgasung etwa von CO₂ im Rahmen der wässrigen Gleichgewichtsthermodynamik beschreiben. Im Detail bestehen jedoch Unterschiede hinsichtlich der Beschreibung der Druckabhängigkeit von Reaktionen.

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der freien Standard Reaktionsenthalpie ist allgemein gegeben durch

$$\Delta_r G^0(p, T) = \Delta_r H_{i,T=T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T) dT - T \left(\Delta_r S_{i,T=T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0(T)}{T} dT \right) + \int_{p_0}^p \Delta_r V^0(T) dp \quad (6.23)$$

Dieser Ausdruck gilt unter der Voraussetzung, dass das Standardreaktionsvolumen $\Delta_r V^0$ selbst nicht abhängig vom Druck, sondern nur abhängig von der Temperatur ist. Er ist ferner unmittelbar gültig für den Grenzfall unendlich verdünnter Lösungen.

Reale Lösungen enthalten immer bestimmte Mengen an Elektrolyten. Dies führt dazu, dass sich statt der oben genannten idealen freien Standardreaktionsenthalpie (im Folgenden $\Delta_r G_{id}^0(T)$ genannt) die entsprechende Real-Größe $\Delta_r G_{real}^0(T)$ verwendet werden muss:

$$\Delta_r G_{real}^0(T) = \Delta_r G_{id}^0(T) + \Delta_r G_{ex}^0(T) \quad (6.24)$$

$\Delta_r G_{ex}^0(T)$ ist der (sog. Excess-) Betrag, um den sich die (letztlich hypothetische) ideale freie Standardreaktionsenthalpie von der entsprechenden realen Größe unterscheidet. In wässrigen Lösungen wird sie wesentlich durch den Umstand bestimmt, dass Ionen durch ihre Ladung und die Ausbildung von schwachen Bindungen an Wasserdipole energetisch stabilisiert werden. Für eine Auflösungsreaktion



ist die freie Excess-Enthalpie verknüpft mit den Aktivitätskoeffizienten der Ionen M⁺ und X⁻:

$$\Delta_r G_{ex}^0(T) = RT(\ln \gamma_{M^+} + \ln \gamma_{X^-}) \quad (6.26)$$

Für Ionenstärken bis zu 0.1 M können Aktivitätskoeffizienten mit der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung berechnet werden:

$$\log_{10} \gamma_i = \frac{-A_{DH}(T) z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a B_{DH}(T) \sqrt{I}} \quad (6.27)$$

In diesem Ausdruck stehen A_{DH} und B_{DH} für die temperaturabhängigen Debye-Hückel-Koeffizienten, a für einen ionengrößenabhängigen Koeffizienten und I für die Ionenstärke.

Für höhere Ionenstärken bis hin zu gesättigten Salzlösungen werden in vielen geochemischen Codes die Aktivitätskoeffizienten mit dem Pitzer-Formalismus beschrieben /PIT 91/. Dieser erweitert die o. g. Debye-Hückel-Gleichung um weitere, viriale Terme, die spezifische Wechselwirkungen zwischen geladenen und ungeladenen Spezies in wässrigen Lösungen abbilden. Im Rahmen dieses Formalismus wird jede denkbare Wechselwirkung zwischen zwei oder drei unterschiedlich geladenen Spezies durch so-genannte Pitzer-Koeffizienten quantifiziert. Diese müssen anhand geeigneter Messdaten (in potentiell vielen) Subsystemen bestimmt werden. Ist eine polytherme Anwendung des Pitzer-Modells erforderlich, so müssen entsprechend auch geeignete Messdaten für unterschiedliche Temperaturen vorliegen, um die Pitzer-Koeffizienten entsprechend anzupassen.

Das Pitzer-Modell ist in verschiedenen gängigen geochemischen Rechenprogrammen (PHREEQC, Geochemist's Workbench, EQ3/6, CHEMAPP, TOUGHREACT, GEMS) identisch implementiert. Insofern können, identische Pitzer-Koeffizienten vorausgesetzt, mit verschiedenen Programmen äquivalente Rechnungen, etwa für die Löslichkeit von scale-bildenden Mineralphasen in hochsalinaren, geothermalen Lösungen, durchgeführt werden.

Beim Aufstieg der Förderlösung aus einer Tiefe von mehrere tausend Metern in die geothermale Anlage erfährt die Lösung eine Druckentlastung von geschätzt einigen hundert bar auf den Anlagendruck, etwa 22 bar. Durch diese Druckentlastung verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht gemäß Gleichung 6.23. Der letzte Term entspricht dem Reaktionsvolumen:

$$\Delta_r V^0(T) = \sum_i V_{i, \text{prod}} - \sum_i V_{i, \text{ed}} \quad (6.28)$$

Darin sind $V_{i,\text{prod}}$ und $V_{i,\text{ed}}$ die Molvolumina der Reaktionsprodukte bzw. der Reaktions-
 edukte. Bei Festkörpern lässt sich das Molvolumen leicht aus der Dichte berechnen.
 Dabei gilt die Voraussetzung, dass diese selbst keine Funktion von Druck und Tempe-
 ratur ist, was in den für die geothermale Energieerzeugung relevanten Horizonten nähe-
 rungsweise angenommen werden darf. Bei aquatischen Spezies sind die Verhältnisse
 komplizierter, da es sich bei den zu verwendenden Volumina tatsächlich um partielle
 Größen handelt. Das partielle Molvolumen einer aquatischen Spezies ist definiert als

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \quad (6.29)$$

Darin ist \bar{V}_i das partielle Molvolumen der aquatischen Spezies i , V ist das Gesamtvolu-
 men der Lösung und n_i ist die Molzahl der aquatischen Spezies i . Im Idealfall, d. h. in
 hochverdünnten Lösungen, geht das partielle Molvolumen in das scheinbare Molvolu-
 men V_i^0 über. Dann lässt sich das Volumen der Lösung aus der Summe des Molvolu-
 mens reinen Wassers V_w und aller aquatischen Spezies berechnen.

$$V = n_w V_w + \sum_i n_i V_i^0 \quad (6.30)$$

Damit kann dann auch die Druckabhängigkeit einer chemischen
 Reaktion, beispielsweise einer Ausfällungsreaktion, mit Hilfe der Gleichungen 6.28
 und 6.23, prinzipiell wiedergegeben werden.

Praktisch stößt dieser einfache Ansatz schnell an seine Grenzen, da das scheinbare
 Molvolumen selbst eine Funktion von Druck und Temperatur ist. Für die Druck- und Tem-
 peraturabhängigkeit des partiellen Molvolumens aquatischer Spezies wurde von Helge-
 son et al. ein Formalismus entwickelt, auf den in der Regel als HKF- oder auch HKFT-
 Modell Bezug genommen wird /HEL 78/. Diese Ausdrücke, die wiederum speziesspe-
 zifische Koeffizienten enthalten, entwickelten sich zu einem international anerkannten
 Quasi-Standard für die Berechnung von druck- und temperaturabhängigen thermodyna-

mischen Gleichgewichten in niedrig-salinaren Systemen. Der Ausdruck für das scheinbare molale Volumen aquatischer Spezies bei unendlicher Verdünnung in Gleichung 6.31 lautet:

$$V_i^0 = a_{1,i} + a_{2,i} \left(\frac{1}{\Psi+p} \right) + \left(a_{3,i} + a_{4,i} \left(\frac{1}{\Psi+p} \right) \right) \left(\frac{1}{T-\theta} \right) - \omega_i Q + \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial p} \right)_T \quad (6.31)$$

Darin sind $a_{1..4,i}$ und ω_i (insgesamt fünf) anzupassende, speziesspezifische Größen ("HKF-Koeffizienten")¹.

Es sind ferner $\theta = 228$ K, $\Psi = 2600$ bar und $\varepsilon(T)$ ist die temperaturabhängige Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers. Die Druck-Abhängigkeit des Born Koeffizienten ω_i wurde im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt, da für die in geothermalen Horizonten geltenden Bedingungen näherungsweise angenommen werden kann, dass das scheinbare molale Volumen generell unabhängig vom Druck ist. Die Funktion Q ist gegeben durch

$$Q = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial p} \right)_T \quad (6.32)$$

Gleichung 6.31 eingesetzt in 6.28 und 6.23 erlaubt nach Anpassung der entsprechenden HKF-Koeffizienten an experimentelle Daten prinzipiell die Druck- und Temperaturkorrektur thermodynamischer Gleichgewichte in niedrig-salinaren Lösungen. Allerdings ist dieser Ansatz nach Kenntnis des Autors nur in zwei verschiedenen Codes implementiert: in GEMS /KUL 13/ und CHEMAPP /PET 07/.

Aber wie sich zeigt, stößt auch dieser Ansatz an seine Grenzen, sobald der Salzgehalt der Lösung steigt, in der die Reaktion stattfindet. Tatsächlich lässt sich Gleichung 6.31 nur auf den Grenzfall unendlich verdünnter Lösungen anwenden. In einem innovativen Ansatz postulierten Appelo et al., dass das scheinbare Molvolumen aquatischer Spezies wiederum eine Funktion der Ionenstärke sei und erweiterten den von Helgeson und Mitarbeitern entwickelten Ansatz um eine Reihe weiterer Terme /APP 14/.

¹ Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass diese fünf Parameter in der Literatur üblicherweise so angegeben werden, dass sich das molare Volumen in der Einheit $\text{cal bar}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ergeben. PHREEQC multipliziert diesen Ausdruck intern mit dem Faktor 41.84; hierdurch ergibt sich das molare Volumen in der Einheit $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Die sog. "modified Redlich-Rosenfeld equation" (auch bezeichnet als HKFmoRR-Gleichung) lautet:

$$V_i = V_i^0 + A_v 0.5 z_i^2 \frac{\sqrt{I}}{(1 + \frac{A_v}{B_v \sqrt{I}})} + \left(b_{1,i} + \frac{b_{2,i}}{T-228} + b_{3,i}(T-228) \right) I^{b_{4,i}} \quad (6.33)$$

Darin sind $\frac{A_v}{B_v}$ ein ionenspezifischer Ionengröße-Parameter [Å] und γ ist ein temperaturabhängiger, ionenunspezifischer Debye-Längen Parameter [1/Å]. A_v ist die Debye-Hückel Grenzsteigung. A_v wird unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante nach Bradley and Pitzer /BRA 79/ berechnet. V_i^0 ist das scheinbare molale Molvolumen der aquatischen Spezies i , wie in Gleichung 6.31 angegeben. $b_{1..4,i}$ sind ionenspezifische, anzupassende Koeffizienten.

Für die Auswertung von Gleichung 6.33 unter Verwendung von 6.31 werden also insgesamt zehn (!) ionenspezifische Koeffizienten benötigt: fünf aus dem originalen, für unendlich verdünnte Lösungen gültigen HKF-Ansatz (Gleichung 6.33) und weitere fünf für die modifizierte Redlich-Rosenfeld-Gleichung (Gleichung 6.33). Die Ermittlung der Koeffizienten für letztere Gleichung erfolgt über die Auswertung von Dichtedaten.

Prinzipiell lassen sich mit Gleichung 6.33 polytherm-polybare Lösungsgleichgewichte in hochsalinaren Lösungen berechnen. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist indes, dass er derzeit ausschließlich in dem geochemischen Code PHREEQC implementiert ist. Dies bedeutet, dass es für die Berechnung solcher Gleichgewichte aktuell auch nur eine einzige Parameterdatei mit thermodynamischen Daten gibt, nämlich eben jene für PHREEQC. Hierbei handelt es sich um eine einfache Text-Datei, deren Inhalt sich mit jeder Version von PHREEQC ändern, und die auch von den Anwendern mit einfachen Text-Editoren modifiziert und ausgetauscht werden kann. Die weitere Entwicklung von PHREEQC selbst ist ungewiss. Der Hauptentwickler ist in den Ruhestand gegangen; das Programm ist gegenwärtig noch auf der Website des USGS verfügbar.

Ein weiterer Aspekt bei der geochemischen Modellierung geothermaler Tiefenwässer ist die Berechnung von Gaslöslichkeiten. Durch die Druckentlastung des Fluids in der Förderbohrung trennen sich gelöste Gase vom Fluid und bilden eine eigene Gasphase. Für den Anlagenbetreiber von Interesse sind der Druck, bei dem zu einer gegebenen Temperatur die Ausgasung beginnt sowie die absolute Stoffmenge an gebildeten Gasen. Gase müssen vor dem Wärmetauscher vom Fluid separiert und ggf. abgeführt werden.

Alternativ besteht die Möglichkeit, die separierten Gase der Injektionsbohrung zuzuführen, in der sich diese im Injektionsfluid wieder lösen könnten.

Analog zur Berechnung von Feststofflöslichkeiten bedarf es für die Berechnung von Gaslöslichkeiten eines für das entsprechende Gas gültigen Speziationsmodells, die Möglichkeit zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten in der aquatischen Phase sowie – aufgrund des hohen Druckes – der Möglichkeit, Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase auszurechnen. Die Löslichkeit eines Gases in der wässrigen Phase wird allgemein beschrieben durch

$$K_H = \frac{p_i \varphi_i}{m_i \gamma_i} \quad (6.34)$$

mit p_i = Partialdruck der Gaskomponente i , φ_i = Fugazitätskoeffizient, m_i = molale Konzentration in wässriger Lösung und γ_i = Aktivitätskoeffizient in wässriger Lösung. Analog zur Situation in wässriger Lösung existieren für die Berechnung von Fugazitäten eine Reihe von Modellansätzen. Vergleicht man die verschiedenen gängigen Codes, so ergibt sich ein heterogenes Bild.

In EQ3/6 und TOUGHREACT sind der Modellansatz von Spycher und Reed implementiert /SPY 88/, CHEMAPP verwendet das Tsonopoulos-Modell /TSO 74/, während GWB und PHREEQC mit dem Modellansatz von Peng und Robinson arbeiten /PEN 76/. Da im Rahmen des ANEMONA-Projektes PHREEQC verwendet wurde, soll im Folgenden nur auf das Peng-Robinson-Modell eingegangen werden.

Der Fugazitätskoeffizient (Gleichung 6.32) wird im Peng-Robinson-Modell berechnet nach

$$\ln \varphi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (6.35)$$

Dabei sind

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (6.36)$$

$$A = \frac{a(T)}{R^2 T^2} \quad (6.37)$$

$$B = \frac{b(T)}{RT} \quad (6.38)$$

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (6.39)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (6.40)$$

Die Ausdrücke $a(T_c)$ und $b(T_c)$ sind Funktionen von kritischer Temperatur T_c und kritischem Druck p_c der jeweils betrachteten Gaskomponente (z. B. $\text{CO}_2(\text{g})$):

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (6.41)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c} \quad (6.42)$$

Bei T_r handelt es sich um die reduzierte Temperatur, welche definiert ist als

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6.43)$$

α wird folgendermaßen berechnet:

$$\alpha(T_r) = 1 + 2\kappa \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) + \kappa^2 \left(1 - 2T_r^{1/2} + T_r \right) \quad (6.44)$$

Die Größe κ wird als Funktion der stoffspezifischen Konstante ω ausgedrückt:

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (6.45)$$

Diese Ausdrücke sind auf die Gasphase anwendbar sofern diese nur aus einer Komponente besteht (bzw. dies näherungsweise angenommen werden darf). Die Original-Publikation von Peng und Robinson legt den Schluss nahe, dass das Modell u. a. für die in der Geothermie wichtigen Gaskomponenten Methan, Stickstoff, CO_2 und H_2S anwendbar ist, erlaubt aber keine Rückschlüsse auf die zulässigen Wertebereiche für Temperatur und Druck. Hierzu müsste auf die Primärliteratur zurückgegriffen werden.

Bei Mischungen aus zwei oder mehreren Gaskomponenten muss der Ausdruck für den Fugazitätskoeffizienten (Gleichung 6.35) erweitert werden:

$$\ln \Phi_k = \frac{b_k(T_c)}{\sum_i x_i b_i(T_c)} (\mathbf{Z} - \mathbf{1}) - \ln(\mathbf{Z} - \mathbf{B}) - \frac{A}{2\sqrt{2B}} \cdot \left(\frac{2 \sum_i x_i a_{i,k}}{a} - \frac{b_k(T_c)}{\sum_i x_i b_i(T_c)} \right) \ln \left(\frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right) \quad (6.46)$$

Darin ergibt sich $a_{i,k}$ aus der bereits oben eingeführten Größe $a(T_c)$, aber jeweils bezogen auf die Gaskomponente k :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{i,j} \quad (6.47)$$

$$a_{i,k} = (1 - \delta_{i,k}) a_i^{1/2}(T_c) a_j^{1/2}(T_c) \quad (6.48)$$

Darin bezeichnet $\delta_{i,k}$ einen experimentell zu ermittelnden Koeffizienten für die spezifische Wechselwirkung zwischen den Gaskomponenten i und k .

Trotz der auf den ersten Blick verwirrenden Vielfalt von Ausdrücken reduziert sich die Anzahl von stoffspezifischen Konstanten für Reinkomponentensysteme auf drei (T_c , p_c und ω), welche als durchaus gut bekannt angenommen werden dürfen. Für Mehrkomponentensystem treten noch die jeweiligen Wechselwirkungskoeffizienten $\delta_{i,k}$ hinzu.

6.1.6.4.1 Verwendete Datenbasis

Ginge es nur um die Modellierung von Lösungsgleichgewichten bei Temperaturen über 25 °C, so könnten grundsätzlich viele Parameterdateien, die es für eine Vielzahl von geochemischen Codes gibt, verwendet werden. Mit PHREEQC werden beispielsweise die Parameterdateien *phreeqc.dat*, *lnl.dat* und *pitzer.dat* vertrieben, weswegen diese sich einer breiten Anwendung erfreuen. Allerdings enthalten die beiden erstgenannten Parameterdateien keine Pitzer-Koeffizienten, weswegen von ihrer Anwendung für Lösungen mit einer Ionenstärke von > 0.1 M abzuraten ist.

Die *pitzer.dat* enthält Pitzer-Koeffizienten und darüber hinaus für viele aquatische Spezies die Koeffizienten für die HKFmoRR-Gleichung 6.33. Damit ist diese Parameterdatei prinzipiell auch für polytherm-polybare Gleichgewichtsrechnungen in hochsalinaren Lösungen geeignet bzw. wurde letztlich auch dafür entwickelt. Im Rahmen eines früheren Vorhabens wurde sie behutsam erweitert bzw. modifiziert /MOO 14/, womit die Para-

meterdatei *geodat.dat* entstand. Die Änderungen bestanden in Erweiterungen hinsichtlich von Bleiphasen und des Radiumsulfats (zuzüglich eines Pitzer-Modells für beide Elemente), sowie der Hinzufügung von Aluminium- und Siliziumspezies. Pitzer-Koeffizienten für Barium wurden leicht geändert und Festkörperdichten auf zitierbare Quellen zurückgeführt. Pitzer-Koeffizienten und Löslichkeitskonstanten für Mineralphasen des Systems der ozeanischen Salze wurden der Referenzdatenbasis THEREDA entnommen.

Thermodynamische Daten für die Mineralphase Dolomit wurden einer kürzlich veröffentlichten Studie von Bénézth et al. entnommen /BEN 18/ und in *geodat* eingepflegt. In dieser wurde die Löslichkeit von Dolomit in 0.1 M NaCl-Lösung bei Temperaturen zwischen 50 und 253 °C gemessen.

6.1.6.4.2 Ziel der Modellrechnung

Ziel der hier vorgestellten Modellrechnung war es, die Ausgasung von CO₂ und die Ausfällung von Mineralphasen aus einer Lösung zu modellieren, die aus einer Tiefe von etwa 2.5 km an die Oberfläche gefördert und dort abgekühlt wird.

6.1.6.4.3 Berücksichtigte Randbedingungen

Zur Festlegung einer fiktiven Lösung, die mit Sedimentgesteinen äquilibriert wurde, wurden Lösungen vom Standort Bruchsal herangezogen. Die in Tab. 6.13 angezeigten Analysewerte wurden dem Schlussbericht des LOGRO-Projekts entnommen /RET 13, Tabellen 13 und 14/. Die Ionenstärke dieser Lösungen beträgt 2.34 ± 0.03 mol/l mit einem mittleren Ladungsfehler von -0.01 ± 0.07 mol_c/l, wobei sich die relativen Anteile der vier Hauptkationen Na, K, Mg und Ca nicht signifikant ändern. Da neben den Variablen Druck und Temperatur und CO₂-Partialdruck die Ionenstärke spürbaren Einfluss auf die Löslichkeit von scale-bildenden Mineralphasen hat, war es letztlich egal, welche der in Tab. 6.13 aufgeführten Lösungen verwendet wurde. Von Lösung BRS-1109 vom 03.11.2009 wurden die Konzentrationen an Na, K, Mg, Ca und übernommen und der Gehalt an Chlorid zur Korrektur der Ladungsbilanz verwendet. Die Elemente Li, Sr, Ba, Fe, sowie Sulfat und Hydrogencarbonat wurden in diesem ersten Rechenschritt vernachlässigt, da ihr Einfluss auf das Rechenergebnis entweder insignifikant oder aber durch die im ersten Rechenschritt (s. u.) angewendeten Randbedingungen determiniert sind. Die Ionenstärke der resultierenden Lösung beträgt in guter Übereinstimmung mit jener der unkorrigierten Ausgangslösung 2.3 mol/l.

Tab. 6.13 Wasseranalysen vom Standort Bruchsal /RET 2013, Tabellen 13 und 14/

	Datum	03.11.2009	13.10.2011	20.03.2012	08.02.2013	09.02.2013
Probenahme- stelle		P2	P2	P2	P2	P7
pH		n.a.	5.18	5.14	4.78	5.18
Leitf.	mS/cm	n.a.	125.0	149.5	157.1	125
T*	°C	n.a.	42.6	29.1	20.2	42.6
Kationen						
Li ⁺	mg/L	157	148	157	160	156
Na ⁺	mg/L	35800	35500	39200	35700	35600
K ⁺	mg/L	4100	3310	3310	3390	3790
Ca ²⁺	mg/L	7820	7500	7580	7510	7590
Mg ²⁺	mg/L	371	368	385	390	350
Sr ²⁺	mg/L	383	354	366	372	347
Ba ²⁺	mg/L	11.0	10.0	9.9	10.7	10.4
Fe ²⁺	mg/L	50	52	53	50	52
Anionen						
Cl	mg/L	73700	74110	75050	75120	76380
Br	mg/L	326	302	318	320	316
SO ₄	mg/L	302	330	325	386	347
HCO ₃	mg/L	342	375	317	312	336
CBE	%	0.25	-1.30	2.02	-1.65	-2.30

* Temperatur bei Probenahme

Für die Berechnung eines (hypothetischen) Formationswassers müssen Annahmen über die Zusammensetzung des Sediments getroffen werden. Anhaltspunkte hierfür liefert /EGG 13, Tabelle 1/, zitiert nach /ALT 89/, siehe Tab. 6.14.

Tab. 6.14 Mittels XRD identifizierte Mineralphasen im Bruchsal Reservoir
/EGG 13, Tab.1/ zitiert nach /ALT 89/

	GB 1-1 (%)	GB 1-2 (%)	GB 1-3 (%)	GB 1-4 (%)
Quarz	50	40	40	35
Feldspat	12	20	5	20
Glimmer	25	12	40	10
Kaolinit	0	0	0	0
Dolomit	8	25	8	20
Calcit	0	3	0	5
Anhydrit	0	0	0	10
Hämatit	5	0	7	0

Aus geochemischer oder modelltheoretischer Sicht sind diese Angabe leider nicht eindeutig. Unter der Bezeichnung „Feldspat“ lässt sich eine Reihe von Mineralphasen unterschiedlicher Zusammensetzung zusammenfassen. Feldspäte leiten sich strukturell aus einem dreidimensionalen Kontinuum aus SiO_4 -Tetraedern mit gemeinsamen Ecken ab, in dem sich in den Zentren einiger der Tetraeder nicht Si- sondern Al-Atome befinden. Die dadurch entstehende Fehlladung wird durch ein- oder zweiwertige Kationen im Kristallgitter ausgeglichen. Bei einwertigen Kationen wie K^+ und untergeordnet Na^+ bestehen die anionischen Einheitszellen aus $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$, bei zweiwertigen Kationen wie Ca aus $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$. Feldspäte gehören zu den häufigsten in Böden anzutreffenden Mineralphasen /SPO 89/.

Bei dem in Tab. 6.14 aufgeführten „Glimmer“ ist die Ausgangslage ähnlich diffus. Strukturell bestehen Glimmer aus zwei Si-Tetraederschichten, zwischen denen sich eine Schicht aus Al-Oktaedern befindet („TOT-Schichten“). Innerhalb der Tetraederschicht ist von je vier Si-Atomen eines gegen ein Al-Atom ausgetauscht („isomorpher Ersatz“). Dadurch entsteht eine negative Überschussladung im Schichtsilikat. Diese wird dadurch kompensiert, dass sich zwei TOT-Schichten aneinanderlagern und im entstehenden Zwischenraum (der „Zwischenschicht“) Kationen einbauen – im Falle von Glimmern ist dies K^+ .

Im Bereich der Oktaederschicht entsteht Variabilität dadurch, dass je zwei Al-Atome („dioktaedrisch“, „Muscovit“) gegen drei zweiwertige Ionen („trioctaedrisch“) ausgetauscht werden (wiederum: „isomorpher Ersatz“). Im Falle des Phlogopits sind dies drei Mg-Ionen, im Falle des Biotits zwei Mg-Ionen und ein Fe(II)-Ion, im Falle des Annits drei Fe(II)-Ionen. Phlogopit, Biotit und Annit sind also trioctaedrische Glimmer.

Für die hier präsentierte Rechnung wurde die Annahme getroffen, dass sich die Formationslösung im Gleichgewicht mit den Mineralphasen Quarz, Dolomit, Albit (als Vertreter der Feldspäte), Muscovit (als Vertreter der Glimmer) sowie Hämatit befindet.

Schließlich lohnt noch ein Blick auf die oberirdisch angetroffenen, experimentell nachgewiesenen Mineralphasen.

In Tab. 6.15 angezeigte Festphasen wurden mittels REM-EDX an Filtrerrückständen des Geothermalwassers von Probenahmestelle P2 identifiziert. Leider finden sich keine näheren Angaben zur Natur von „FeOOH“ – unter dieser Summenformel können verschiedene Mineralphasen zusammengefasst werden (Goethit, Akaganeite, Lepidokrokit). Die Temperatur bei der Filtration betrug 30 °C.

Tab. 6.15 Mittels REM identifizierte Feststoffe aus 0.45 mm filtrierten Lösungen vom Standort Bruchsal /RET 13/

	03.11.2009	13.10.2011	20.03.2012	08.02.2013	09.02.2013
CaCO ₃	X				k.A.
FeOOH	X				k.A.
BaSO ₄	X				k.A.
FeS	X				k.A.
PbS	X				k.A.
Speichermineral *	X				k.A.

* Quarz, Kalifeldspat, Glimmer, ** k.A. = keine Angabe

Quarz, Kalifeldspat und Glimmer (in Tab. 6.15 als „Speicherminerale“ bezeichnet) werden in Filtraten in Bruchsal-Lösungen nachgewiesen. Jedoch ist unklar, in welchen Mengenanteilen diese Minerale auftreten. Volumenmäßig scheinen hauptsächlich Calcium-

Carbonate (Aragonit, Calcit), Dolomit, „Eisen-Oxide bzw. -Hydroxide“ und „Si-Al-K-Verbindungen“ (Kali-Feldspat?) aufzutreten /RET 13/.

Als weitere wichtige Mineralphase in der oberirdischen Anlage ist Baryt (BaSO_4) zu betrachten. Sowohl Strontium als auch Barium lassen sich lösungsanalytisch erfassen, wobei Strontium in wesentlich höherer Konzentration nachweisbar ist (Tab. 6.13 aber auch /RET 13/).

Die Ausfällung von Sulfiden (FeS , PbS) lässt sich für das hier betrachtete System nicht belastbar modellieren. Zum einen fehlen für die relevanten Bedingungen belastbare Löslichkeitsdaten; zum anderen setzt die Berechnung von Sulfidlöslichkeiten eine genaue Kenntnis des Schwefelwasserstoff-Hydrogensulfid-Gleichgewichts voraus, wofür bei den hier betrachteten Ionenstärken wiederum Pitzerkoeffizienten fehlen. Im Falle des Eisens und des Bleis kommt erschwerend hinzu, dass diese Metalle in wässriger Lösung Komplexe mit Hydroxid, Chlorid, Sulfat, Carbonat und Hydrogensulfid eingehen, Gleichgewichte, für die für höhere Temperaturen belastbare Komplexbildungskonstanten und Pitzer-Koeffizienten fehlen. Auf diesen Umstand wurde in einem früheren Bericht hingewiesen /MOO 14/. Daher wurde die Bildung dieser Mineralphasen bei den durchgeführten Rechnungen nicht berücksichtigt.

6.1.6.4 Modellierungsstrategie

Die Modellrechnungen wurden in zwei Varianten durchgeführt: In der ersten Variante („uneingeschränkt“) wurden die geochemischen Randbedingungen hinsichtlich der in Bruchsal vorgefundenen Sedimentzusammensetzung komplett übernommen und keinerlei Restriktionen bei der Neubildung von festen Phasen vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Variante stimmten mit den Befunden aus Beprobungen im oberirdischen Anlagenteil in Bruchsal nicht überein. In der zweiten Variante („eingeschränkt“) wurde die Übersättigung einzelner Phasen in der Modellrechnung zugelassen, wodurch sich andere Phasen bilden konnten, die im Ergebnis zu einer besseren Übereinstimmung mit den Befunden in Bruchsal passen.

Die Modellrechnungen in beiden Varianten erfolgten in drei Schritten, die sich an den drei modelltheoretisch voneinander abzugrenzenden Prozessen orientieren.

1. Bildung der Formationslösung: Eine Lösung, deren Zusammensetzung sich im Hinblick auf Na, K, Mg, Ca und Cl an der BRS-1109 vom 3.11.2009 orientiert, wird bei $T = 120\text{ °C}$ und $p = 250\text{ bar}$ äquilibriert mit
 - a. einer festen Lösung (Ba, Sr) SO_4 ; Zusammensetzung Celestit 32 mol-%, Barit 68 mol-% /HÖR 17/ (beide Varianten);
 - b. den Mineralphasen Dolomit, Albit (nur in der uneingeschränkten Variante), Muscovit, Quarz und Hämatit;
 - c. einer Gasphase, die zu 95 vol-% aus CO_2 und 5 vol-% aus Wasserdampf besteht (vgl. Tab. 15 in /RET 13/).
2. Druckentlastung der Lösung aus Schritt 1 von 250 auf 20 bar bei einer gleichbleibenden Temperatur von 120 °C ; eingeschränkte Variante: feste Lösung aus Barium- und Strontiumsulfat zugelassen.
3. Abkühlung der Lösung aus Schritt 2 von 120 °C auf 70 °C bei einem konstanten Druck von 20 bar. Die ausgefallten Stoffmengen an Mineralphasen aus Schritt 2 werden in die Rechnung übernommen. Eingeschränkte Variante: feste Lösung aus Barium- und Strontiumsulfat zugelassen.

In der eingeschränkten Variante wurde die Bildung der folgenden Festphasen unterdrückt: Mikroklin (ein Glimmer), Albit (ein Na-Feldspat), Anhydrit, Dolomit und Hämatit. Ferner wurde in beiden Modellvarianten die Bildung von Lepidocrocit und Magnetit unterdrückt.

6.1.6.5 Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebnis der Modellrechnung in der uneingeschränkten Variante ist in Abb. 6.23 dargestellt. Für alle berechneten Volumina wurde angenommen, dass der Förderstrom 25 L/s beträgt /RET 13/.

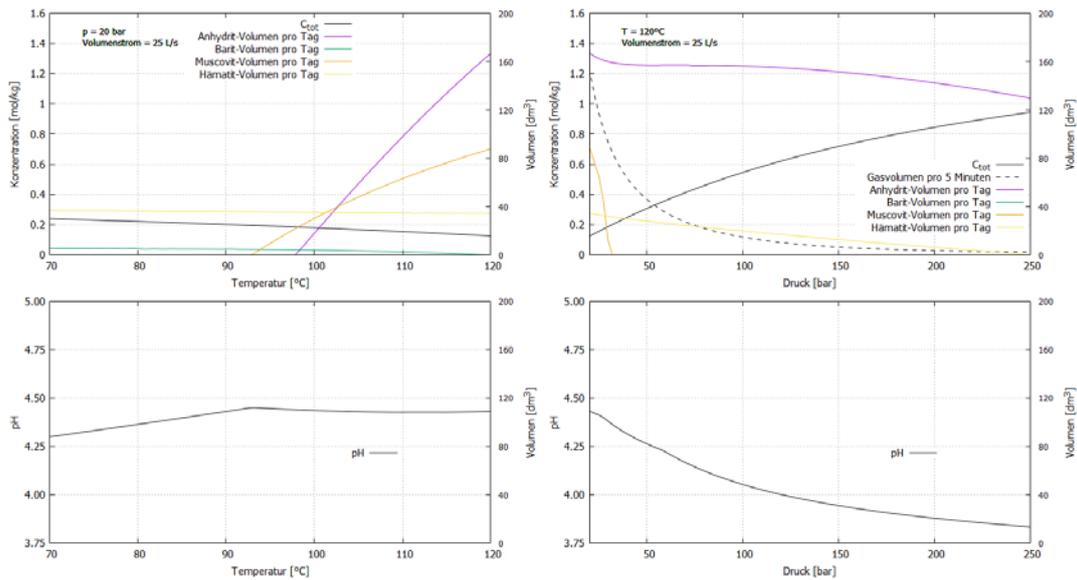


Abb. 6.23 Uneingeschränkte Modellrechnung - Phasenstabilitäten und pH-Wert bei der isothermen Dekompression (rechts) und isobaren Abkühlung (links) einer hypothetischen Formationslösung am Standort Bruchsal

Der Ausgangszustand (Bildung der Formationslösung gemäß Schritt 1 der Modellierungsstrategie, s.o.) ist auf der rechten Seite der Abbildung für einen Gesamtdruck von 250 bar erkennbar. Durch die isotherme Dekompression auf 20 bar verringert sich der Gehalt an gelösten Kohlenstoff. Korrespondierend dazu erfolgt die Ausgasung von CO₂. Das berechnete Gasvolumen (bezogenen auf die an jedem Punkt geltenden Druck- und Temperaturbedingungen) steigt auf ca. 150 dm³ pro fünf Minuten bei einem Enddruck von 20 bar. Für die isobare Abkühlung (linke Seite der Abbildung) wurde keine Volumenbilanz für CO₂ berechnet, da davon auszugehen ist, dass dieses zuvor von der Fluidphase separiert wird. Für die Modellrechnung in diesem Schritt wurde die Zusammensetzung der Gasphase aus dem vorhergehenden Schritt als Randbedingung vorgegeben, jedoch nicht ihre Gesamtmasse. Durch die Abkühlung steigt die Löslichkeit von CO₂-Gas in der Fluidphase an, sodass der Kohlenstoffgehalt durch Rücklösung von verbliebenem CO₂ steigt. Der berechnete pH-Wert erscheint im Vergleich zu den Werten in Tab. 6.13 eher zu niedrig. Dabei ist zu bedenken, dass das hier berechnete Formationswasser eine Abstraktion der tatsächlichen Verhältnisse darstellt; viele analytisch erfasste Bestandteile von Lösungen am Standort Bruchsal, die den pH beeinflussen, wurden in dieser Modellrechnung mangels valider thermodynamischer Daten nicht berücksichtigt (z. B. Ammonium, Borsäure, Phosphat).

Nach dieser uneingeschränkten Modellrechnung verbleiben bei 70° Muscovit und Barit als einzige stabile Mineralphasen. Das Fehlen von Calciumcarbonat stellt den markantesten Unterschied zu den Befunden in Bruchsal dar. Röntgendiffraktometrisch nachgewiesenes „FeOOH“ (Goethit) bildet sich nicht, sondern das schwerer lösliche Hämatit.

Das Ergebnis der Modellrechnung in der eingeschränkten Variante ist in Abb. 6.24 dargestellt.

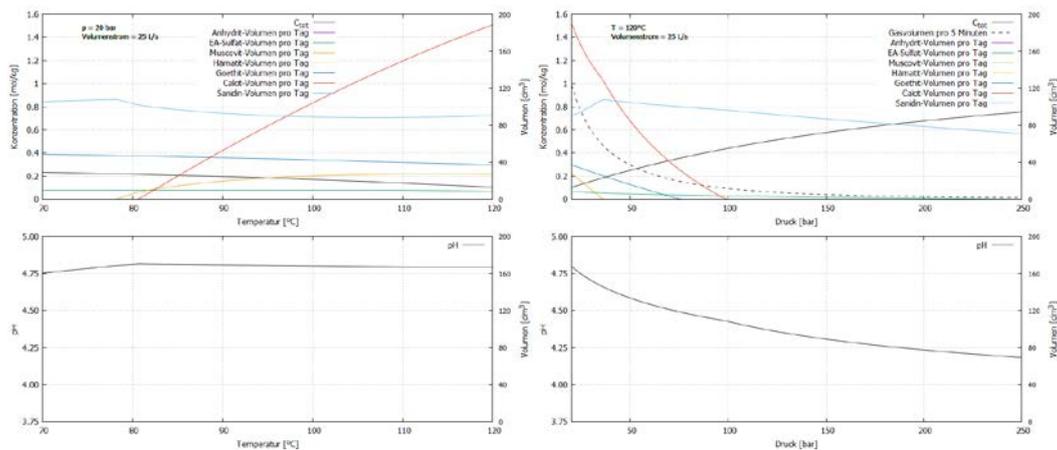


Abb. 6.24 Eingeschränkte Modellrechnung - Phasenstabilitäten und pH-Wert bei der isothermen Dekompression (rechts) und isobaren Abkühlung (links) einer hypothetischen Formationslösung am Standort Bruchsal. „EA-Sulfat“ = Erdalkalisulfat (feste Lösung aus Barit und Celestit)

In der eingeschränkten Variante fällt zunächst auf, dass der pH-Wert der Formationslösung höher ist. Dies ist auf die Unterdrückung der Bildung von Albit zurückzuführen. Stattdessen bildet sich Sanidin, ein Kalifeldspat. Sanidin und Albit bilden Alkalifeldspäte als feste Lösung. Die Bildung einer festen Lösung aus Sanidin und Albit war in diesen Modellrechnungen jedoch nicht zielführend. Als weiteres Problem trat hinzu, dass mit dem verwendeten Code PHREEQC zwar das Vorhandensein und die Auflösung einer festen Lösung, jedoch nicht seine Neubildung vorgegeben werden kann.

Das freigesetzte Gasvolumen an CO₂ ist aufgrund des höheren pH-Wertes geringer als in der uneingeschränkten Variante und liegt bei einem Druck von 20 bar bei 20 Litern pro fünf Minuten. Als weitere Mineralphasen bilden sich Calcit (aufgrund des leicht höheren pH-Wertes), Goethit (da Hämatit unterdrückt wurde) und Muscovit.

Ein weiterer Unterschied zur uneingeschränkten Variante besteht darin, dass durch die geringere Löslichkeit einer festen Lösung aus Baryt und Celestit im Vergleich zu den Löslichkeiten der beiden Endglieder ein größeres Volumen an Erdalkalisulfat entsteht.

Bei der Abkühlung bleibt der pH relativ konstant (eine geringe Erhöhung ergibt sich schon alleine durch die Temperaturniedrigung!) und fällt leicht, nachdem Calcit sich vollständig aufgelöst hat. Der berechnete End-pH liegt mit 4.75 aber schon relativ nahe an den gemessenen Werten von 4.78 – 5.18 /HÖR 17/. Bei diesen ist ferner zu bedenken, dass die pH-Messung aufgrund des hohen Salzgehaltes der Lösung eher zu hohe Werte ergeben haben dürften. Bei der Endtemperatur von 70 °C sind die Mineralphasen Baryt, Goethit und Sanidin stabil.

Für beide Modellvarianten ist zu bedenken, dass lokales Gleichgewicht angenommen wurde, das heißt, dass die Neubildung und Auflösung von Mineralphasen einzig von der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts bestimmt wurde. Wenn in einer Modellrechnung eine Mineralphase unterdrückt wurde, die sich nach rein thermodynamischen Kriterien bilden würde (zum Beispiel Hämatit), impliziert dies die Annahme, dass sich eine andere Phase (hier: Goethit) reaktionskinetisch schneller bildet. Dieselbe Argumentation gilt auch für die berechnete Auflösung von Mineralphasen. In der eingeschränkten Variante beobachten wir beispielsweise die Rücklösung von Muscovit und Calcit bei der isobaren Abkühlung auf 70 °C. Dieses Ergebnis kann durchaus angezweifelt werden: Wenn unter vergleichbaren Bedingungen die Auflösungsrate von Calcit geringer ist als die Ausfällungsrate, dann könnten auch bei der Endtemperatur von 70 °C metastabile Reste von Calcit verbleiben und folglich in Filtrerrückständen aufgefunden werden.

Unter den vorgenannten Einschränkungen kann die Übereinstimmung zwischen dem in der eingeschränkten Variante berechneten Mineralphasengemisch und den mittels REM-EDX identifizierten Feststoffen am Standort Bruchsal (Tab. 6.15) als gut bezeichnet werden.

Diese Ergebnisse lassen drei Rückschlüsse zu, die jeweils einzeln aber auch alle zugleich zutreffen können. Erstens könnten die Unterschiede der Ergebnisse aus der uneingeschränkten Variante mit den experimentellen Befunden mit Fehlern in der thermodynamischen Datenbasis erklärt werden. Zweitens könnten diese Unterschiede auch damit erklärt werden, dass die Bildung einer Mineralphase, die thermodynamisch möglich ist, aufgrund reaktionskinetischer Gründe unterbleibt. Drittens stellen wir fest, dass die mineralogische Beschreibung, sowohl der Sedimentzusammensetzung als auch der

im oberirdischen Anlagenteil von Bruchsal aufgefundenen Scales (z. B. in den Filtern) ungenügend für die eindeutige Zuordnung von thermodynamischen Daten ist.

6.1.7 Zusammenfassung

Mit den Arbeitspaketen 1 und 2 des ANEMONA-Vorhabens wurde angestrebt, Verfahren zu entwickeln, die eine störungsfreie Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Geothermallösungen ermöglichen. Hierfür wurden potentiometrische und spektrophotometrische Messmethoden entwickelt und angewendet. Aus den experimentellen Arbeiten im Labor konnten für spezielle Randbedingungen verschiedene Transformationsfunktionen abgeleitet werden, welches dem Anwender erlauben, aus den ermittelten Rohmessdaten eine sinnvolle, auf die Stoffmenge bezogene Größe $p\text{cH}$ ($= -\log c\text{H}^+$) abzuleiten.

Für die Erstellung der Datengrundlage zur Berechnung der Transformationsfunktionen kamen für die Temperaturbereiche $< 90\text{ °C}$ und $> 95\text{ °C}$ jeweils unterschiedliche Messsysteme zum Einsatz. Für Temperaturen $< 90\text{ °C}$ wurden für die Potentiometrie mit einer handelsüblichen Glaselektrode gearbeitet, $> 95\text{ °C}$ wurde eine ZrO_2 -Elektrode verwendet. In der Spektrometrie kam für Temperaturen $< 90\text{ °C}$ ein festes Spektralphotometer (Shimadzu) zum Einsatz, $> 95\text{ °C}$ erfolgten die Versuche um Druckreaktor mit einer speziell angefertigten UV-Sonde.

Aufgrund der Verschiedenheit der verwendeten Messketten sind die Temperaturbereiche $< 90\text{ °C}$ und $> 95\text{ °C}$ unter Berücksichtigung des jeweiligen Messsystems separat zu betrachten. Eine Anwendung der erstellten Transformationsfunktionen ist nur für die jeweilige Messkette unter den gegebenen Randparametern sinnvoll.

Die im Labor erzeugten Datensätze für die potentiometrischen Messungen bis 90 °C waren stabil, aber bei 90 °C nicht gut reproduzierbar. Dies lag daran, dass die in diesem Temperaturbereich benutzte Elektrode ihren maximalen Temperaturbereich aufweist. Die Messungen mit der ZrO_2 -Elektrode ab 95 °C waren bis 130 °C stabil. Darüber hinaus findet vermutlich eine Veränderung des Diffusionspotentials der Referenzelektrode statt, sodass die Messergebnisse $> 130\text{ °C}$ nicht zur weiteren Berechnung herangezogen werden konnten.

Die Datensätze der spektrophotometrischen Messungen waren für den Temperaturbereich $< 90\text{ °C}$ sehr stabil und gut auszuwerten. Problematisch war die Anwendung der UV-Sonde $> 95\text{ °C}$ im Druckreaktor. Bei der verwendeten Hochdruck-/Hochtemperatur-

Elektrode aus Titan konnte unter den hohen Drücken und Temperaturen eine Beeinträchtigung des Sondenwerkstoffs nicht vollständig vermieden werden. Vermutlich ist das bei der Sondenherstellung zu Lötzwecken verwendete Kupfer diesbezüglich für die Korrosionsvorgänge verantwortlich. Eine Reinigung der Elektrode durch den Sondenhersteller war zwar mit einigem Aufwand möglich, der Effekt aber nicht von langer Dauer.

Ein weiteres Ziel des Vorhabens war die Erprobung der entwickelten Messverfahren hinsichtlich der pH-Wertbestimmung vor Ort an Original-Thermalwasser der Geothermieanlage. Messungen im Rahmen dieses Arbeitspaketes (AP2) erfolgten in Insheim. Das vorliegende, heiße Thermalwasser konnte bei einer Temperatur von 165 °C und 22,4 bar Leitungsdruck sowohl potentiometrisch als auch spektrometrisch analysiert werden. Gerätschaften und Messmethode waren durchaus geeignet unter widrigen Umständen (Novemberwetter) sinnvolle Messergebnisse zu liefern.

Vergleicht man die am Insheimer Thermalwasser mit den Transformationsfunktionen korrigierten vor Ort ermittelten pcH-Werte beider Methoden, so ergibt sich eine Differenz dieser beiden Methoden zueinander von min. pcH 0,12 (pcH pot. 4,72 - pH spek. 4,60) bzw. max. pcH 0,28 (pcH pot. 4,83 - pcH spek. 4,55). Dies ist in Anbetracht der grundsätzlichen Schwierigkeiten bei Hochtemperatur/Hochdruckmessungen eine nur geringe Abweichung.

Die vor Ort Messungen des pH-Wertes an Originalthermalwasser zeigen einen deutlichen Unterschied zur pH-Wertbestimmung, welche an bereits abgekühltem Wasser, unter Atmosphärendruck durchgeführt wurde. Ein vor Ort pcH-Wert von ~ pH 4,7 (165 °C, 22,4 bar) steht einem Labor pH-Wert (25 °C, 1 bar) von pH 5,8 gegenüber. Dieser Unterschied der H^+ -Konzentration ist bei Betrachtungen von geochemischen Modellierungen, die im Zusammenhang mit Scale-Bildung durchgeführt werden, zu berücksichtigen.

Für die tägliche Routinekontrolle des Thermalwassers müssten die angewendeten Messverfahren weiter modifiziert werden, um den Zeit- und Materialaufwand zu reduzieren. Der Dauereinsatz einer eingetauchten UV-Sonde erscheint angesichts ihrer Materialanfälligkeit als nicht ratsam. Denkbar wäre stattdessen das Thermalwasser in einem Bypass mit einem Indikator zu versetzen und die UV-Absorption über ein druckdichtes Glasfenster von außen zu beobachten. Die Auswertung der Messung könnte analog zur Messung im Druckreaktor erfolgen.

Die im Rahmen des ANEMONA-Vorhabens durchgeführte Vergleichsmessung von Bruchsaler Thermalwasser der drei beteiligten Labore hat abgesehen von einzelnen, wenigen Elementen (Ca, Mg) insgesamt eine gute Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse gezeigt. Da gerade Calcium für die Gesamtbilanz der salinaren Wässer eine wichtige Rolle spielt, wäre jedoch eine Präzisierung dieses Parameters für die Zukunft wünschenswert.

Die für das Thermalwasser des Geothermiekraftwerks Bruchsal durchgeführte geochemische Modellierung wurde anhand zweier Varianten durchgeführt. In der ersten Variante („uneingeschränkt“) wurden die geochemischen Randbedingungen hinsichtlich der in Bruchsal vorgefundenen Sedimentzusammensetzung komplett übernommen und keinerlei Restriktionen bei der Neubildung von festen Phasen vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Variante stimmten mit den Befunden aus Beprobungen im oberirdischen Anlagenteil in Bruchsal nicht überein. In der zweiten Variante („eingeschränkt“) wurde die Übersättigung einzelner Phasen in der Modellrechnung zugelassen, wodurch sich andere Phasen bilden konnten, die im Ergebnis zu einer besseren Übereinstimmung mit den Befunden in Bruchsal passten. In der „eingeschränkten“ Variante liegt das berechnete freigesetzte Gasvolumen an CO₂ bei einem Druck von 20 bar bei 20 Litern pro fünf Minuten. Als weitere Mineralphasen bilden sich Calcit, Goethit und Muscovit. Der berechnete End-pH liegt bei einem pH-Wert von 4,75.

6.2 AP3: Planung und Realisierung eines angepassten Messsystems

Das AP3 sah die Entwicklung und den Aufbau eines angepassten Messsystems zur Bewältigung der umfangreichen Messaufgabe „Kontinuierliche Messung von Radon im Thermalwasserstrom“ des Vorhabens vor. Diese standortspezifische Instrumentierung wurde als Detailplanung durch den Forschungsnehmer auf wissenschaftlicher Grundlage projektiert und gewährleistete ein Maximum an Flexibilität bezüglich der erforderlichen Sensorkonfiguration am Einsatzort. Die Eigenentwicklung entsprechender Messsysteme im Forschungsvorhaben war alternativlos: Neben einer sehr umfangreichen spezifischen Sensor-Instrumentierung erfuhren die Geräte im Zuge der Installation am Messstandort eine erforderliche Anpassung an die örtlichen Gegebenheiten.

Der zunächst vorgesehene Einsatz von semipermeablen Transfermembranen (Flachmembranen, Rohrmembranen, Membranbündel) wurde nach eingehender Prüfung von in Frage kommenden Materialien und deren Verhalten gegenüber aggressivem Fluid,

den Thermalwasserbestandteilen (Verockerung von Membranporen, Scaling) sowie Temperatur / Druck zugunsten einer kontinuierlichen Messung von Radon im Gas-Strom des Zwei-Phasen-Thermalwassergemisches verworfen. Zudem konnten weitere Rahmenbedingungen einer Radon-in-Wasser-Messung wie die Anforderung, beprobtes Wasser ab einer gewissen Menge gegen den Anlageninnendruck von 20 bar in den Kreislauf zurückzuführen, nicht erfüllt werden.

Die materielle Umsetzung der Anforderungen des Zuwendungsempfängers an eine zu entwickelnde prototypische Messgeräteplattform sowie das prototypische Radon-Messsystem erfolgt durch Einbindung der SARAD GmbH, Dresden.

6.2.1 AP3.1: Entwicklung einer universellen Messgeräteplattform für die Messdatenerfassung und -verwaltung und gleichzeitige Steuerung komplexer Messabläufe

Neben der konzeptuellen Planung der Messgeräteplattform inkl. Überbauten, elektrischer Anschlüsse, Klima-Kontrolle und physischem Schutz wurden die Datenspeicherung und Datensicherung ebenso wie die Datenfernübertragung und ein Remote-Control der Messeinrichtung realisiert.

Die als „Messbox“ bezeichnete Einrichtung umfasste folgende Baugruppen (Abb. 6.25)

- das Outdoor-Kabinett IP 65 nebst Klimatisierung und Bodenständer,
- den Messrechner (Intel NUC PC) nebst dLink 4G LTE Router,
- zwei auf unterschiedlichen Messprinzipien beruhende Radon-Detektionseinrichtungen (siehe AP3.2),
- die universelle Messgeräteplattform für die Messdatenerfassung und -verwaltung und gleichzeitige Steuerung komplexer Messabläufe,
- weitere Bauteile im Gasstrom wie Peltier-Trocknern, Kondensationsfalle und externe Pumpe (siehe AP3.2),
- externe Sensoren (NaJ-Detektor, Kontaktthermometer),
- die Medienzufuhr (Strom, Thermalwassergas).

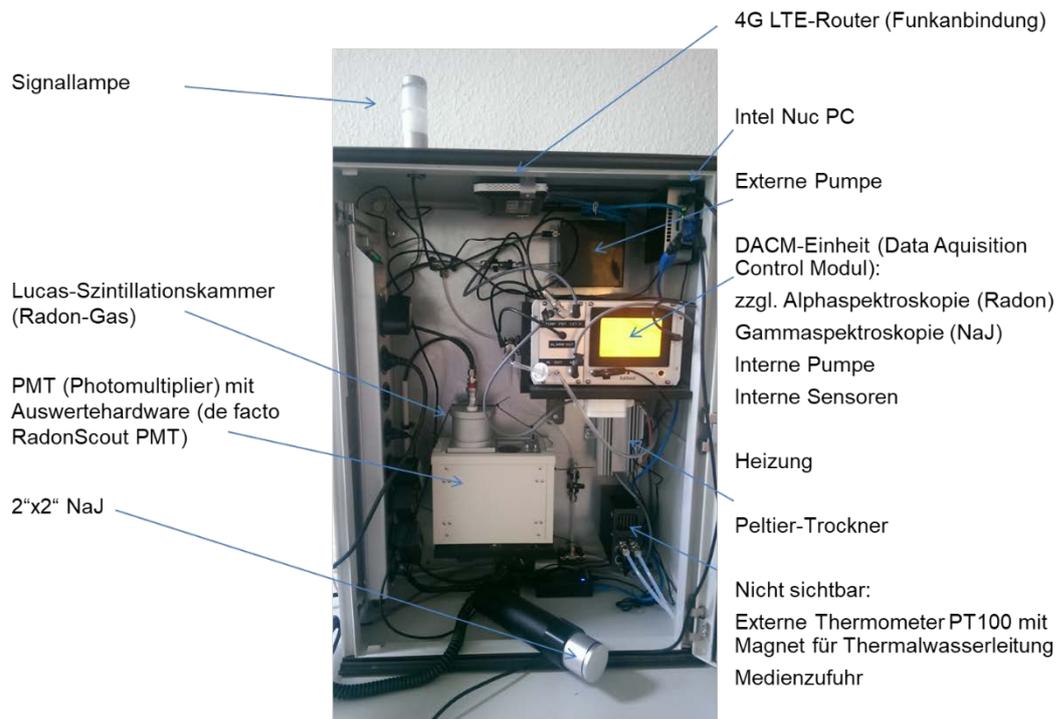


Abb. 6.25 Schrankansicht Messstation Konto 1 (Radon im Thermalwassergas)

6.2.1.1 Messboxgehäuse

Das konfigurierte Messsystem musste auf dem Anlagengelände über einen längeren Zeitraum betrieben werden. Dies setzte eine Umhausung voraus. Als Wetterschutzgehäuse kommt eine Kunststoff-Schaltschrank (KS) mit Schutzgrad IP 66 (Staubdicht, geschützt gegen starkes Strahlwasser) zum Einsatz. Die Befestigung erfolgte über die Wandhalterung an einem im Boden verankerten Schaltschrankständer.

Durch Sonneneinstrahlung kann sich das Gehäuse stark erwärmen. Diesbezüglich wurden keine Gegenmaßnahmen ergriffen. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, Schaltschränke mit einem doppelwandigen Aufbau zu wählen, die durch natürliche Konvektion das Aufheizen des Innenraumes begrenzen. Neben einer Überhitzung des Innenraumes durch Sonneneinstrahlung erfordern aber insbesondere tiefe Außentemperaturen in den Wintermonaten eine Klimatisierung der Einheit. Insbesondere ist eine Kondensation an Baugruppen zu vermeiden. Zu diesem Zweck wurde eine thermostatisch geregelte Heizung mit eingebautem Thermostat eingesetzt. Dieses sollte die Innenraumtemperatur des Schrankes auch bei niedrigen Außentemperaturen auf 10 °C halten.

Den besonderen beengten Einbauverhältnisse sollte zukünftig durch Vorsehen von externen Thermostaten der Heizelemente begegnet werden.

Auf einer Montageplatte im Schrankinneren konnten alle erforderlichen Baugruppen montiert werden. Die Stromversorgung der Einheit erfordert einen 240-V-Anschluss. Innerhalb des Schaltschranks werden alle Verbraucher über Schaltnetzteile mit Spannung von maximal 19 V versorgt.

6.2.1.2 Medienzufuhr

Das zu analysierende Medium der Messeinrichtung ist separiertes Gas des Zwei-Phase-Thermalwasserstromes. Der eigentliche Separationsprozess der Gasphase ist in Kap. 6.2.2.2 detailliert beschrieben.

Das Messgas wird über eine Swagelok-Schnellkupplung in den Messschrank geführt und mit einem Peltier-Element getrocknet. Anschließend wird es den verschiedenen Detektoren zugeleitet. Innerhalb der Umhausung wird das Messgas in 6 mm (AD) Polytetrafluorethylen (PTFE) Leitungen geführt. Verbindungen sind in der Regel als Schneidring-Verschraubungen ausgeführt (Abb. 6.26). Ausgenommen ist der Schlauchanschluss an den Detektoren und Pumpen, der über Schlaucholiven erfolgt.

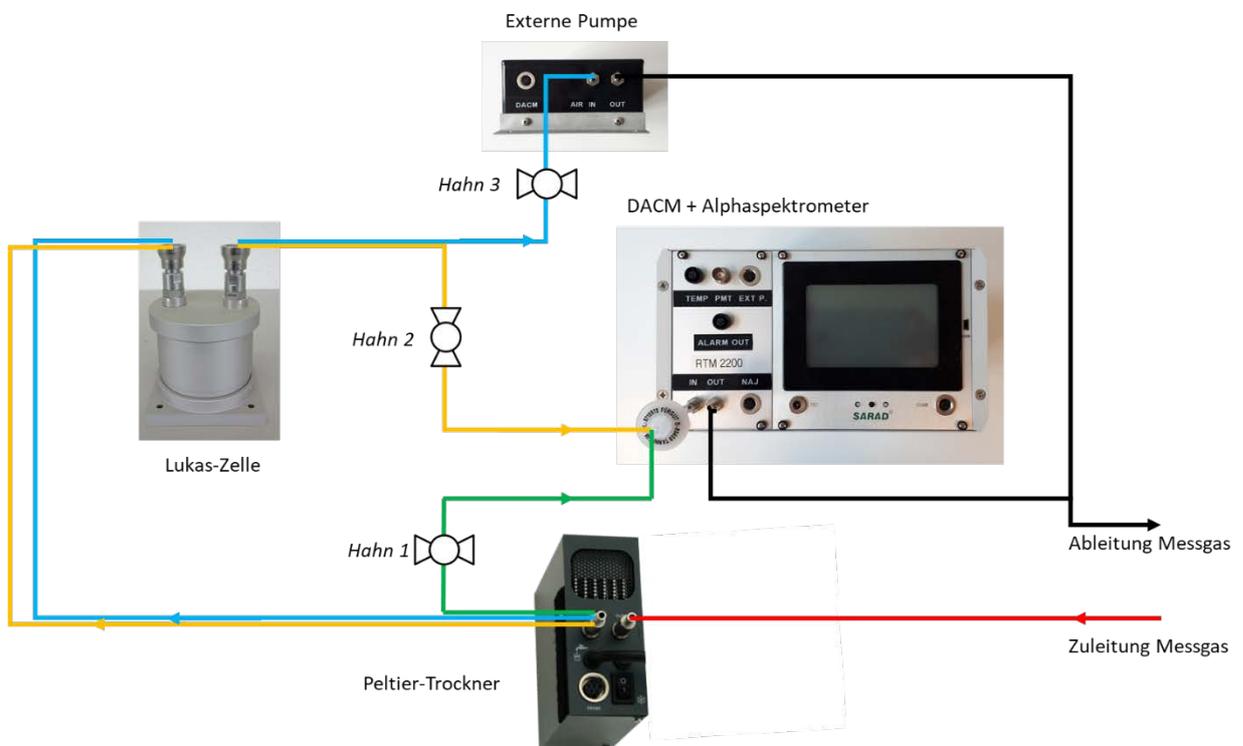


Abb. 6.26 Schematische Übersicht des Messgaskreislaufes

Das Messsystem kann in drei Modi (s. Abb. 6.26) betrieben werden:

1. **Messung in der Lucas-Zelle** mit anschließender Hochspannungsabscheidung und Alpha-Spektrometrie (orange, Absperrhahn 2 offen, 1 und 3 geschlossen)
2. **Messung ausschließlich in der Lucas-Zelle** mit Hilfe der externen Pumpe (blau, Absperrhahn 3 offen, 1 und 2 geschlossen)
3. **Messung ausschließlich in den Hochspannungskammern** (grün, Absperrhahn 1 offen, 2 und 3 geschlossen)

Die Auswahl der Schlauchmaterialien für die interne Verschlauchung stellte eine besondere Herausforderung dar. Auch im Inneren der Messgeräte befinden sich eine Vielzahl von Schlauchverbindungen. Durchfluss, Temperatur und Filter werden mit 6 mm Schlauch (AD) in Reihe verbunden. Im Gerät befinden sich vier Hochspannungskammern, die ebenfalls mit 6 mm Schlauch zusammengefasst sind.

Neben den mechanischen Anforderungen ist eine ausreichende Radondichtheit zu gewährleisten. Silikonschläuche, die eine hervorragende Anbindung an die Schlauchfittings gewährleisten, sollten nicht zur Anwendung kommen. Testmessungen haben gezeigt, dass selbst bei 1 mm Wandstärke ein signifikanter Anteil des Radons durch die internen Schlauchverbindungen diffundiert. Abhilfe hinsichtlich der Diffusionsdichtigkeit brachte der Einsatz von preiswerten Polyvinylchlorid (PVC)-Schläuchen (RS Pro Clear Unreinforced PVC Hose). Diese waren im ausreichenden Maße radondicht, ließen sich aber aufgrund ihrer Steifigkeit deutlich schwerer in die Messtechnik integrieren.

Die elektrostatische Aufladung in den genutzten PVC-Schläuchen führt zu einem Abfall der Sensitivität des Gesamtsystems. PVC gehört zu den Materialien, die sich besonders gut elektrostatisch aufladen. Mit einer Dielektrizitätszahl von 3 besitzt es eine relative hohe dielektrische Leitfähigkeit (Permittivität) und wird somit in der Regel positiv aufgeladen. Der Luftstrom führt durch Reibung zu einer positiv elektrostatischen Aufladung der PVC-Schläuche. Die Luft wird ihrerseits ionisiert und negativ aufgeladen. In den Messkammern beeinflusst die ionisierte Luft mit einem hohen Anteil an negativen Ladungsträgern das Abscheidungsverhalten der Radonfolgeprodukte auf dem Detektor. Die positiv geladenen Polonium-Ionen werden durch die negativen Ladungsträger neutralisiert. Das elektromagnetische Feld in der Messkammer übt keine Kraft auf die neutralen Radonfolgeprodukte aus. Eine zielgerichtete Abscheidung auf der Oberfläche des Halbleiterdetektors findet nicht mehr statt. Die neutralisierten Radonfolgeprodukte

werden aus der Messkammer gespült oder zerfallen mit undefiniertem Abstand zum Detektor im Raum der Messkammer. Die aus dem Alphazerfall resultierenden Heliumkerne erreichen den Detektor mit hohem Energieverlust oder überhaupt nicht.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich mechanischer Beständigkeit, Verarbeitung und elektrostatischen Verhalten lieferte ein Tygon®-Schlauch mit der Bezeichnung E-3603. Dieser Schlauch besteht aus biobasierenden phthalatfreien Werkstoffen. Mit diesem Material, welches eine hervorragende Strapazierfähigkeit und Haltbarkeit aufweist, können elektrostatische Aufladungen deutlich verringert werden.

6.2.1.3 Messdatenerfassung

Mit dem Data Acquisition and Control Module (DACM) wurde eine flexible und universelle Plattform für die Verwaltung verschiedenster Hardware wie Messfühler, Detektoren oder externer Operanden gewählt, die es gestattet, für den jeweiligen Einsatzzweck entsprechenden Messstationen aufzubauen ohne wesentliche Kenntnisse von Programmierungen zu besitzen.

Einen Überblick über die generelle Struktur eines Moduls zeigt die folgende Abb. 6.27:

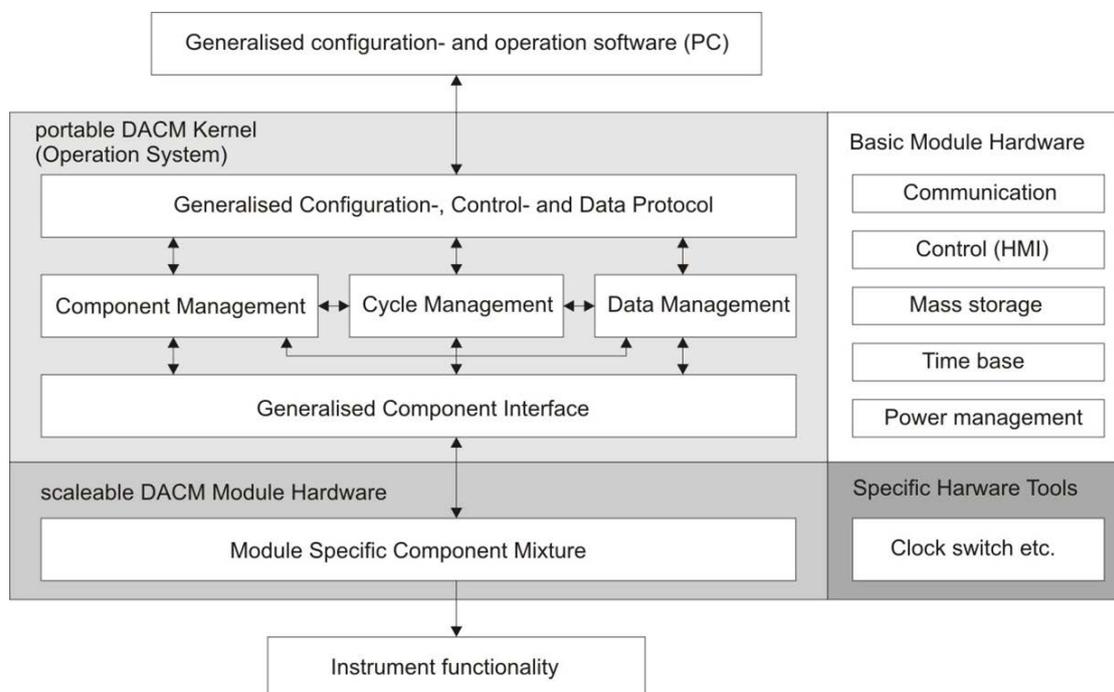


Abb. 6.27 Grundstruktur der Data Acquisition and Control Module, DACM-Einheit

Die in einem DACM implementierten Komponenten stellen dem Anwender eine Bibliothek von Funktionsgruppen zur Verfügung, die nach eigenen Erfordernissen manipuliert werden können:

- Jede Komponente kann spezifisch konfiguriert werden (z. B. Kennlinie, Betriebsmodi etc.).
- Der Zustand einer Komponente ist innerhalb der Messablaufsteuerung veränderbar.
- Komponenten können Messdaten erzeugen, anzeigen und speichern.
- Komponenten können Alarmer generieren bzw. Alarmer bearbeiten.

Über den zunächst gewählten Konfigurierungsumfang hinausgehende Anpassungen sind möglich, ohne umfangreiche Änderungen des Systems (Hardware) vornehmen zu müssen. Änderungen zu einem späteren Zeitpunkt sind ohne direkten Gerätezugriff auch über Fernwartung möglich.

Beispielhaft sind in Abb. 6.28 die im Modul implementierten Funktionsblöcke und Beispiele für deren Nutzung gezeigt.

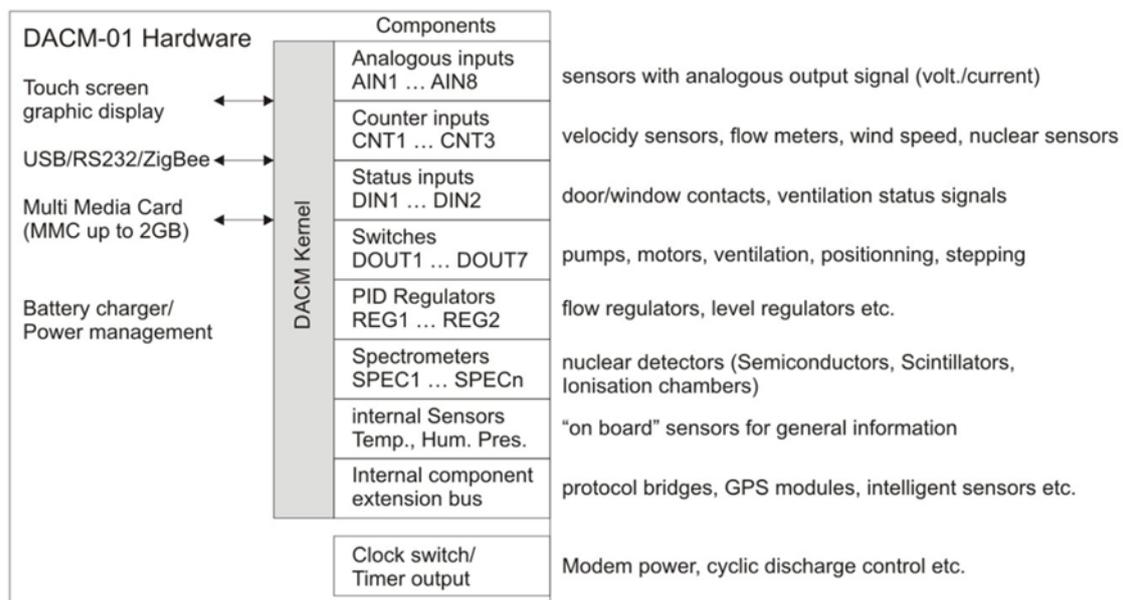


Abb. 6.28 Funktionsgruppen der DACM-Einheit

Neben Signaleingängen und Steuerausgängen stehen u. a. Funktionsblöcke wie Spektroskopie-Module oder Proportional Integral Derivative (PID) Regler zur Verfügung. Die

einzelnen Funktionsgruppen werden als Komponenten aufgefasst, die flexibel konfiguriert werden können. Mit Hilfe einer Konfigurationssoftware konnten zahlreiche Parameter wie Kalibrierfunktionen, Alarmeinstellung etc. der Komponenten eingestellt werden.

Nachstehend wird die Belegung der Funktionsgruppen und die gewählte Konfiguration beschrieben.

Konfigurierbare Analogeingänge:

- Messung der Volumenflussrate der internen Pumpe,
- Messung der Volumenflussrate der externen Pumpe,
- Signal des Magnet-Temperaturfühlers (Temperatur Rohroberfläche der Reinjektionsleitung).

Konfigurierbare Zählengänge (Counter):

- Messsignal des Photomultiplier Tube (PMT) mit angeschlossener Lucas-Zelle (Impulse / Messintervall),
- Gesamtpulsrate des 2“ x 2“ NaJ – Szintillationsdetektors (cps)

Konfigurierbare Statuseingänge:

- gegenwärtig. nicht belegt, reserviert für z. B. Schaltkontakte.

Konfigurierbare Schaltausgänge (Opto-MOS, bi-stabile Relais, Spannungsregler):

- Stromversorgung PT 100 Thermometer,
- Stromversorgung Signallampe,
- Stromversorgung des PMT des NaJ-Detektors,
- Stromversorgung ZigBee Funkstrecke,
- Stromversorgung externe Pumpe,
- Stromversorgung interne Pumpe,
- Stromversorgung des Hochspannungs(HV)-Modules (Radon-Alpha-Messkammer).

Spektrometriemodule:

- Spektrometer 1: Alphaspektrometer der Radon-Messkammer,
- Spektrometer 2: Gammaskpektrometer des NaJ-Detektors.

Konfigurierbare Analogausgänge / Proportional-Regler:

- Durchflussregelung angeschlossener Pumpen.

Voltage Comparator Input:

- Gesamtzählrate des NaJ-Detektors – Auslösen des Digitalsignals für CNT1.

Interne Sensoren:

- On-board DACM Sensoren (Batteriespannung, Luftdruck; Temperatur und relative Luftfeuchte im Luftfluss der internen Pumpe).

Für die berücksichtigten Messparameter wurden die erforderlichen und erwarteten Sensorkennlinien und Eingangssignale zusammengestellt und in der Komponentenkonfiguration berücksichtigt.

Abb. 6.29 gibt zwei Beispiele der resultierenden Komponentenkonfiguration.

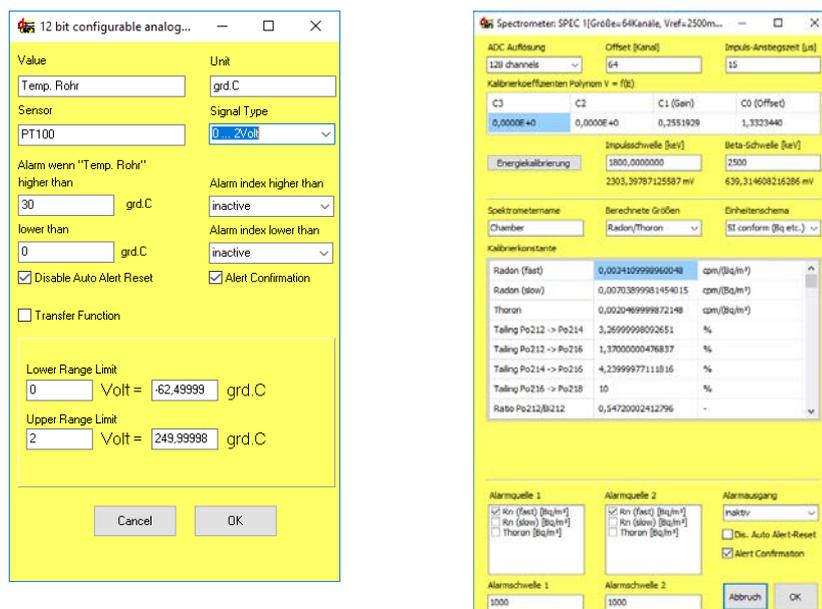


Abb. 6.29 Beispiele der Komponentenkonfiguration (Links: PT100 Rohroberflächen-thermometer, Rechts: Alphaspektrometer der Radon-Messkammer)

Die Konfiguration der Messbox ist in einem ca. 50-seitigem Handbuch im Detail beschrieben.

6.2.1.4 Messablaufsteuerung

Zur Steuerung eines Messablaufes wird ein Zyklus (Messprogramm) mit einer bestimmten Zeitdauer frei definiert. Als Zyklus wird die Summe aller Aktionen bezeichnet, die von einem Gerät durchgeführt werden muss, um das gewünschte Messergebnis zu erhalten. Der Zyklus kann in 32 zeitlich aufeinanderfolgenden Einzelschritten unterteilt werden. Für jeden Einzelschritt kann der Status jeder Komponente festgelegt werden. Dies ermöglicht es, z. B. Abtastzeitpunkte für Sensoren aber auch Steuerprozesse für Probenahme-Einrichtungen zu definieren.

Bei der Anwahl einzelner Komponenten ist darauf zu achten, dass ggf. mehrere Komponenten zusammen erst die Funktionalität der Funktionsgruppe ermöglichen. So ist z. B. bei Aktivierung von AIN3 (Messsignal des Magnettemperaturfühlers) auch die Stromversorgung des Fühlers (DOUT1) zeitgleich zu schalten. Ebenso bedarf die Verwendung des Spektrometers SPEC1 für eine korrekte Funktion des Alphaspektrometers der HV-Versorgung der Messkammern (DOUT7). Des Weiteren werden die interne Pumpe benötigt, was der Aktivierung von AIN1 (Messung Flussrate interne Pumpe), DOUT6 (Stromversorgung interne Pumpe) und der Nachregelung mittels des Proportionalreglers REG2 bedarf.

Eine Messreihe besteht aus einer beliebigen Anzahl von Wiederholungen dieses Zyklus. Am Ende eines jeden Zyklus werden alle eventuell akquirierten Daten synchron gespeichert, unabhängig davon, wann genau die Abtastung innerhalb des Zyklus erfolgte. Gerade dieses einheitliche Zeitregime der zentralen DACM-Einheit hat sich im Verlauf des Betriebs der Station als sehr vorteilhaft erwiesen. Die Daten aller angeschlossenen Sensoren sind stets zuverlässig mit Zeitmarken versehen und müssen nicht synchronisiert werden.

Abb. 6.30 gibt einen visuellen Eindruck der definierten Zyklusfolge.

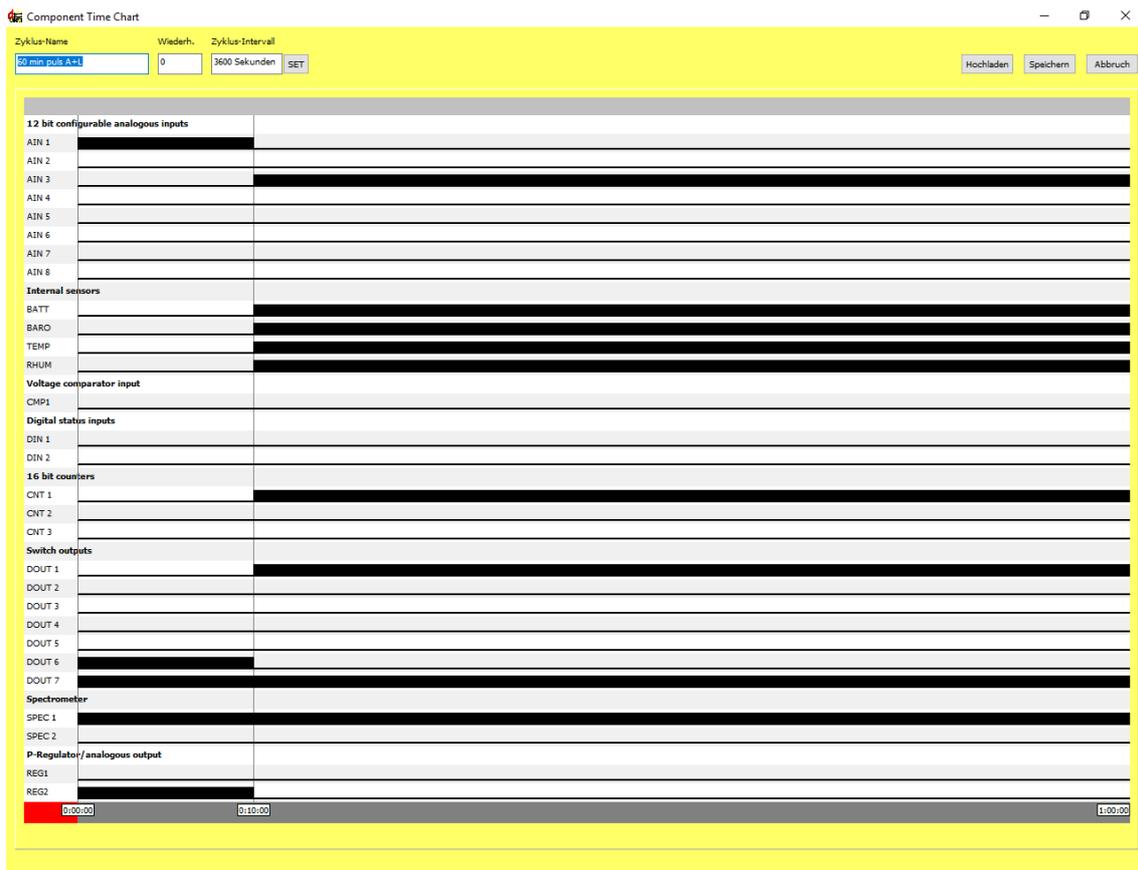


Abb. 6.30 Graphische Ansicht der im Betrieb verwendeten Zyklusfolge (60 min puls A+L)

Es können bis zu 16 Zyklen in der Messstation nichtflüchtig gespeichert und zur Abarbeitung über die Touch-Tastatur bzw. direkt aus der Gerätesteuersoftware aufgerufen werden.

6.2.1.5 Datenspeicherung, Datenfernübertragung und Fernbedienung

Die Speicherung der Messdaten der Radon-Messstation erfolgt auf einer austauschbaren Secure Digital (SD) Card. Neben den Messdaten wird ein vollständiges Systemabbild (Modul- und Komponentenkonfiguration) gespeichert, sodass die Messdaten vom Gerät unabhängig gelesen werden können. Es gibt keine Beschränkungen bei der Speicherkapazität. Auf der standardmäßig mitgelieferten 2 Gigabyte-Karte können insgesamt 2 Millionen Datensätze (auch bei Nutzung aller Komponenten) gespeichert werden. Es ist zu beachten, dass mit dem Gerät sehr große Mengen an Messdaten gesammelt werden, die später extrem lange Übertragungszeiten über die Computerschnittstellen zur Folge haben. Für den Fall, dass der Transfer über eine Universal Serial Bus (USB) Verbindung erfolgen soll kann der High-Speed Datentransfer über die Funktion CARD-

READER genutzt werden. Bei Datenübertragung via Transmission Control Protocol / Internet Protocol (TCP / IP) ist mit längeren Übertragungszeiten zu rechnen.

Neben der Datenspeicherung im Sensor erfolgt die Datenspeicherung im Messrechner sowie die Datensicherung nach Anfrage über TCP / IP-Verbindung (Daten zur GRS gGmbH).

Eine besondere Herausforderung stellte die Kommunikation zwischen der in der Geothermieanlage Bruchsal installierten und betriebenen Messbox und den Vorhabensarbeitern am GRS Standort in Berlin dar.

Mit dem Begriff „Internet der Dinge“ werden im allgemeinen Technologien bezeichnet, die eine Interaktion zwischen einem Benutzer und vernetzten elektronischen System vorsieht. Der automatisierte Austausch von Information kann noch vergleichsweise einfach z. B durch Identifikation von Objekten mittels Radio Frequency Identification (RFID) realisiert werden. Sollen hingegen Informationen verarbeitet, beispielsweise ein Messsystem Messwerte auf Anfrage übertragen oder Konfigurationen geändert werden, setzt dieses eine datenverarbeitende Hardware voraus. Die Kommunikation erfolgt über eine entsprechende Internetverbindung, was wiederum Schutzmechanismen wie die Authentifizierung des Nutzers erfordert. Internetzugänge über Universal Mobile Telecommunication System (UMTS) oder Long Term Evolution (LTE) werden in der Regel immer über Network Address Translation (NAT) an das Internet angebunden, wodurch z. B auch beim Internet-Zugang über UMTS / LTE, keine offizielle Internet-Adresse mehr zugewiesen und ausgetauscht wird. Diese NAT-Adresse wird im Internet nicht geroutet. Die Daten laufen beim Internet-Provider wie durch eine Schleuse und werden jeweils von Intern nach Extern ins Internet umgesetzt bzw. übersetzt. So kann jederzeit vom Netzwerk nach Außen im Internet gesurft oder gemailt werden, aber ein Zugriff über Internet auf den Anschluss ist nicht mehr möglich. Für den Fernzugriff wird daher ein Dienst benötigt. Der Dienst stellt eine feste, öffentliche statischen IPv4-Adresse bereit. Die Anbindung der GRS-Messbox erfolgt mittels eines Virtual Private Network(VPN)-Tunnels auf Basis des Open-VPN-Protokolls zwischen dem Messrechner in der Station und dem Server des Dienstleisters. Dies erfordert die Installation und Konfiguration eines Open-VPN-Client auf dem anzubindenden Gerät, nicht jedoch auf den Zugriffsgeräten. Die Kommunikation mit dem Messgerät erfolgt über den Server des Dienstleisters der im Internet über die Eingabe der festen Internet Protocol(IP)-Adresse erreicht werden kann.

Die Messplattform DACM selbst stellt die primäre Konnektivität zwischen angeschlossenen Operanden oder Sensoren und dem Windows-Messrechner her. Die Applikation INSTRUMENT SERVER des Rechners steht in Windows-Autostart und fährt automatisch auch nach Stromausfall hoch. Der Instrument Server prüft, welche DACM-Geräte gegenwärtig am Rechner angeschlossen sind. Eigentlich übermittelt der INSTRUMENT SERVER in wählbaren Zeitschritten die variable IP des Rechners an einen Registrations-Server mit fester IP. Diese Funktionalität wurde nicht benötigt, da dem Rechner über den VPN-Dienst bereits eine feste IP zugewiesen wurde, auf die durch die Benutzeroberfläche mittels einer TCP/IP-Verbindung zugegriffen werden kann.

Eine Anforderung an die Messbox war der automatisierte Neu-Start nach Stromausfall und Aufbau der Datenverbindung und damit externe Erreichbarkeit. Das IT Sicherheitskonzept der GRS gGmbH fordert, dass keine automatisierte Verbindung in das GRS-Netz erstellt werden kann und jegliche Verbindung durch eine Nutzerauthentifizierung erfolgt. Dies kann bei einer autonomen Messstation nicht erfolgen. Ein automatisiert aufgebauter VPN-Tunnel kann damit nicht im GRS-Netz hinter der Firewall enden, sondern maximal einen Rechner (hier einen virtuellen Rechner) in der De-militarisierte Zone (DMZ) vor der Firewall erreichen. Für diesen Rechner kann eine Port-Freigabe für die IPv4-Adresse erfolgen. Um aus dem GRS-Netz heraus die Kommunikation zum virtuellen Rechner aufzubauen, wird über eine Remote-Desktop-Freigabe angefordert. Die eigentliche Benutzeroberfläche mit Kommunikation über TCP/IP-Verbindung wurde also im Regelfall VOR der GRS-Firewall als Remote Desktop betrieben. Für Rechner außerhalb des GRS-Netzes ist die Benutzung der DACM-Software und Verwendung von TCP/IP unmittelbar möglich.

6.2.2 AP3.2: Auswahl, Entwicklung und Optimierung eines geeigneten Radon-Messsystems

Das AP3.2 beinhaltet folgende Entwicklungsleistungen und wesentliche Laborarbeiten:

6.2.2.1 Auswahl eines geeigneten Messprinzips mit erforderlicher Sensitivität (szintillometrische Verfahren, alphaspektroskopische Verfahren)

Ziel der Arbeiten war die Auswahl eines geeigneten Messverfahrens bzw. geeigneter Messtechnik für ein kontinuierliches Radon-Monitoring in Geothermiekraftwerken.

Eine Übersicht über Verfahren zum Nachweis von Radon gibt der Leitfaden zur Messung von Radon, Thoron und ihren Zerfallsprodukten des Strahlenschutzkommission (SSK) /SSK 02/. Prinzipiell stehen verschiedene Messprinzipien für die Messung von Radon-gas zu Verfügung. Diese lassen sich grob in passive und aktive Verfahren unterteilen. Passiv arbeitende Detektoren wie Kernspurdosimeter oder Exposimeter mit Electret liefern nur integrale Resultate. Für eine kontinuierliche und zeitaufgelöste Messung bzw. Überwachung kommen daher nur aktive Messverfahren in Betracht.

Es lassen sich folgende, prinzipiell geeignete, Messverfahren abgrenzen, deren grundlegenden Eigenschaften kurz erläutert werden.

6.2.2.1.1 Ionisationskammern / Vieldraht Ionisationskammer

Die Strahlung, die beim Zerfall von Radon und seinen Folgeprodukten emittiert wird, ionisiert im empfindlichen Volumen eines Ionisationsdetektors die dort enthaltenen Gas-moleküle. In der angelegten Hochspannung werden die entstehenden Ladungsträger im elektrischem Feld beschleunigt und verursachen einen Strom elektrischer Ladungen, welcher mittels Elektrometerverstärker direkt gemessen werden kann (Abb. 6.31). Mit diesem als Strombetrieb bezeichneten Aufbau können höhere Konzentrationsbereiche detektiert werden, wobei keine Informationen über die Ladung der einzelnen Teilchen oder Quanten bereitgestellt wird.

Bei niedrigeren Konzentrationen ist es möglich, eine Ionisationskammer als Impulsionisationskammer zu betreiben. Die erforderliche Ionisationsenergie für Luft liegt bei ca. 35 eV/Ionenpaar – d. h. 1 α -Teilchen mit 3,5 MeV Energie erzeugt etwa $n = 3,5 \text{ MeV} / 35 \text{ eV} = 1 \times 10^5$ Ionenpaare. Jeder einzelne Stromflussimpuls eines Ladungsträgers kann registriert und zudem die Energie des einfallenden Teilchens bestimmt werden. Nur in dieser Anordnung ist es möglich, alphaspektroskopisch eine Diskriminierung von Radon und Thoron und ihren Folgeprodukten vorzunehmen.

Für hohe Aktivitäten ist darüber hinaus der Einsatz einer Vieldraht-Impulsionisationskammer erforderlich.

Aufgrund der niedrigen Nachweisgrenzen im Bereich von einigen Bq/m³ bei Messzeiten von 3 h sind Ionisationskammern sicherlich geeignete Referenzgeräte im Labor.

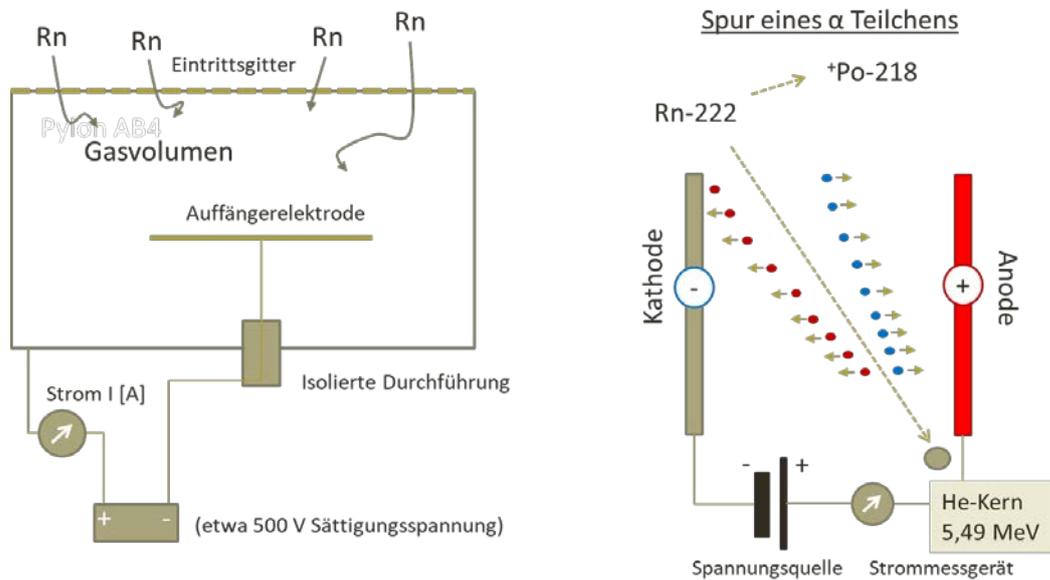


Abb. 6.31 Schematischer Messaufbau einer Ionisationskammer

Nachstehende Merkmale und Spezifikationen kennzeichnen den Nachweis von Radon mittels Ionisationskammern:

- Nachweisgrenze (NWG) ca. 2 Bq/m^3 // 1 h Messzeit,
- Messbereich $1 - 100\,000 \text{ Bq/m}^3$, im Messbereich nachweisstark (Strombetrieb ca. 67 %, Impulsbetrieb < 20 % aller Zerfälle der zur Messung verwertbaren Nuklide (Rn-222, Po-218, Po-214),
- Rekombination mit Wasserdampf, daher Vortrocknung erforderlich,
- Empfindlich gegenüber Kontamination mit Radon-FP und Kontamination mit Pb-210/Po-210,
- Empfindlich gegenüber Mikrophonieeffekten,
- Konzentrationsabhängig (Impulsbetrieb bei geringen Konzentrationen: Messung der einzelnen Ladungsimpulse mittels Impulskammer. Erfordert Impulsverstärker. → Alphaspektroskopie! Viele Ladungsteilchen pro Zeiteinheit führt zur Überlagerung der Ladungsimpulse zu einem elektrischen Strom: Strombetrieb ab wenigen kBq → Gesamtalphamessung!
- Bei Gesamtalphamessung keine Diskriminierung von Rn-220,
- Untergrund durch Umgebungsstrahlung, spontane Ionisation.

6.2.2.1.2 Alpha-spektrometrische Verfahren mit Hochspannungsanreicherung

Für kernphysikalische Analysen hat sich der Einsatz energiedispersiver Detektorsysteme bewährt. Durch elektronisch unterschiedlich ausgeführte Hochspannungsversorgungen wird im Detektor eine ladungsträgerfreie Zone, das empfindliche Volumen des Detektors, erzeugt. In seiner einfachsten Form findet dieses Messprinzip in Ionisationskammern und Geiger-Müller-Zählrohren Verwendung: Zwischen zwei Kontakten werden mittels Hochspannung ionare Luftbestandteile „abgesaugt“, die Durchquerung dieses empfindlichen Volumens durch eintretende ionisierende Teilchen schafft erneut Ladungsträger, die einen elektrischen Stromfluss von diskreter Stärke ermöglichen. Dieser Strom ist proportional der Energie des ionisierenden Teilchens.

Der Nachweis emittierter Alpha-Partikel (ionisierende Strahlung in Form von He-Kernen) erfolgt über die starke Wechselwirkung der Teilchen mit dem Detektormaterial eines Halbleiters. Die Energie des Teilchens wird vollständig bereits in dünnen Si-Schichten von 80 – 100 μm übertragen und verursacht in einem ebenfalls angelegten elektrischen Feld die Ausbildung von Elektronen / Loch Paaren, was letztlich als Spannungssignal gezählt werden kann. Die dafür benötigte Energie beträgt ca. 1 eV und liegt im Vergleich zur Ionisationsenergie von „Luft“ (ca. 30 eV) viel niedriger.

Der Signalweg wird in Grundzügen in Abb. 6.32 dargestellt:

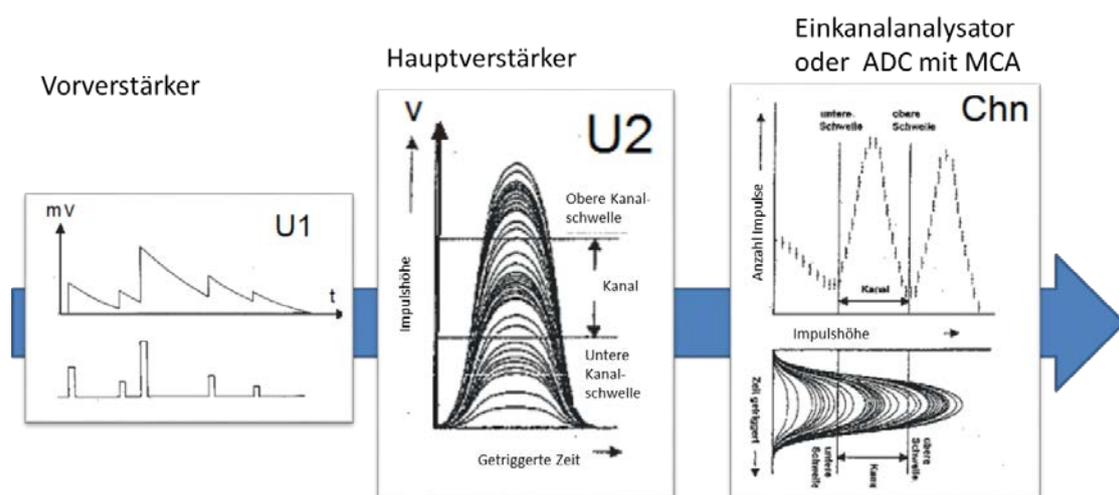
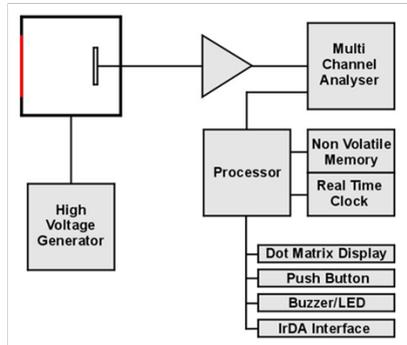
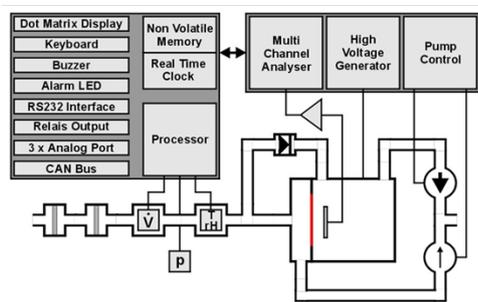


Abb. 6.32 Signalverarbeitung eines energiedispersiven Spektrometers

Für den Nachweis von Rn-222 mittels Alphaspektroskopie gelang das Luftvolumen durch einen EingangsfILTER in eine Messkammer (diffusiv oder mittels Pumpe) (Abb. 6.33) ab.



Diffusion



Aktiver Pumpenstrom

Abb. 6.33 Systemschema des alphaspektrometrischen Radonnachweises (rot: EingangsfILTER)

In der Messkammer werden die unmittelbar nach ihrer Entstehung kurzfristig positiv geladenen Radon-Folgeprodukte (Po-218 und Po-214-Ionen) entlang des Feldgradienten auf den Halbleiterdetektor fokussiert. Diese effektive Anreicherung der Nuklide auf dem Detektor schafft zudem eine für die Alphaspektroskopie günstige Messgeometrie mit einem minimalen Energieverlust der zu registrierenden Alpha-Teilchen bei Eintritt in den Detektor (Abb. 6.34).

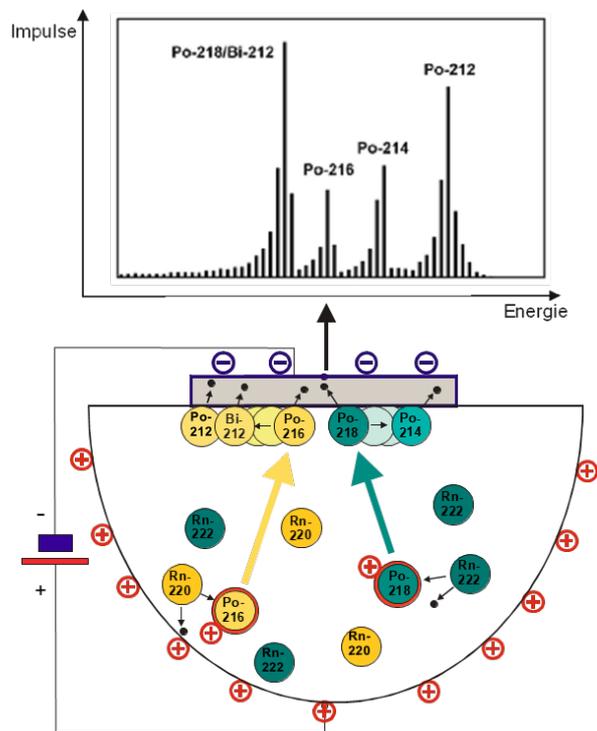
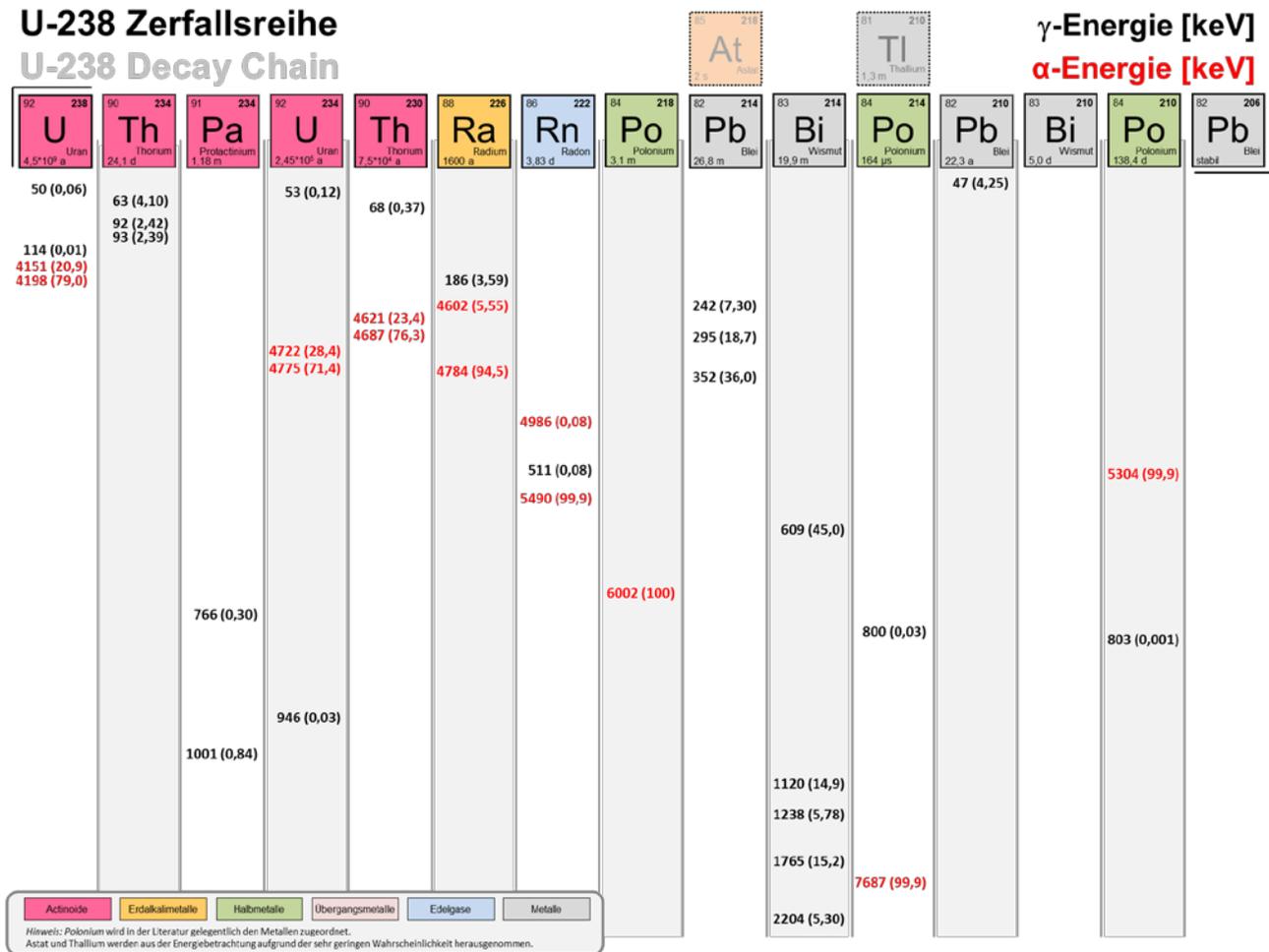


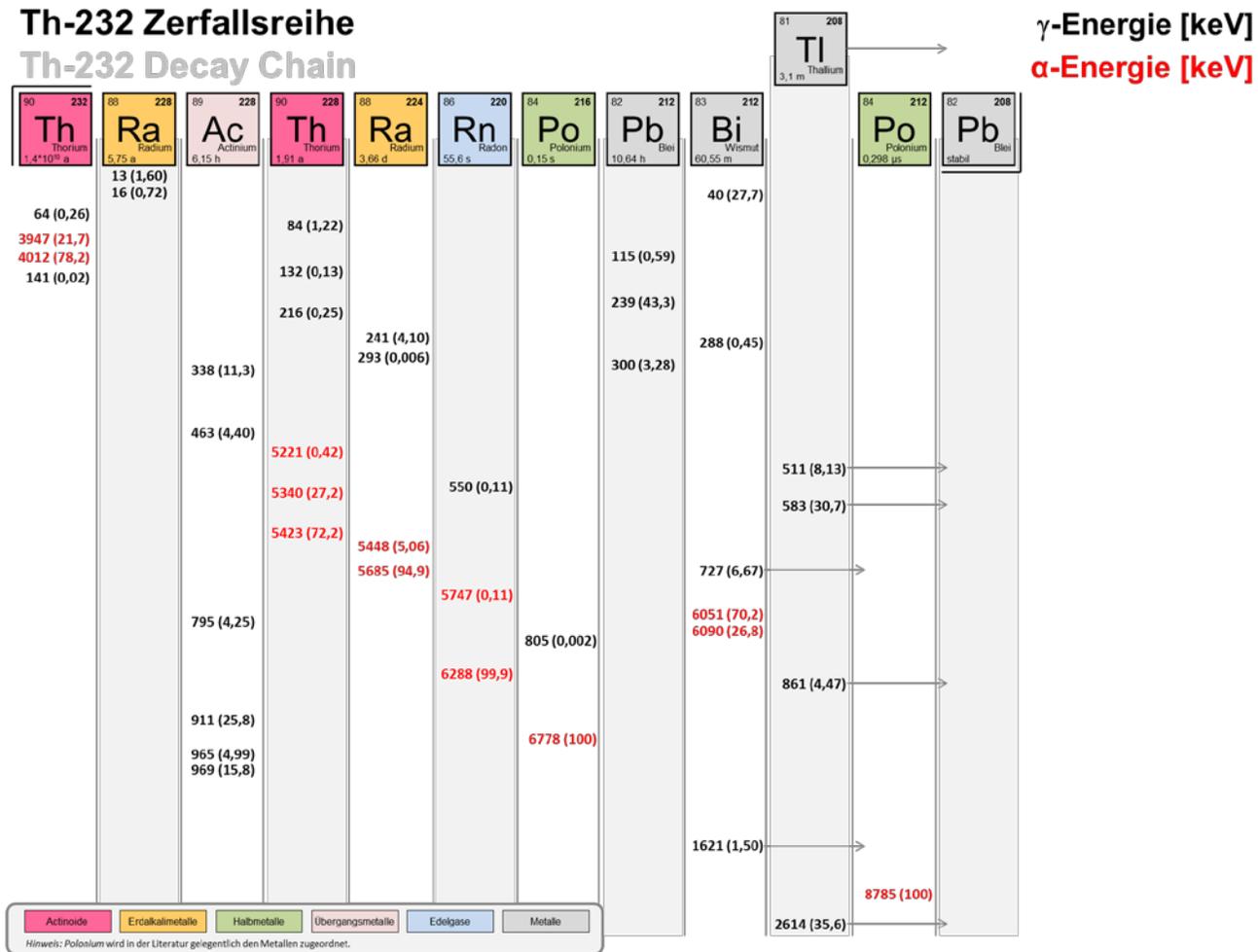
Abb. 6.34 Detailschema des empfindlichen Volumens der Messkammer mit Halbleiterdetektor

Etwa die Hälfte der aus dem weiteren Zerfall des Po-218 und Po-214 emittierten Heliumkerne geben ihre Energie vollständig im Halbleiterdetektor ab. Die Zahl der durch die Ionisation hervorgerufenen Elektronen-Lochpaare ist proportional der übertragenen Energie des Alphateilchens, was damit eine Spektroskopie ermöglicht. Nachstehende Tabellen sind die Energielinien der emittierten Alpha-Strahlung von Radon-222 und Radon-220 (Rn-220) und ihrer Folgeprodukte zu entnehmen.

Tab. 6.16 Alpha und Gamma-Linien der Radionuklide der U-238 -Zerfallsreihe



Tab. 6.17 Alpha und Gamma-Linien der Radionuklide der Th-232-Zerfallsreihe



Mittels Multichannel-Analyser werden die Zählereignisse in diskreten Energiefenstern gezählt. Für die weiteren Berechnungen werden 4 bis 5 Regions of interest (ROI) definiert, die die einem Peak typischerweise zuzuordnen Energien zusammenfassen.

Die Peaks im resultierenden Alphaspektrum weisen aufgrund von Energieverlusten entlang der Flugbahn im Kammervolumen und Adsorption in der Detektorschutzschicht ein deutliches Tailing auf, welches in benachbarte ROI reicht. Diese Tailingkonstanten werden bei der Berechnung von Aktivitäten aus den definierten vier ROI prozentual berücksichtigt und die entsprechende Impulsrate abgezogen (Abb. 6.35).

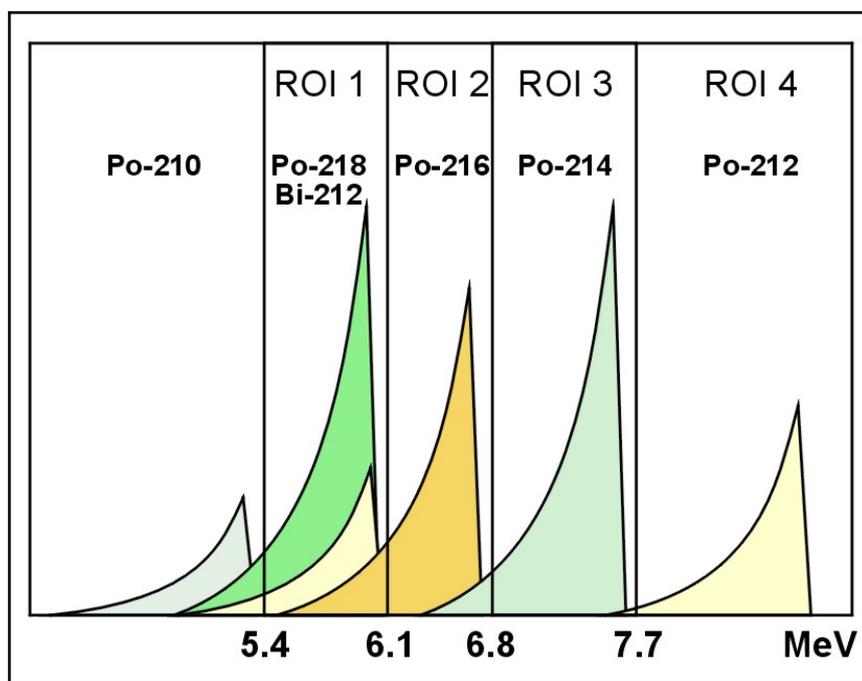


Abb. 6.35 Schematische Darstellung Regions of interest (ROI) des Alphaspektrometers

Die nachgewiesene Aktivität der Folgeprodukte auf der Detektoroberfläche ist proportional der Radon- bzw. Thoronaktivitätskonzentration im Kammervolumen. Für den Nachweis von Radon-Gas über die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radon-Folgeprodukten ist es daher zwingend erforderlich, die Eigenschaften der Radon-Zerfallsreihe zu beachten, da diese innerhalb der Messkammer verschiedenen radioaktive Gleichgewichtszustände einnehmen (siehe auch Abb. 6.36). Über den spektroskopischen Nachweis der Folgeprodukte sind diese Informationen für jede Messung verfügbar.

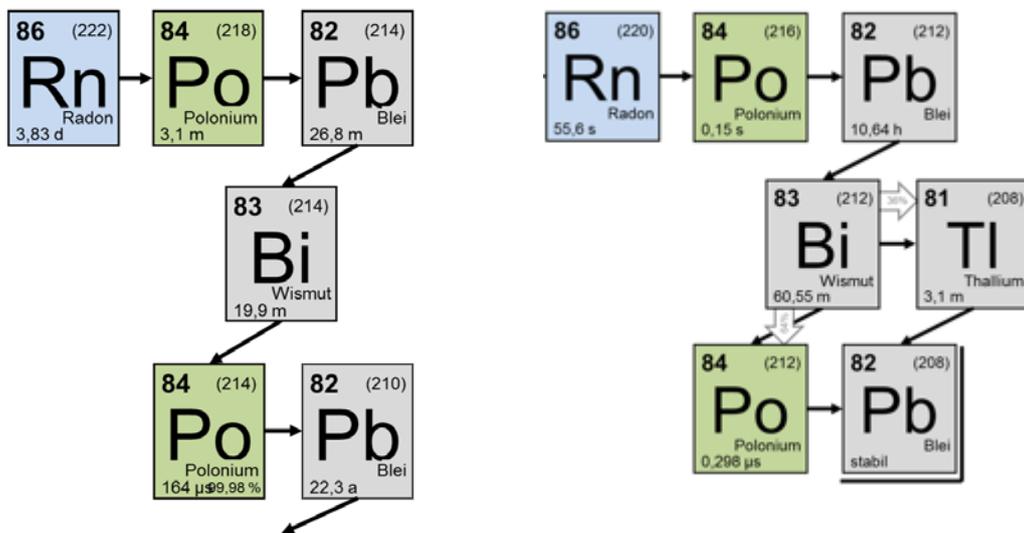


Abb. 6.36 Ausschnitte der U-238 (links) bzw. Th-232-Zerfallsreihe mit Rn-222 und Rn-220 und ihren Zerfallsprodukten

Um kurze Ansprechzeiten des Messsystems auf wechselnde Radon-Konzentrationen zu erreichen, ist der Fast-Mode und der Slow-Mode zu unterscheiden: Im Fast-Mode werden lediglich die Zerfälle des auf den Detektor fokussierten Po-218 registriert (Ansprechzeit entspr. 15 min = 97 % (5 Halbwertszeiten)). Im Slow-Mode werden zur Verbesserung der Zählstatistik zusätzlich die Zerfälle des Po-214 registriert, die Ansprechzeit vergrößert sich allerdings auf 150 min. Einen typischen Verlauf eines sich einstellenden radioaktiven Gleichgewichtes in einer Messkammer mit den jeweiligen Resultaten der Messmodi (Fast = blau, Slow = rosa) und den dazugehörigen Summenspektren markanter Zeitpunkte zeigt Abb. 6.37.

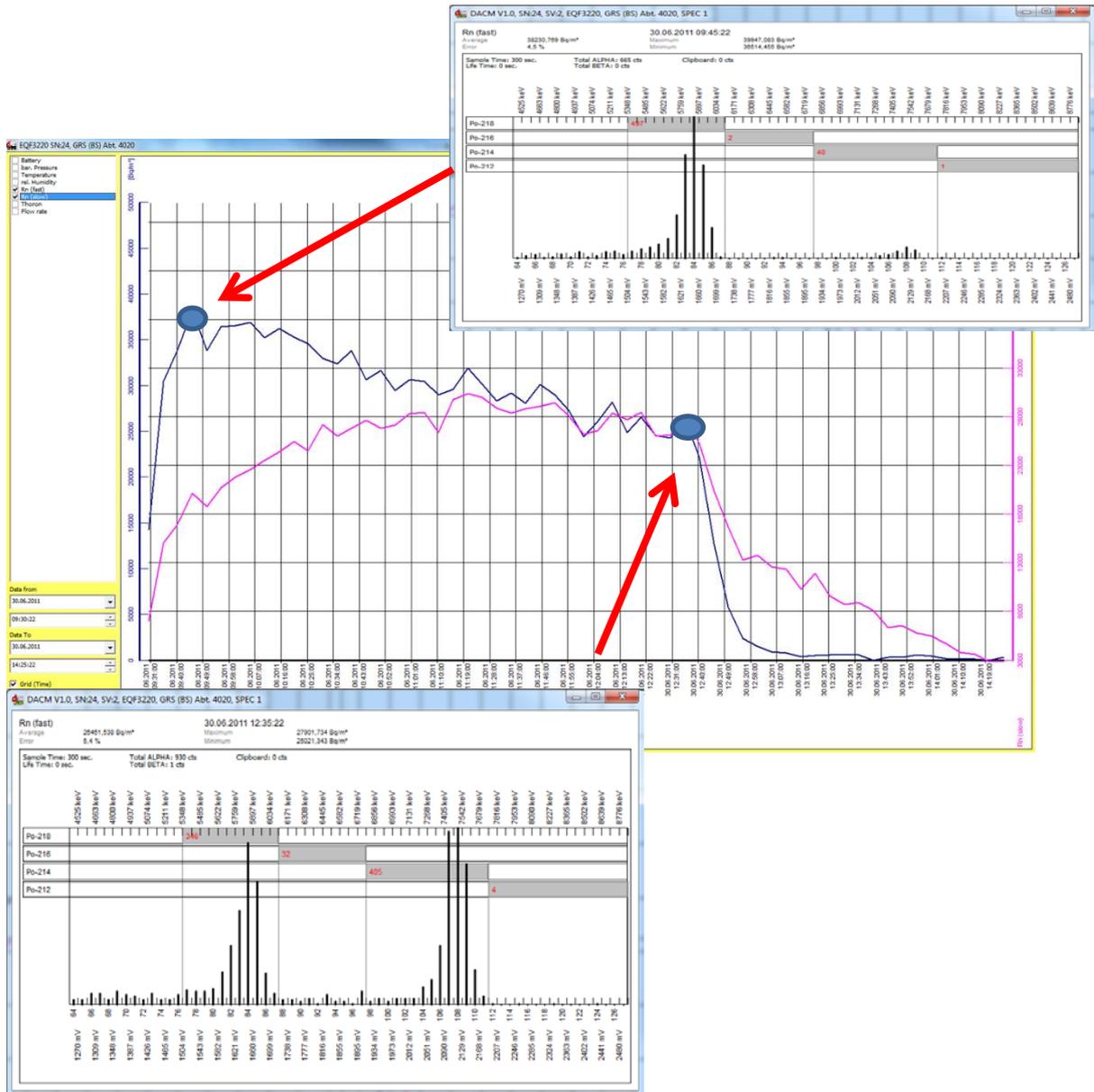


Abb. 6.37 Einstellen eines radioaktiven Gleichgewichtes in einer Messkammer und zugehörige Alphaspektren einzelner Messpunkte

Ein Problem der Rn-222-Messung stellt das simultane Auftreten von Rn-220 in der Messkammer dar, da sich das Folgeprodukt Bi-212 spektrometrisch nicht vom Po-218 trennen lässt ($dE = 50/80$ keV). Bi-212 befindet sich aufgrund der Zerfallsreihen-Charakteristik immer im proportionalen Gleichgewicht zum Po-212 ($Bi-212 = 0,5 \cdot Po-212$). Po-212 kann jedoch in der entsprechenden ROI eindeutig und störungsfrei registriert werden. Der Anteil des Bi-212 am Peak des Po-218 folgt stets dem Verhältnis Po-212:Bi-212 mit 1:1.78. Dieser Algorithmus ist fester Bestandteil der Rechneroperationen des Messsystems. Die

Bestimmung von Rn-220 erfolgt ausschließlich über die Impulse des Po-216, die ungestört registriert werden.

Ein wesentlicher Vorteil des alphaspektroskopischen Verfahrens ist der Nachweis möglicher Detektorkontaminationen durch langlebige Radon-Zerfallsprodukte, wie sie nach längeren Expositionen in Radon-reichen Atmosphären zu beobachten sind. Der Beitrag durch Po-210 kann durch das Setzen entsprechender ROI-Grenzen ausgeschlossen werden. Abb. 6.38 zeigt ein akquiriertes Spektrum mit Detektorkontamination mit gleichzeitigem Auftreten von Rn-222 und Rn-220 Folgeprodukten.

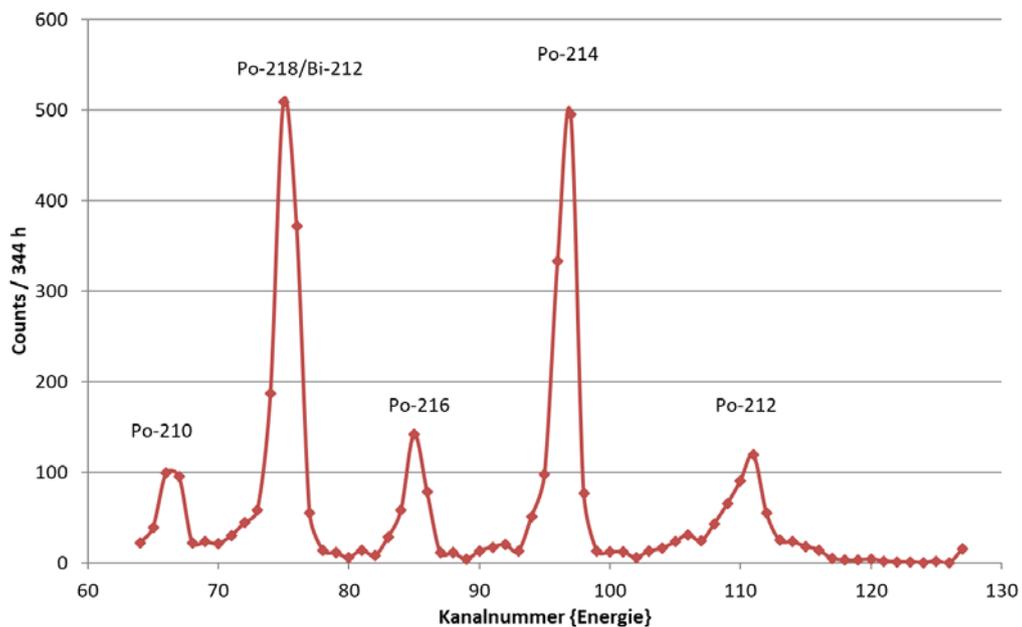


Abb. 6.38 Alpha-Impulssummenspektrum einer Messung mit Detektorkontamination und gleichzeitigem, anhaltendem Vorhandensein von Rn-220

Ein weiteres Problem der alphaspektroskopischen Nuklidbestimmung stellt das Auftreten von Wassermolekülen im untersuchten Luftvolumen dar. Die Abscheideeffizienz ionisierter Folgeprodukte ist von der absoluten Feuchte der Probe abhängig (Entionisierung an Wassermolekülen). Im Extremfall kann es auf dem Detektor zu Kondensationserscheinungen kommen, was zu einer Energieadsorption und einem ausgeprägten Peaktailing führt. Durch Vorschalten entsprechender Trockenmittelstufen (im projektierten Messsystem ein Peltier-Trockner) wird diesem Problem Rechnung getragen. Temperaturen und relative Luftfeuchte werden im Gerät erfasst und aufgezeichnet, es erfolgt zusätzlich eine Korrektur auf die absolute Feuchte.

Nachstehende Merkmale und Spezifikationen kennzeichnen den alphaspektroskopischen Nachweis von Radon:

- $NWG < 5 \text{ Bq/m}^3$,
- Sensitivität ca. 10 cpm / kBq/m^3 (30 % aller Zerfälle der zur Messung verwertbaren Nuklide (Rn-222, Po-218, Po-214 werden verwendet)
- Nuklidspezifisch
- Linearität über den gesamten Messbereich
- Weiter Einsatzbereich (wenige Bq/m^3 bis mehrere MBq/m^3)
- Integrierte Qualitätssicherung durch Aufzeichnung eines Spektrums

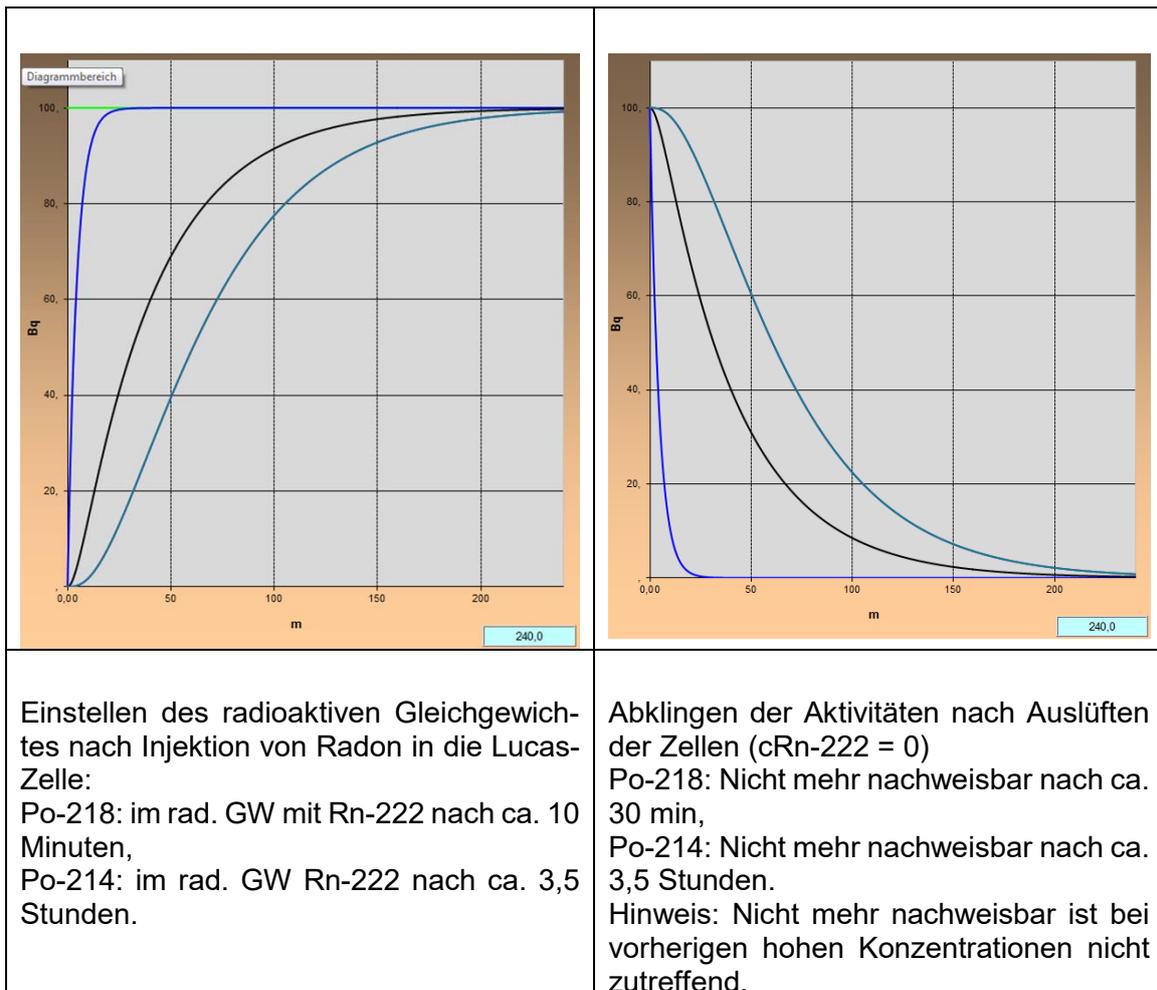
6.2.2.1.3 Szintillationskammer (Lucas-Zelle)

Das Messprinzip der Lucas- oder Szintillationszelle beruht auf der Wechselwirkung der Alpha-Teilchen mit einem ZnS(Ag)-Szintillator. Die ionisierenden Alpha-Teilchen regen den Szintillator zum Leuchten an (Aussendung von Lichtquanten). Die Lichtausbeute ist dabei proportional zur Strahlungsenergie. Der ZnS(Ag)-Szintillator ist besonders für den Nachweis von Alpha-Teilchen geeignet. Die Szintillationsphotonen gelangen über einen Lichtleiter auf die Photokathode eines Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV oder Photomultiplier Tube, PMT). Durch den Photoeffekt werden Photoelektronen herausgelöst. Da dabei jedes Photon gerade ein Elektron herauslöst, ist auch hier die Anzahl der freien Elektronen proportional zur Strahlungsenergie. Diese sogenannten Photoelektronen auch Primärelektronen fliegen, beschleunigt durch die angelegte Spannung, zur ersten Dynode, wo sie weitere Elektronen, die sogenannten Sekundärelektronen, herauslösen. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis am Ende ein auswertbarer Stromimpuls durch die nachgeschaltete Elektronik analysiert werden kann.

Nach Überführung einer Luftprobe in die Lucas-Zellen wird zur Verbesserung der Zählstatistik eine Wartezeit von 3,5 Stunden eingehalten werden. In dieser Zeit baut sich ein radioaktives Gleichgewicht zwischen Rn-222 und seinen Folgeprodukten auf. Die Alpha-Zerfälle der Nuklide Rn-222, Po-218 und Po-214 erzeugen in der silberdotierten Zinksulfidschicht der Zelleninnenwand eine Szintillation, welche erfasst und über die Zählelektronik des PMT ausgewertet wird.

Als Totvolumen innerhalb einer Lucas-Zelle gelten die Bereiche der Zelle, in denen der Abstand zur Zellenwand so groß ist, dass die emittierten Alpha-Teilchen nicht mehr die mit dem Szintillator ausgekleidete Mantelfläche mit ausreichender Energie erreichen, um einen Lichtblitz zu erzeugen. Die maximale Weglänge, um noch Impulse im Messsystem zu generieren, beträgt 3,5 cm. Das ergaben Tests mit Alpha-Partikeln von elektroimplantierten Plutonium-238 (Energie 5,5MeV) /QUI 03/.

Die Eigenschaften der Teilzerfallsreihe Radon / Radon-Folgeprodukte sind zu beachten, da sie wesentlich die Zählstatistik des Systems bestimmen. Sowohl die Alpha-Zerfälle des Rn-222 wie auch der Folgeprodukte Po-218 und Po-214 erzeugen in der silberdotierten Zinksulfidschicht der Zelleninnenwand die Szintillation, welche erfasst und über eine Zähl Elektronik ausgewertet wird. Zur Gesamtzählrate tragen der Zerfall des Rn-222 wie auch der Zerfall der beiden Folgeprodukte Po-218 und Po-214 jeweils zu gleichen Teilen bei. Dies setzt aber ein radioaktives Gleichgewicht der gesamten Teilzerfallsreihe voraus (Abb. 6.39).



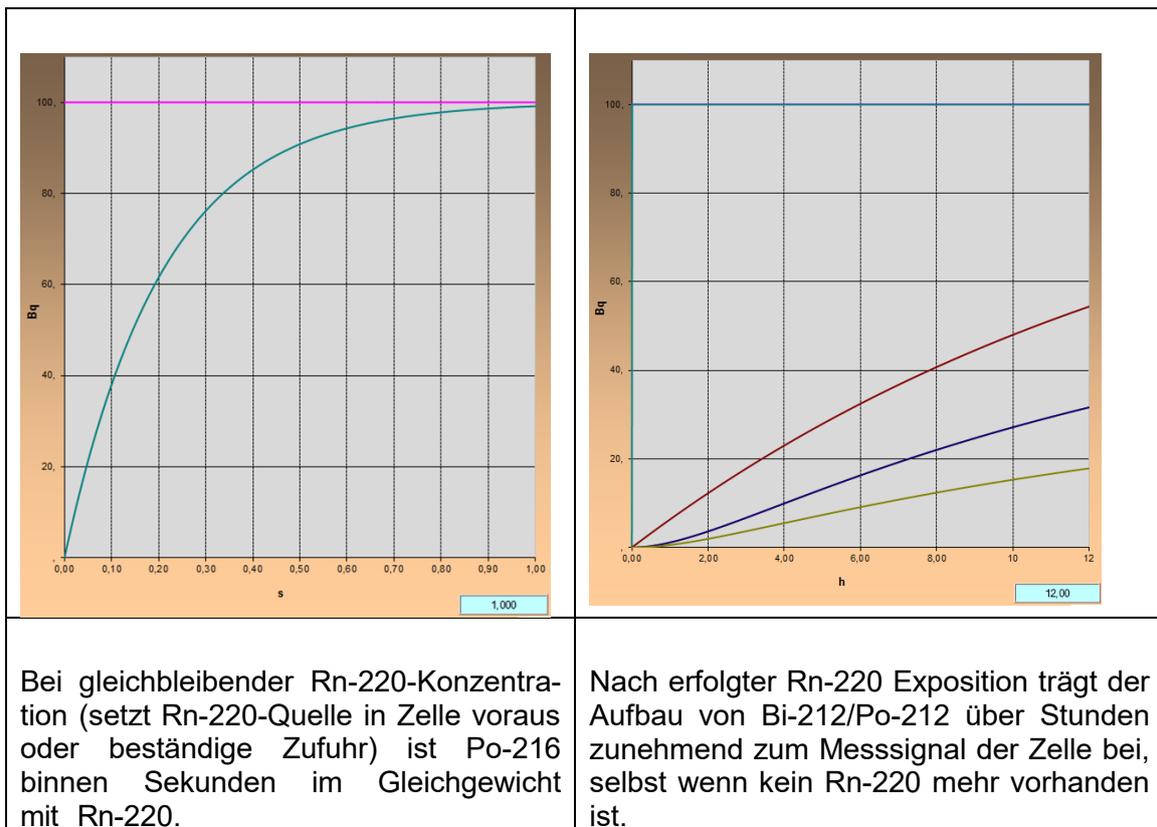
Einstellen des radioaktiven Gleichgewichtes nach Injektion von Radon in die Lucas-Zelle:
 Po-218: im rad. GW mit Rn-222 nach ca. 10 Minuten,
 Po-214: im rad. GW Rn-222 nach ca. 3,5 Stunden.

Abklingen der Aktivitäten nach Auslüften der Zellen (cRn-222 = 0)
 Po-218: Nicht mehr nachweisbar nach ca. 30 min,
 Po-214: Nicht mehr nachweisbar nach ca. 3,5 Stunden.
 Hinweis: Nicht mehr nachweisbar ist bei vorherigen hohen Konzentrationen nicht zutreffend.

Abb. 6.39 Aufbau und Zerfall von Rn-222-Folgeprodukten

Auch das kurzlebige Radon-Isotop Thoron (Rn-220, $t_{1/2} = 56$ s) kann bei Probennahmen in die Lucas-Zelle gelangen und zum Messsignal beitragen.

Aufgrund der kurzen $t_{1/2}$ muss jedoch der Transfer in die Zelle sehr schnell erfolgen. Kurzzeitiges Zwischenspeichern der Messluft (in Spritze oder Gassack) oder sehr geringe Volumenströme über lange Schlauchverbindungen sorgen dafür, dass Thoron vor dem Eingangsfilter bereits zerfällt. Von Bedeutung ist dies insbesondere, weil auch die Rn-220 Folgeprodukte Bi-212 bzw. Po-212 zu den Zählraten beitragen, was auszuschließen ist. Nachstehende Grafik (Abb. 6.40) illustriert den Sachverhalt:



Bei gleichbleibender Rn-220-Konzentration (setzt Rn-220-Quelle in Zelle voraus oder beständige Zufuhr) ist Po-216 binnen Sekunden im Gleichgewicht mit Rn-220.

Nach erfolgter Rn-220 Exposition trägt der Aufbau von Bi-212/Po-212 über Stunden zunehmend zum Messsignal der Zelle bei, selbst wenn kein Rn-220 mehr vorhanden ist.

Abb. 6.40 Aufbau von Rn-220 Folgeprodukten

Mit der Lucas-Zelle lässt sich ein großer Messbereich abdecken. Die Impulse benötigen eine gewisse Dauer vom Aufbau bis zum Abklingen des Pulssignals. Wenn zwei Impulse so nahe beieinanderliegen, dass sie sich überlappen, wird nur ein Impuls gemessen. Die Begrenzung hängt damit auch von der Messkammergröße ab, die die Gesamtzahl resultierender Zählereignisse bestimmt. Bei einer Sensitivität von ca. 20 cpm/(kBq/m³) sind es bei 10 MBq/m³ 200.000 cpm oder 3.333 cps. Das heißt, der theoretische Abstand zwischen zwei Impulsen beträgt 300 µs. Da die Ereignisse aber nicht gleichverteilt, son-

dern zufällig sind, geht man davon aus, dass es bei einem mittleren 10-fachen Impulsabstand (bezogen auf die Impulslänge) keine signifikanten Überlappungen gibt. So darf die Impulslänge 30 μ s sein, was in etwa den Tatsachen entspricht.

Folgende Vorteile lassen sich aus dem Messprinzip ableiten:

- Hohe Sensitivität aufgrund der Detektion von 80 % des Radons und dessen Folgeprodukte,
- Niedrige Empfindlichkeit gegenüber Gamma- und Beta-Hintergrundstrahlung,
- Das Detektionsprinzip ist unabhängig vom Ionisationsprozess,
- Schnelle Pulsformation ermöglicht einen großen Messbereich (bis mehrere MBq),
- Feuchteunabhängig.

Nachteilig ist die fehlende Energieauflösung. Im Szintillatormaterial der Messkammer werden Alpha-Zerfälle des Rn-222, Po-218 und Po-214 simultan registriert und tragen gleichermaßen zum Zählergebnis bei. Der aufgrund der Halbwertszeit des Po-214 ($t_{1/2} = 26,8$ min) langsame Aufbau des Impulsbeitrages von Po-214 maskiert rasche Konzentrationswechsel des Mutternuklides Rn-222. Für eine exakte Bestimmung der Radon-Aktivitätskonzentration in der Messzelle wird daher eine Wartezeit von 3,5 Stunden zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes eingehalten. Aufgrund der hohen Zählraten, die sich positiv auf die Zählstatistik auswirken, können jedoch auch geringe und abrupte Schwankungen erkannt werden und zumindest qualitative Aussagen über relative Änderungen gemacht werden.

Mit der Zeit lagern sich feste Radon-Folgeprodukte an der Innenwand der Zelle an, so dass sich der Nulleffekt durch den Beitrag des gleichfalls Alpha-Teilchen emittierenden langlebigen Tochternuklids Po-210 erhöht, was durch die Bestimmung des Nulleffekts (background) der Zelle erkannt werden kann. Probleme kann das ebenfalls in Luftproben enthaltene Rn-220 (Thoron) aus der ^{232}Th -Zerfallsreihe bereiten. Durch seine geringe Halbwertszeit von $t_{1/2} = 55,6$ s ist es aber, ebenso wie das unmittelbare alpha-strahlende Folgeprodukt Po-216 ($t_{1/2} = 150$ ms) bereits nach fünf Minuten kaum mehr messbar. Durch geeignete Führung des Messgasstromes kann erreicht werden, dass das Rn-220 vor dem Eintritt in die Messzelle zerfällt. Der Eintritt fester Rn-220-Folgeprodukte wird ebenfalls durch den Eingangsfiler unterbunden.

Nachstehende Merkmale und Spezifikationen kennzeichnen den szintillometrischen Nachweis von Radon mittels Lucas-Zellen:

- $NWG < 20 \text{ Bq/m}^3$ bei 250 ml Kammervolumen und 3 h Messzeit,
- Sensitivität $23 \text{ imp min}^{-1}/\text{kBq m}^{-3}$ bzw. $\text{imp min}^{-1}/\text{Bq l}^{-1}$ (80 % aller Zerfälle der zur Messung verwertbaren Nuklide (Rn-222, Po-218, Po-214) werden registriert,
- Feuchteunempfindlich,
- Kostengünstig (mit Ausnahmen),
- Einfachste Handhabung bei Feldmessung,
- Hohe Probenahmefrequenz möglich,
- Gas-Transport durch evakuierte Zelle oder im Durchfluss,
- Einzelprobe oder Bestandteil eines aktiv pumpenden Systems.
- Klare Trennung der Analyseeinheit (PMT) vom Detektor (Lucas-Zelle) sodass ein Übertritt von aggressiven Gasen oder gar Flüssigkeiten nur in die austauschbare Lucas-Zelle möglich ist

Der Nachweis von Radon mittels Lucas-Zellen sollte im Vorhaben sowohl kontinuierliche wie auch diskontinuierliche Messungen ermöglichen.

Kontinuierliche Messungen

Zu beachten ist, dass aufgrund des Messprinzips kurzfristige Schwankungen der Radonkonzentration zwar registriert werden (Anstieg der registrierten Impulse des Zerfalls von Rn-222 und Po-218), die Einstellung des in der Kalibrierung vorausgesetzten radioaktiven Gleichgewichtes bis zum Po-214 jedoch mit einer Verzögerung von ca. 3,5 h erfolgt. Die Bestimmung der Aktivitätskonzentration setzt daher genaugenommen eine repräsentative Zeitdauer bei gleichbleibender Aktivitätskonzentration voraus.

Die kontinuierliche Messung kann mittels eines kontinuierlichen Volumenstroms erfolgen, was den Kalibrierbedingungen entspricht. Zusätzlich ist es möglich, über einen definierten Zeitraum die Messkammer mit einem Messvolumen zu spülen und anschließend die Messung ohne Durchfluss vorzunehmen.

Diskontinuierliche Messungen

Einzelproben aus Gasvolumenströmen können in evakuierte Lucas-Zellen überführt und nach Einstellen des radioaktiven Gleichgewichtes mit hoher Sensitivität analysiert werden. Entsprechende GRS-Standardlaboranweisung für die Bestimmung der Radon-Aktivitätskonzentration in Luft und Wasserproben wurden formuliert und fanden im Vorhaben Anwendung.

6.2.2.1.4 Endauswahl eines geeigneten Messprinzipes

Die nachstehende Tab. 6.18 fasst die physikalischen Eigenschaften der beschriebenen Messprinzipien zusammen:

Tab. 6.18 Kurzbeschreibung der bewerteten Messsysteme

	Ionisationskammer	HV-Abscheidung mit Alpha-Spektrometrie	Lucas-Zelle mit PMT
Messprinzip	Ionisationskammer mit Elektrometer	4x60 ml HV-Kammer (240 ml) mit jeweils 200 mm ² Halbleiterdetektor	Lucas-Zelle 240 ml
Messbereich	2 – 10 000 000 Bq/m ³	2 – 10 000 000 Bq/m ³	2 – 10 000 000 Bq/m ³
Langzeitkontamination durch Po-210 Akkumulation	Ja	Nein	Ja
Gamma-Untergrund führt zu Messsignalen, die nicht auf Radon zurückzuführen sind	Ja	Nein	Nein
Kurzzeit Kontamination durch Po-212/Bi212 sobald Thoron in die Messkammer gelangt. (z. B. durch Pumpen, schnelle Diffusion)	Ja, wenn Rn-220 durch aktives Pumpen in die Messkammer gelangt	nein	Ja
Trocknung der Messluft erforderlich (Trockenpatrone)	Ja	(Nein) Feuchtekorrekturrechnung und Peltiertrockner	Nein
maximal erzielbare Sensitivität bei gleichem aktiven Messkammervolumen ²	67 % bzw. < 20 % mit Vieldraht-Ionisationskammer im Spektroskopie-Modus	30 %	um die 80 % bei kleinen Messkammern

109

² 100 % entsprechen der Detektion aller Zerfälle der zur Messung verwertbaren Nuklide (Rn-222, Po-218, Po-214)

	Ionisationskammer	HV-Abscheidung mit Alpha-Spektrometrie	Lucas-Zelle mit PMT
Empfindlichkeit (Sensitivität)	k. A.	7 cpm bei 1000 Bq/m ³ slow 3 cpm bei 1000 Bq/m ³ fast Netto Pulsrate über den gesamten Messbereich bei 240 ml Kammer-volumen	Max 30 cpm bei 1000 Bq/m ³
Nachweisgrenze (Abhängig von der Messzeit)	Ansteigend mit zunehmender Po-210 Kontamination und steigender Umgebungsstrahlung	sehr niedrig da keine Untergrund-kompensationen erforderlich sind	steigt mit ansteigender Po-210 Kontamination (Elektronischer Untergrund <0,4 cpm)
Simultane Radon/Thoron Messung	Eingeschränkt möglich nur mit Vieldraht-Ionisationskammer und bei geringen Konzentrationen (Impulsbetrieb)	Ja	Nein
Zählende Messung über den gesamten Messbereich	Nein (ab wenigen kBq Umschaltung von Impulsbetrieb auf Strombetrieb)	Ja	Ja
Qualitätssicherung auf physikalischer Ebene	Nein	Ja Spektrum für jeden Messpunkt abrufbar (ein richtig geformtes Spektrum lässt auf eine korrekte Messung schließen)	Nein
Schnelle Ansprechzeit durch Po-218 Separierung	Möglich nur mit Vieldraht-Ionisationskammer und bei geringen Konzentrationen (Impulsbetrieb)	Ja	Nein
Geregelte Pumpe	k. A.	Ja	Ja

Basierend auf einer eingehenden Bewertung der Vor- und Nachteile wurde folgende Konfiguration der Messbox gewählt:

Szintillometrisches Messverfahren
in Kombination mit
nachgeschaltetem alphaspektroskopischen Nachweis
von Radon Gas.

Zur Weitergabe der radiometrischen Messsignale an ein einheitliches Zeitregime wurde das Basisgerät Radon Scout PMT der Fa. SARAD wie folgt modifiziert:

Das Messsignal (Impulse) des PMT wird bei Betrieb in der Radonmessstation über ein BNC-Kabel an einen Counter-Eingang des DACM weiterreicht. Das Messregime (Integrationszeit) wird über das DACM gesteuert, der RadonScout PMT muss jedoch dafür im Messstatus sein (aktiv). Die interne Pumpe des RadonScout PMP zum Transfer der Messluft in die Lucas-Zelle wird durch die externen Pumpe ersetzt, die gleichfalls über das DACM gesteuert werden kann.

Die durch das Radon hervorgerufenen Szintillationen in der Messkammer lösen im Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) eine Elektronenlawine aus, die am Ende als elektrischer Impuls registriert und gezählt wird. Neben den Messsignalen kann es zu spontan Emissionen im Sekundärelektronenvervielfacher kommen, welche zu einer Erhöhung des Untergrundsignals führen. Die Signalverwertung innerhalb des Messregimes des RadonScout PMT beinhaltet eine implementierte Signalformanalyse, auf Grundlage derer Impulslängen spontaner zufälliger Emissionen von Elektronen aus der Photokathode (kurze Impulse) von echten Szintillationen (lange Impulse) separiert und damit eine für diese Anordnung einzigartig niedrige Nachweisgrenze des Radon Monitors erreicht wird. Der Spannungspuls aus dem SEV wird in einem Comperator auf Pulshöhe und Länge geprüft. Um gezählt bzw. registriert zu werden muss der Spannungspuls einen Schwellenwert (Pulshöhe) überschreiten. Bei Ereignissen mit kurzer Impulslänge handelt es sich in der Regel um Untergrundrauschen welches somit eliminiert wird. Spontanemissionen des SEV weisen allerdings eine Pulshöhe auf, welche den Schwellenwert überschreitet. Um diese Spontanemission von einem echten Gammaimpuls zu trennen wird neben der Pulshöhe auch die Pulsform bzw. Pulslänge im Comperator geprüft. Während die aufsteigende Flanke bei beiden Ereignissen identisch ist, fällt die absteigende Flanke des Spannungspulses aus einer Spontanemission deutlich schneller

ab. Mit Hilfe einer integrierten Zeitmessung kann ein echtes Szintillationsereignis von einer Spontanemission des SEV getrennt werden.

Am BNC Signalausgang liegt das reine Messsignal des Photomultipliers an, d. h. sowohl spontane Emissionen (Untergrund) als auch das nutzbare Messsignal. Die Nachweisgrenze ist damit erhöht. Der Untergrund kann vorab bestimmt werden, ist jedoch insbesondere in Bezug auf die Temperatur u. U. variabel.

Die, seitens des Herstellers, zur Verfügung gestellten Lucas-Zellen haben sich in ersten Vorversuchen als nicht hinreichend gasdicht erwiesen. Mit dem Hersteller wurde daher eine deutlich verbesserte Version der Zelle konstruiert, die, neben einer im Handling vereinfachten Aufnahme am PMT, insbesondere gasdichte Schnellkupplungen und eine verbesserte Dichtung berücksichtigen (Abb. 6.41).



Abb. 6.41 Bauformen der verwendeten Lucas-Zellen. Rechts die zum Einsatz gebrachte **modifizierte** Version mit transparenter (oben) und ausgekleideter Frontscheibe (unten)



Abb. 6.42 Bauweise der neuen Lucas-Zelle

Wie in Abb. 6.41 (rechts unten) zu sehen, ist der Boden der Lucas-Zelle (transparente Acrylglascheibe) ebenfalls mit dem Szintillatormaterial ausgekleidet. Die Sensitivität des Messsystems verbessert sich um ca. 10 % im Vergleich zu einer nicht ausgekleideten Bodenfläche. Eventuelle Veränderungen, Verunreinigungen oder Wassereintritt können bei abgedecktem Sichtfenster nicht mehr ohne Öffnen der Lucas-Zelle beobachtet werden. Im praktischen Einsatz kann sich dies als nachteilig erweisen, sodass auf eine Auskleidung des Sichtfensters verzichtet worden ist. Die um ca. 10 % niedrigere Empfindlichkeit wurde dabei bewusst in Kauf genommen.

Die Radon-Dichtigkeit der verwendeten Materialien und der Lucas-Zellen wurde in Vorversuchen bestätigt:

- Befüllen der Lucas-Zelle mit einer Radon-Aktivität,
- Versiegeln der Lucas-Zelle,
- Einstellen des radioaktiven Gleichgewichtes Rn-222, Po-218, (Pb-214), (Bi-214) und Po-214 über einen Zeitraum von mind. 3,5 h,

- Messen der Zelle mittels RadonScout PMT über einen Zeitraum von 12 h (Aufnahme einer Zeitreihe),
- Vergleich der gemessenen Halbwertszeit mit dem rechnerischen Zerfall der Ausgangskonzentration.

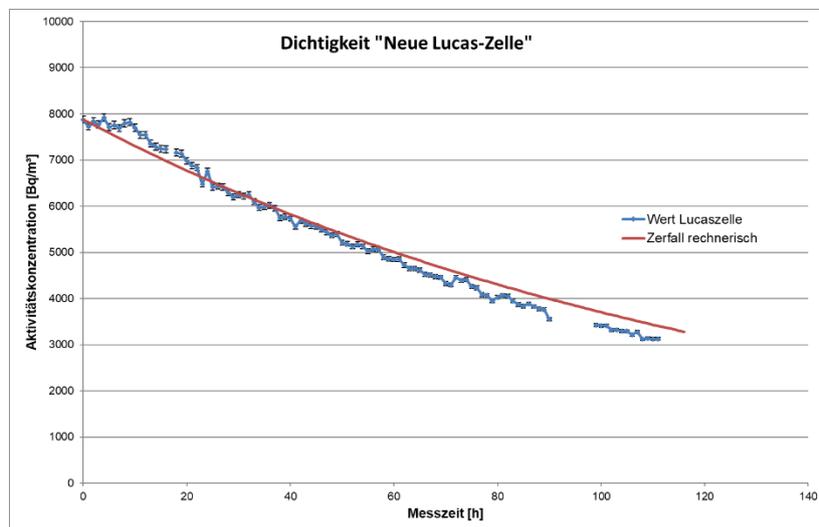


Abb. 6.43 Dichtigkeit „Neue Lucas-Zelle“

Allgemeine Hinweise für den Einsatz der Lucas-Zellen wurden in einer Standard-Laboranweisung der GRS gGmbH festgehalten.

Die Aufzeichnung aller Messsignale in einem einheitlichen Zeitregime erfolgt über die in Kapitel 6.2.1.3 beschriebene DACM. Das on-board 256k-Spektrometer des DACM wird genutzt, um die Messsignale des, dem Basisgerät RTM 2200 entsprechenden, alpha-spektroskopischen Radon-Monitors zu verarbeiten.

Das Alphaspektroskopie-Modul beinhaltet vier baugleiche Radon-Messkammern mit Hochspannungsabscheidung von Radon-Folgeprodukten auf einem Halbleiterdetektor (Abb. 6.44).

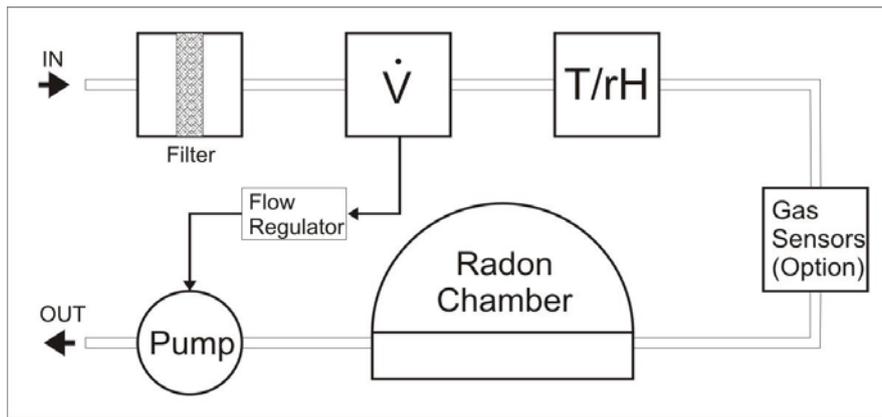


Abb. 6.44 Gaskreislauf und Anordnung interner Sensoren im Alphaspektroskopie-Modul (eine Radon-Kammer dargestellt) (SARAD GmbH)

Intern befindet sich der gegen die Außenluft abgedichtete Luftkreislauf. In diesem befinden sich, außer der Radon-Messkammer, die Sensoren für Feuchte, Temperatur, Luftdruck und Durchfluss sowie ein Filtersystem. Ein- und Ausgang des Luftkreislaufes sind über Schlauchanschlüsse an der Frontplatte nach außen geführt (Abb. 6.45).



Abb. 6.45 Frontansicht des Alphaspektroskopie-Moduls

Die Luft wird durch die interne Pumpe (Membranpumpe mit einem Regelbereich von 0,25 bis 0,75 l/min (Standardeinstellung 0,3 l/min)) des Gerätes in die Messkammer gesaugt. Der Luftdurchsatz wird in beiden Fällen durch einen Regelkreis konstant gehalten. Das Volumen des gesamten Luftkreislaufes beträgt ca. 250 ml, sodass nach ca. 2 bis 3 Minuten ein vollständiger Luftwechsel erfolgt.

Für die Radonmessung basierend auf HV-Abscheidung und Alphaspektroskopie ergab sich eine lineare Abhängigkeit vom Gehalt der absoluten Feuchte. Für die Berechnung der Radonkonzentration wird daher der Einfluss der absoluten Luftfeuchte berücksichtigt. Das Gerät greift die Signale der internen Sensoren Temperatur und rH als Systemdaten ab und fügt diese als absolute Feuchte [g/m³] in eine lineare Funktion zur Korrektur von gegenüber den Kalibrierbedingungen [10 g/m³] abweichenden Messbedingungen ein. Durch Implementierung dieser Korrekturfunktion konnten die Abhängigkeiten deutlich unter +/- 10 % reduziert werden.

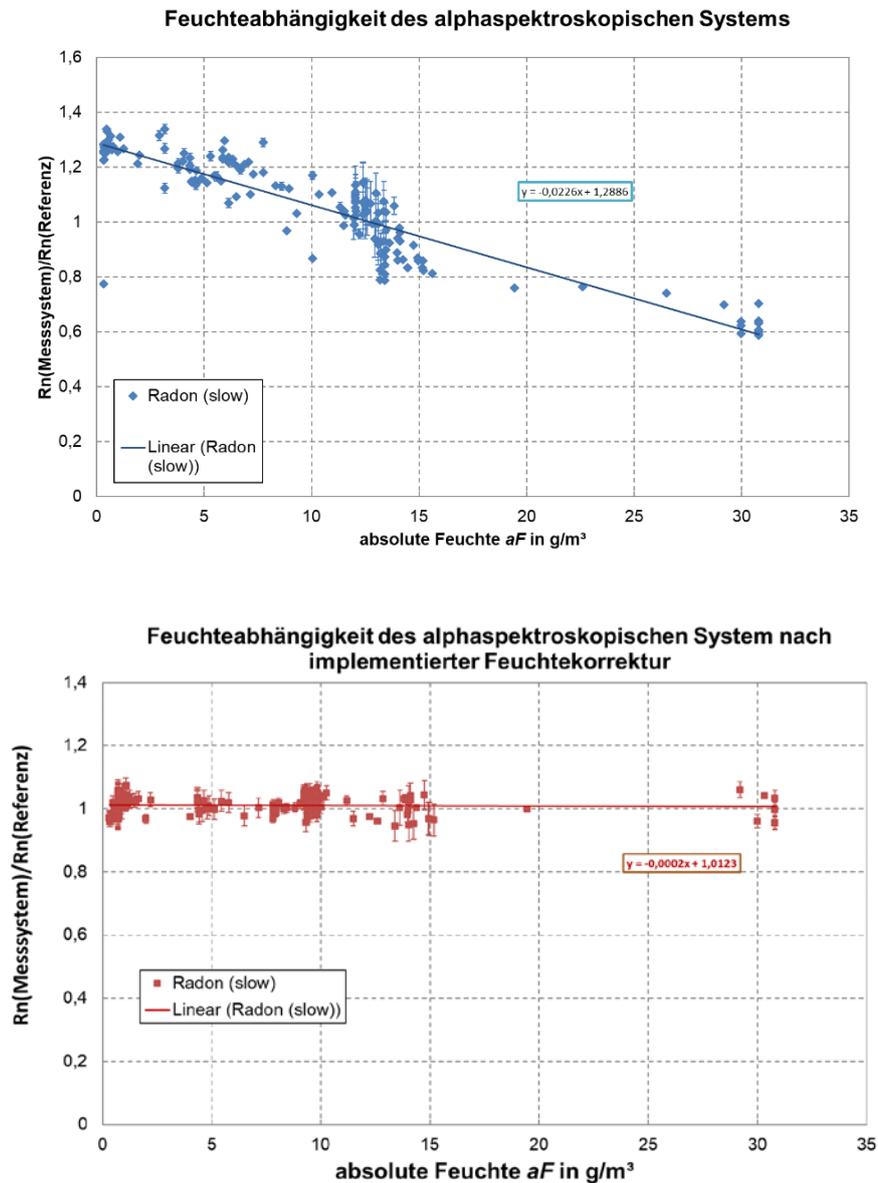


Abb. 6.46 Implementierung einer Feuchtekorrektur (oben: Response vor Korrektur. Unten: Response nach Implementierung der Korrektur)

Das entwickelte Gesamt-Messsysteme beinhaltet damit zwei verschiedene Nachweisprinzipien mit unterschiedlichen Sensitivitäten.

- Szintillometrisches Messverfahren mit Lucas-Zelle (Durchflussbetrieb)
Sensitivität 23 Impulse / (min*kBq/m³), Fehler (2σ) 1,2 %
- Alphaspektroskopisches Messverfahren (Durchflussbetrieb mit 0,3 l/min)
Sensitivität bei Nachweis über Registrierung von Po-218
3,411 Impulse / (min*kBq/m³), Fehler (2σ) 1,0 %
Sensitivität bei Nachweis über Registrierung von Po-218 + Po-214
7,039 Impulse / (min*kBq/m³), Fehler (2σ) 0,7 %
Sensitivität für den Nachweis von Rn-220 über Po-216:
2,047 Impulse / (min*kBq/m³), Fehler (2σ) 1,0 %

Ein eingesetztes Referenzgerät (RadonScout PMT Sr. 546) beruht gleichfalls auf dem szintillometrischen Messprinzip (Durchflussbetrieb in GW):
Sensitivität 22 Impulse / (min*kBq/m³), Fehler (2σ) 0,8 %.

Eine Abschätzung der möglichen statistischen Unsicherheiten und erreichbarer Nachweisgrenzen wurde mit folgenden Annahmen vorgenommen:

- Im zu analysierenden Gasstrom liegen die Radonkonzentrationen bei ca. 10 kBq/m³.
- Sowohl für das Alpha-Spektrometrie-System als auch für die Lucas-Zelle ist ein zählstatistischer Fehler von kleiner 10 % bei geeigneten Messzeiten zu erreichen.
- Eine Zeitauflösung von einer Stunde wird angestrebt.

Die statistischen Fehler E und die entsprechende Zählrate N für eine Radonkonzentration von 10 kBq/m³ und einem Vertrauensintervall von 95 % (2 Sigma) sind in Tab. 6.19 dargestellt.

Tab. 6.19 Unsicherheiten der Bestimmung von 10 kBq/m³ mit verschiedenen Integrationsintervallen

Messintervall	Alpha-Spektroskopie		Lucas-Zelle	
	N	E in %	N	E in %
10 min	700	7,6	2300	4,17
30 min	2100	4,36	6900	2,41
60 min	4200	3,09	13800	1,70

Mit beiden Messsystemen können sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden. Obwohl das Alpha-Spektrometrie-System deutlich weniger empfindlich ist lassen sich durch Verlängerung der Messzeit sehr niedrige Nachweisgrenzen erzielen. Möglich wird dies durch eine sehr geringe Untergrundzählrate.

Bei der Lucas-Zelle wird vor allem durch Sekundärelektronenvervielfacher ein Untergrundsignal erzeugt (ca. 0,04 cpm). Durch die implementierte Signalformanalyse ließe sich dieses auf unter 0,001 cpm reduzieren. Allerdings wird das Messsignal vom Radon Scout PMT ungefiltert auf den Zählengang des DACM gelegt. Die Untergrundgrundkorrektur kommt beim vorliegenden Messsystem somit nicht zum Tragen.

Für drei beispielhafte Messintervalle sind die Nachweisgrenzen für einen Vertrauensbereich von 95 % (2 Sigma) in folgender Tab. 6.20 dargestellt.

Tab. 6.20 Erreichbare Nachweisgrenzen der beiden Messprinzipien

Messintervall	Alpha-Spektroskopie	Lucas-Zelle
	NWG in Bq/m ³	
10 min	43	13
30 min	14	4
60 min	7	2

6.2.2.2 Auswahl geeigneter Radon-Transfermembranen (Materialeigenschaften, Geometrien)

Messungen des in Fluiden gelösten Anteils von Radon (Radon im Thermalwasser) setzen zunächst den Transfer des Edelgases in ein empfindliches Detektorvolumen voraus. Im Rahmen diskontinuierlicher Messungen (Grab-Sampling) kann dies durch Austreiben des Gases aus dem Wasser und Überführung von Radon mit z. B. inaktivem Stickstoff geschehen. Für dieses Verfahren wurde im Rahmen der Arbeiten des Arbeitspaketes 4 eine detaillierte Anweisung für ein Standardlaborverfahren erstellt.

Für ein kontinuierliches, zeitauflösendes Monitoring ist ein kontinuierlicher Zufluss des Messgases in das Detektorvolumen erforderlich.

Eine repräsentative Probennahme von Thermalwasser und Gas in den Geothermieanlagen war im Rahmen des Vorhabens nicht zu realisieren. Durch die Druckentlastung bei Förderung des Thermalwassers aus ca. 2500 m kommt es bereits beim Aufstieg in der Produktionsförderbohrung zu Entgasungen und zur Ausbildung eines Zwei-Phasen-Flusses. Für eine qualitative Bestimmung der Zusammensetzung der Gasphase des Thermalwassers ist das vergleichsweise unbedeutend wobei auch hier Unterschiede der Löslichkeit der Gase zu beachten sind. Problematisch sind hingegen Bilanzierungen, da der Anteil bereits ausgelöstem Gases und des noch im Thermalwasser enthaltenen Gases bekannt sein sollte. Zudem müssen Messungen des Gasvolumenstromes in der Anlage vorgenommen werden. Für eine repräsentative Probennahme müssten druck- und temperaturkonservierte Proben gasdicht genommen werden und im Labor mittels Vakuum und Ultraschall vollentgast werden.

Auch bei der eigentlichen Probennahme am Probenkühler kommt es zu einer turbulenten Entgasung. Das beprobte Wasser ist typischerweise ein trüb-milchige Gas-Wasser-Gemisch. Optimalerweise erfolgte die Probennahme des Thermalwassers im Durchfluss mit gasdichten, selbstschließenden „Gasmäusen“. Auch die Verwendung der evakuierten Gaswaschflaschen, in die sowohl Wasser als auch das bereits ausperlende Gas verlustfrei gesammelt wird, kommen einem Optimum schon recht nahe. Die Beprobung gasfreien Wasser konnte jedoch nicht realisiert werden.

In /NAU 99/ wird ein „on-line“-Messaufbau für verschiedene Gase beschrieben, bei dem mit einem „Bypass“ kontinuierlich Thermalwasser entnommen und in einem Sammelgefäß entgast wird. Die freigesetzten Gase werden den einzelnen Messinstrumenten zur

Analyse zugeführt. Während einige Bestandteile des Messstandes als wertvolle Anregungen übernommen wurden, wurde das grundsätzliche Prinzip der Vollentgasung des Thermalwassers als nicht umsetzbar bewertet. Ebenso wie von den Autoren selbst angedeutet, stellt die Beseitigung des Thermalwassers einen limitierenden Faktor für den maximal möglichen Zeitraum der Messungen dar. Zudem ist davon auszugehen, dass die Entgasung an der Entgasungsdüse sofort zur Bildung von carbonatischen Ablagerungen führt und sich dieses rasch zusetzen wird.

Ein alternatives Verfahren zur kontinuierlichen Probennahme und Messung von Radon in Grundwässern wird bereits in /SUR 95/ beschrieben. Weiterentwicklungen dieses Verfahrens unter Verwendung von Extraktionsmodulen mit gebündelten Hohlfaser-Membranen sind in /SCH 08/ beschrieben. Auch deren Eignungsnachweis beschränkt sich auf Grund- und Oberflächenwasser.

In der GRS gGmbH existieren bereits Erfahrungen mit dem Einsatz semipermeabler Transfermembranen (Fast Gas Transfer Membrane – FGTM) zur Extraktion von Radon (Trinkwasser, Oberflächenwasser wie auch Thermalwässern). Darauf ausbauend sollten ergebnisoffen verschiedene FGTM bzw. Materialien (Flach- und Rohrmembranen) bezüglich der Zeitauflösung und des Memory Effekt sowie des Verhaltens gegenüber aggressivem Fluid, den Thermalwasserbestandteilen sowie Temperatur / Druck einer Eignungsprüfung im Labor unterworfen werden. Materialeigenschaften, wie mechanische Festigkeit und Verarbeitungsfähigkeit, sollten ebenfalls für den relevanten Einsatzbereich bewertet werden.

Eine Prüfung marktgängiger Gastransfermembranen ergab, dass die Einsatzbedingungen der Produkte teils erheblich von den realen Bedingungen in den Anlagen abweichen und ein Einsatz nicht denkbar ist. Neben hohen Temperaturen kommt den Druckbedingungen beidseitig der Membran (Berstdruck) besondere Bedeutung bei. Das Thermalwasser liegt an der Membran mit etwa 20 bar an. Ein Durchschlagen des Thermalwassers durch die Membran würde eine Zerstörung der Messtechnik und eine Leckage von Thermalwasser zur Folge haben. Es wurde daher vorgesehen, drucklose Bedingungen zu schaffen, in denen Transfermembranen gefahrlos exponiert werden können.

Das Konzept setzte wiederum voraus, Thermalwasser in begrenztem Umfang aus der Anlage abzuleiten. Die rechtlichen Rahmenbedingungen lassen dies nach Prüfung nicht zu. Selbst geringe Entnahmeraten, wie einem Volumenstrom von 0,5 l / min entlang der Transfermembranen, resultieren in anfallenden Wassermengen in der Größenordnung

von 0,7 m³/d, entsprechend > 250 m³/a. Diese Mengen können nicht über Evaporation aus den Auffangbecken bewältigt werden und müssten gegen den Druck der Anlage zurück in den Kreislauf gefördert werden (Abb. 6.47).

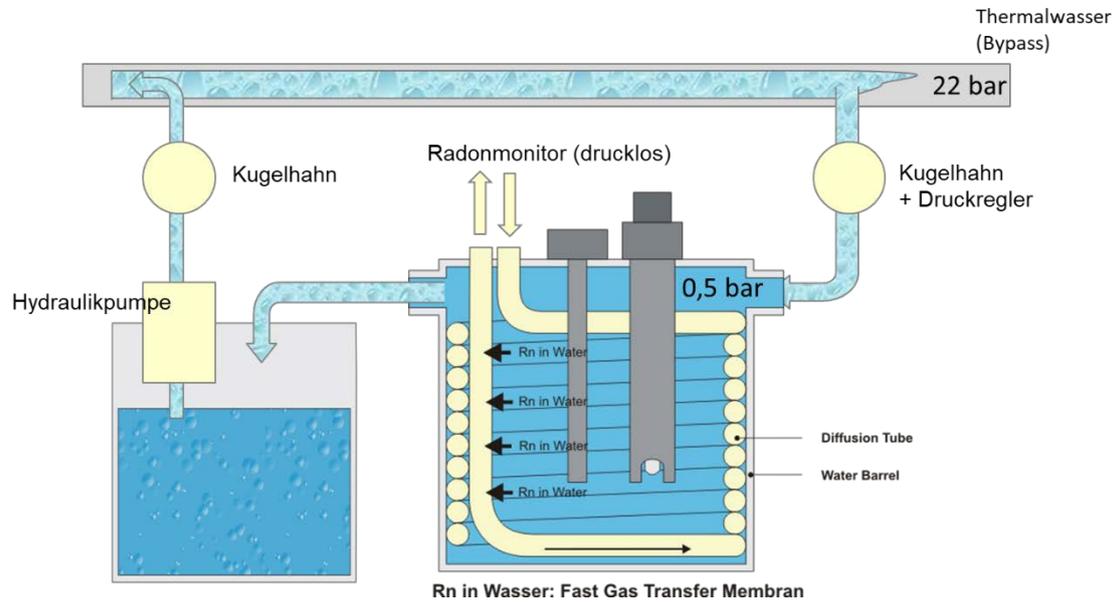


Abb. 6.47 Lösungsansatz für die drucklose Exponierung von Transfer-Membranen und Rückführung des Thermalwassers

Die verschiedenen bekannten Technologien und Alternativen werden in Tab. 6.21 bewertend gegenübergestellt:

Tab. 6.21 Technologien der Membrangeometrie und deren Alternativen

Membrangeometrie Beschreibung	Vor / Nachteile
Rundröhrenmembran	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht druckstabil, können nicht gestützt werden,
Zerstäuber	<ul style="list-style-type: none"> • Anfall von Thermalwasser zur Beseitigung, • Scaling wahrscheinlich,
Kapillarmembran-Bündel (Membrankontakto- ren)	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Innendurchmesser werden rasch zugesetzt, • Zulässiger Druckbereich nicht ausreichend,
Flachmembran	<ul style="list-style-type: none"> • Leicht zu wechseln, können gestützt werden, • geringe Oberfläche,
Gaswaschflasche im Kreislauf	<ul style="list-style-type: none"> • Gegendruck zum Thermalwasserkreislauf fehlt,
Alternativen	
Radon mittels Gammaskopie	<ul style="list-style-type: none"> • Ra-226 wird prinzipiell miterfasst, • Druckregime der Anlage ohne Bedeutung, • Keine geöffneten Systeme, • Wasserbehälter kann leicht gereinigt werden, • Betrieb im Bypass mit 20 bar, • Steuerung über DACM des ODL-Monitorings möglich, • Messsignal muss noch abgeschätzt werden, • Anschlüsse an TW-Kreislauf vergleichsweise unproblematisch, • Abschirmung, • Kühlung unklar,
Hochfrequentes Grab Sampling	<ul style="list-style-type: none"> • Probennahme an den installierten Proben- nahmestellen, • Probe muss rasch ins Labor (Zerfall), • Fehler bei Probenüberführung, • Nur Quasi-kontinuierlich.

In Abänderung der bisherigen Arbeitsplanung wurde daher zunächst die kontinuierliche Messung von Radon im Thermalgas verfolgt. Der turbulente Zweiphasenstrom des Fluids fördert den Übertritt von Radon aus dem Fluid in die Gasphase.

Die Arbeiten des AP5 sahen die Installation des kontinuierlichen Radon-Messsystems in der Anlage Soultz-sous-Forest vor. Durch den Umbau der Anlage rückte der Standort Bruchsal für den Einsatz des Monitoringsystems in den Vordergrund. Als Besonderheit der Anlage Bruchsal wird dort eine sogenannte Gasbrücke (Abb. 6.48) betrieben, die einen Großteil des im Thermalwasser enthaltenen Gases vor Eintritt des Fluids in den Kraftwerksteil ableitet und nach der thermischen Nutzung des Wassers diesen wieder der Reinjektionsleitung zuführt. Damit besteht am Standort die einzigartige Möglichkeit zur Installation eines on-site Gas Monitorings mit der Einrichtung einer kontinuierlichen Gasentnahmestelle an der Gasbrücke. Durch die GRS gGmbH erfolgte die konzeptionelle Planung der druckfesten Entnahmestelle. Arbeiten an der Anlage erfolgten durch den Kraftwerksbetreiber im Auftrag durch die GRS.



Abb. 6.48 Gasbrücke vor Installation der Entnahmevorrichtung (Bild EnBW)

Durch den Verbundpartner EnBW wurden Probennahmestellen im gesamten Verlauf der Thermalwasserleitung installiert. Im Bereich der Gasbrücke kann an 4 Stellen sowohl die Gasphase als auch die Wasserphase beprobt werden.

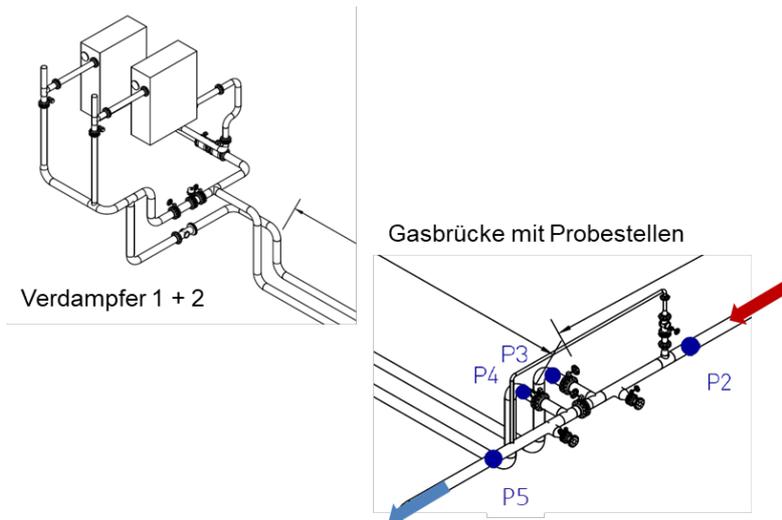


Abb. 6.49 Lage der Probenahmestellen im Bereich der Gasbrücke (nach /MÖL 11/)

Im höchsten Punkt der Gasbrücke wurde ein Sammeldom mit Absperrarmatur eingesetzt (Abb. 6.50). Zweck des Doms ist es, einen möglichst ausschließlich gaserfüllten Raum zu schaffen aus dem das Probenvolumen entnommen werden kann. Für die Entnahme der freien Gasphase wurde eine Druckregelung (22 bar auf 0,5 bar im Gerätedurchfluss) nach Erstabsperung mit Manometer vorgesehen (Abb. 6.51). Über ein Feindrehventil kann eine Durchflussregelung (Zielgröße 5 l/min) und Absperrung vorgenommen werden. Die Weiterleitung zur Kühlwendel erfolgt über 6 mm PTFE Leitungen (Abb. 6.52)



Abb. 6.50 Sammeldom mit Erstabsperung



Abb. 6.51 Druckregelbaugruppe



Abb. 6.52 Ansicht der Gasbrücke nach Installation mit Radon-Messstation

Das entwickelte Verfahren der Extraktion von Gas aus der Gasbrücke hat sich durch die sorgfältige Vorplanung als praxistauglich erwiesen. Verbesserungsmöglichkeiten wer-

den noch in der geometrischen Anordnung der Gasentnahme am Dom gesehen: Überwiegend wird zwar tatsächlich Gas abgeführt – das durch Druckunterschiede verursachte pulsartige Mitfordern von Thermalwasser über die Gasbrücke führt jedoch dazu, dass auch Fluidtropfen mitgerissen werden und auch die Druckregelarmatur überwinden. Über den PTFE Schlauch und die Kühlwendel gelangen sie in die Gasentnahmeglocke. Konstruktionsbedingt kann das Wasser dort jedoch gravitativ entweichen und kann so nicht in die Messapparatur gelangen.

Nicht alle Geothermieranlagen verfügen über eine solche Gasbrücke, sodass alternativ weiter die direkte Messung von Radon im Thermalwasser verfolgt wurde. Eine direkte Messung von Radon unter Verwendung der grundsätzlich als geeignet befundenen Rund- bzw. Bündelmembranen könnte bei gleichzeitiger Beaufschlagung des Innenvolumens der Membrane mit einem dem Thermalwasserdruck entsprechendem Gegen- druck über ein Trägergas realisiert werden. Dieses in höchstem Maße innovative Konzept (Abb. 6.53) wurde bereits detaillierter betrachtet und mit der Fa. SWAGELOK als einem namentlichen Hersteller von Druck- Baugruppen diskutiert.

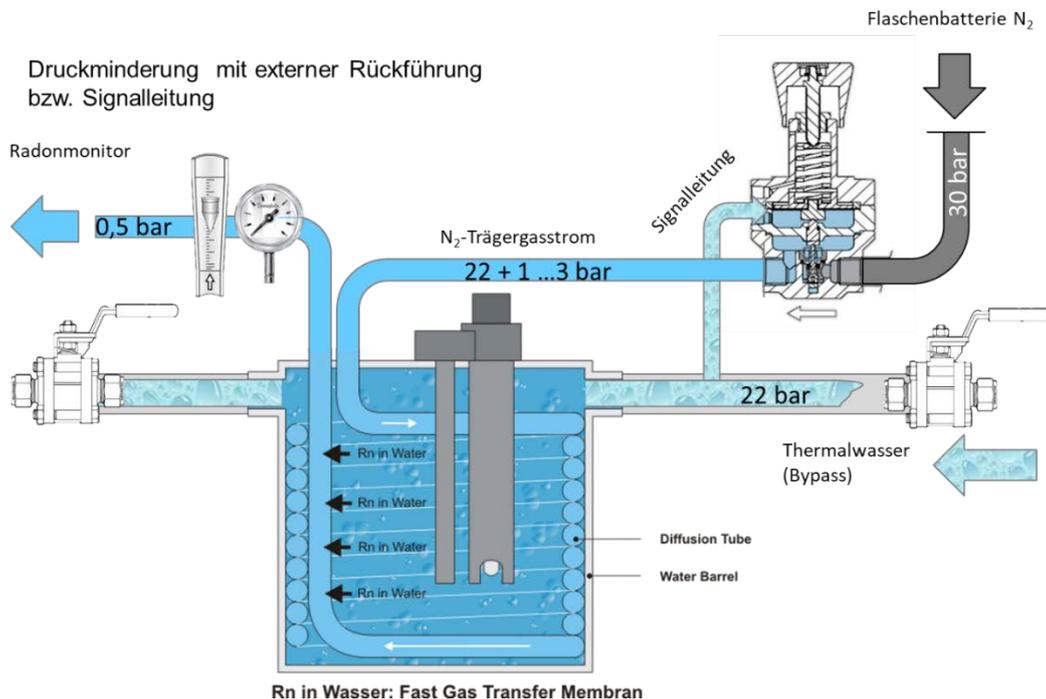


Abb. 6.53 Konzeptplanung einer Gegendruckbeaufschlagung der Transfermembran

Ziel war es erneut, ein praxistaugliches Verfahren zu entwickeln, welches robust und einfach zu handhaben ist. Der Anschluss des Systems an die Thermalwasserleitung sollte über üblicherweise verwendete Flanschdurchmesser erfolgen können.

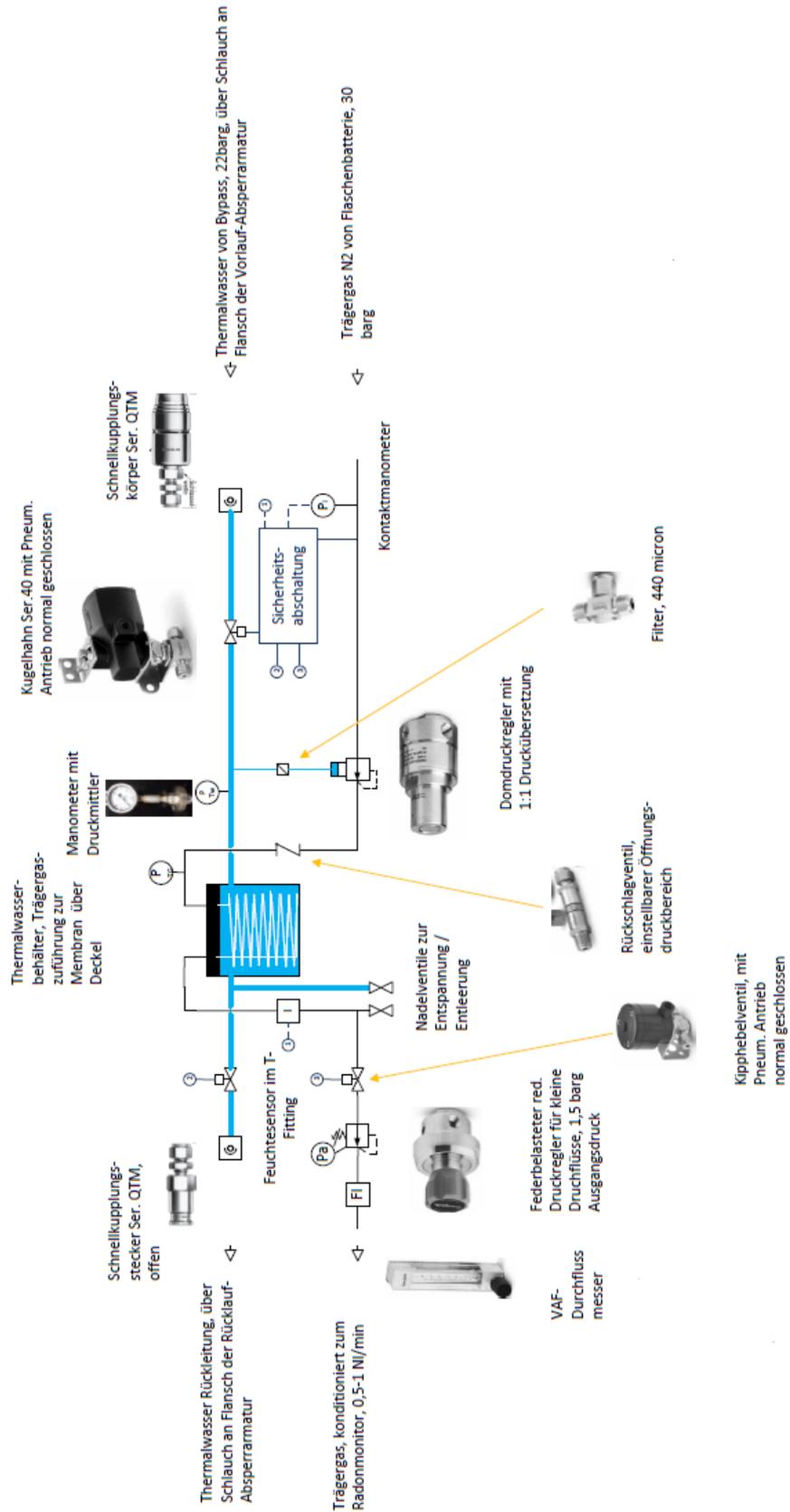


Abb. 6.54 Details des Gegendrucksystems (Best-Fluidsysteme nach Vorgaben GRS)

Neben einer entsprechenden Kompaktheit mit Aufbau auf einer übersichtlichen Grundplatte müssen Sicherheitsabschaltungen berücksichtigt werden, die Membrandurchbrüche, unzureichende Transfergasdrücke, Stromausfall oder einen erforderlichen NOTAUS abfangen und unsichere Betriebszustände sicher vermeiden. Als erforderliche Komponenten sind daher Feuchtesensoren und Drucktransmitter, pneumatische Ventile, Antriebe, Thermalwasserabsperrentile, Druckluftmagnetventile und einige elektrische Bauteile wie Stromversorgung, Schalter und Relais vorzusehen.

6.2.2.3 Verifizierung von Detektor-Schutzvorrichtungen (Schutz vor Korrosion, Schutz vor Kondensation)

Korrosive Thermalwasserbestandteile wie H_2S werden das Detektorsystem und die Zuleitungen besonderen Belastungen unterwerfen. Chemische Prozesse, die zu einer Schädigung von Bauteilen oder z. B. der Passivierung von Halbleiterdetektoren führen, müssen durch entsprechende zu entwickelnde Schutzüberzüge, verhindert werden. Ein spezieller Schutz des Detektors und der elektronischen Baugruppen ist daher vorzusehen ohne die Sensitivität des Systems über Gebühr zu verringern.

Das dotierte Siliziummaterial mit einer Passivierungsschicht aus Aluminiumoxid wird mit einem elektrisch leitenden Klebstoff auf Leiterplattenmaterial aufgeklebt. Die Oberfläche des Leiterplattenmaterials besteht aus chemisch vergoldetem Kupfer. Der Eintritt aggressiver Gase, wie zum Beispiel Schwefelwasserstoff, in Verbindung mit Feuchtigkeit in der Messkammer bewirkt eine Korrosion der Kupferschicht. Die wiederum führt zu Kontaktproblemen bis hin zu einem kompletten Ablösen der Silizium-Detektoren vom Trägermaterial. Abhilfe schafft eine Versiegelung der seitlichen Flächen der Detektoren. Die Ränder werden sorgfältig mit einem Schutzlack versehen bzw. mit einer Masse aus Polyurethan versiegelt, welche den Kontakt aggressiver Gase mit der Kupferschicht unterbinden.

Lucas-Zellen haben sich in der Verwendung als robust und widerstandsfähig gegenüber korrosiven und extremen Bedingungen gezeigt. Auch nach Betrieb über 12 Monate und kontinuierlicher Exposition im Thermalwassergasstrom konnten visuell keine Schäden ausgemacht werden.

Die Entnahme von heißem Thermalwassergas aus dem bis zu 120 °C heißem Fluid wird nachfolgend an kühleren Oberflächen zwangsläufig zu Kondensationserscheinungen führen. Im Sinne eines Schutzes der Messinstrumente wurde diese Kondensation gezielt

vor dem Eintritt des Messmediums in den Medienlauf des Messschrankes herbeigeführt. Über eine Kondensationsfalle in Form einer Rohrwendel aus 6 mm Edelstahlrohr mit 4 m Gesamtlänge wird das Gas einer sogenannten Gaslocke im Überdruck zugeleitet. Im Verlauf der Rohrwendel kondensierendes Wasser kann über eine Öffnung der Gaslocke gravitativ abtropfen. Durch den im Vergleich zur Zuleitung mit 5 l/min vergleichsweise geringen Entnahmegasvolumenstrom von 0,3 l/min ist sichergestellt, dass keine Kontamination durch Atmosphärenluft erfolgt (Abb. 6.55).

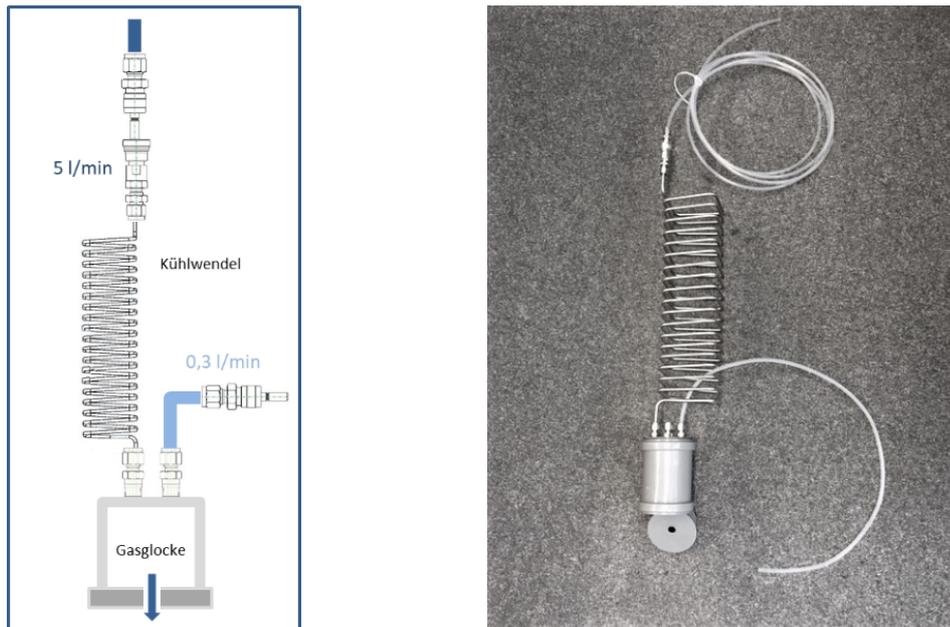


Abb. 6.55 Rohrwendel der Eingangs-Kondensationsfalle (links: Schema, rechts: Realisierung)

Es zeigte sich, dass stets mit dem abgeführten Gas auch Thermalwassertropfchen mitgerissen wurden. Auch diese wurden durch die Kondensationsfalle abgeleitet.

6.2.2.4 Kalibrierungen

Die Rückführbarkeit der Messresultate der im Messsystem eingebundenen Radon-Messseinrichtungen (szintillometrisches System und alphaspektroskopisches System) auf nationale Normen wurde durch Kalibrierung beim Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) im dortigen Radon-Kalibrierlabor nachgewiesen. Das Kalibrierlabor des BfS ist für die Messgrößen Aktivitätskonzentration von Radon-222 in Luft (CRn) und potenzielle Alphaenergiekonzentration der kurzlebigen Radon-222-Folgeprodukte (PAEC) gemäß der Norm DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert bei der Deutschen Akkreditierungsstelle (DAKKS).

Die akkreditierten Messgrößen sind mittels geeigneter Standards direkt auf nationale Primärnormale der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) zurückgeführt.

Folgende erweiterte Messunsicherheiten ($k=2$) sind bestimmt worden:

- $U(C_{Ref})$; Messunsicherheit der Referenzwerte C_{Ref} ,
- $U(C_M - C_o)$; statistische Messunsicherheit der Messwerte des Kalibriergegenstandes ($C_M - C_o$),
- $U(k_M)$; Messunsicherheit des Kalibrierfaktors, berechnet durch quadratische Addition von $U(C_M - C_o)$ und $U(C_{Ref})$.

Gemäß dem vorgesehenen Einsatz wurden die Messgeräte im Durchflussbetrieb geprüft. Die Integrationszeit lag bei 60 min / Messwert. Der Gerätenulleffekt des Kalibriergegenstandes (C_o) wurde durch Spülung mit Stickstoff separat bestimmt.

Für die im Radonmesssystem eingebundenen Messeinrichtungen wurden nachstehende Kalibrierfaktoren bestimmt:

Szintillometrische Messverfahren mittels Lucas-Zelle

Referenzgerät RadonScout PMT Ser. Nr. 546 in Verbindung mit Lucas-Zelle No. 6

- $C_o = 3 \text{ Bq/m}^3$
- $U(C_o) \leq 5 \text{ Bq/m}^3$

Nr. *)	$C_M - C_o$	$U(C_M - C_o)$	C_{Ref}	$U(C_{Ref})$	k_M	$U(k_M)$	t_M	T	$r.H.$	p
	Bq/m ³	Bq/m ³	Bq/m ³	Bq/m ³			Stunden / Hours	°C	%	hPa
1	498	16	499	60	1,00	0,12	12	22	35	1014
2	3299	80	3269	229	0,99	0,07	4	22	40	1016
3	9910	99	9282	743	0,94	0,08	4	22	38	1016

Lucas-Zelleneinheit Messstation (PMT Sre. Nr. RSCT 11567 mit Lucas-Zelle No. 4)

- $C_o = 22 \text{ Bq/m}^3$
- $U(C_o) \leq 5 \text{ Bq/m}^3$

Nr. *)	$C_M - C_0$	$U(C_M - C_0)$	C_{Ref}	$U(C_{Ref})$	k_M	$U(k_M)$	t_M	T	$r.H.$	p
	Bq/m ³	Bq/m ³	Bq/m ³	Bq/m ³			Stunden / Hours	°C	%	hPa
1	515	10	499	60	0,97	0,12	12	22	35	1014
2	3301	70	3269	229	0,99	0,07	4	22	40	1016
3	9764	57	9282	743	0,95	0,08	4	22	38	1016

Alphaspektroskopisches Messverfahren (HV-Abscheidung mit Halbleiterdetektor)

Radon-Bestimmung über Zählimpulse Po-218 und Po-214 (slow mode)

- $C_0 = 3 \text{ Bq/m}^3$
- $U(C_0) \leq 5 \text{ Bq/m}^3$

Nr. *)	$C_M - C_0$	$U(C_M - C_0)$	C_{Ref}	$U(C_{Ref})$	k_M	$U(k_M)$	t_M	T	$r.H.$	p
	Bq/m ³	Bq/m ³	Bq/m ³	Bq/m ³			Stunden / Hours	°C	%	hPa
1	500	25	499	60	1,00	0,13	12	22	35	1014
2	3300	70	3269	229	0,99	0,07	4	22	40	1016
3	9575	239	9282	743	0,97	0,08	4	22	38	1016

Radon-Bestimmung über Zählimpulse Po-218 (fast mode)

- $C_0 = 5 \text{ Bq/m}^3$
- $U(C_0) \leq 5 \text{ Bq/m}^3$

Nr. *)	$C_M - C_0$	$U(C_M - C_0)$	C_{Ref}	$U(C_{Ref})$	k_M	$U(k_M)$	t_M	T	$r.H.$	p
	Bq/m ³	Bq/m ³	Bq/m ³	Bq/m ³			Stunden / Hours	°C	%	hPa
1	494	38	499	60	1,01	0,14	12	22	35	1014
2	3356	100	3269	229	0,97	0,07	4	22	40	1016
3	9375	333	9282	743	0,99	0,09	4	22	38	1016

Interne Qualitätssicherung

Um zum einen im Zeitraum zwischen zwei Kalibrierungen mit Rückführung auf Primärnormale die Funktionstüchtigkeit der Prüfmittel (Messgeräte) nachzuweisen, zum ande-

ren eigene Nachweisverfahren außerhalb der Kalibrierrahmenbedingungen zu validieren, wurde ein interner Laborprüfstand in Betrieb gesetzt. Dieser beinhaltet folgende Baugruppen (Tab. 6.22):

Tab. 6.22 Laborprüfstand mit Baugruppen

Baugruppe	Kennzeichnung	Beschreibung
Membranpumpe	KNF N811KT.18	Förderleistung 11,5 l/min Endvakuum 290 mbar abs. Betriebsüberdruck 2 bar
Ausgleichsgefäß 1	-	Innenvolumen 1 l 2 Schlauchanschlüsse Homogenisierung des Trägergasstromes und Egalisierung von Druckstößen der Membranpumpe
Massendurchflussregler	ANALYT MTC Serie 358	0 – 5 l/min Regelt Volumenstrom auf einen gewählten Wert
Radon-Durchflussquelle	RF 10 Czech Metrology Institute	Radium-226-Präparat mit A=9 kBq Emanationpower: 0,998 Radon-Freisetzung: 0,0188 Bq/s Innenvolumen 200 ml
Massenflussmesser	ANALYT MTC Serie 358	0 – 10 l/min
Ausgleichsgefäß 2	-	Innenvolumen 250 ml 4 Schlauchanschlüsse Anschluss von Radon-Monitoren
Prüfmittel (Radonmonitore)	RTM 1688 RadonScout PMT RTM2200 EQF 3220	Alphaspektroskopie

Mittels Membranpumpe wird ein Volumenstrom generiert, dessen Grobeinstellung über den Gasballast der Pumpe erfolgt. Im Ausgleichsgefäß 1 erfolgt eine Egalisierung von Druckstößen der Pumpenmembran. Durch den elektronischen Massendurchflussregler wird ein beständiger Volumenstrom mit der gewünschten Flussrate eingeregelt. Der Volumenstrom nimmt im internen Volumen der Durchflussquelle das emanierte Radon auf. Am Ausgang der Durchflussquelle erfolgt eine erneue Messung des Volumenstromes. Der Volumenstrom durchläuft Ausgleichsgefäß 2 an welches die Prüfmittel angeschlossen werden (Abb. 6.56).

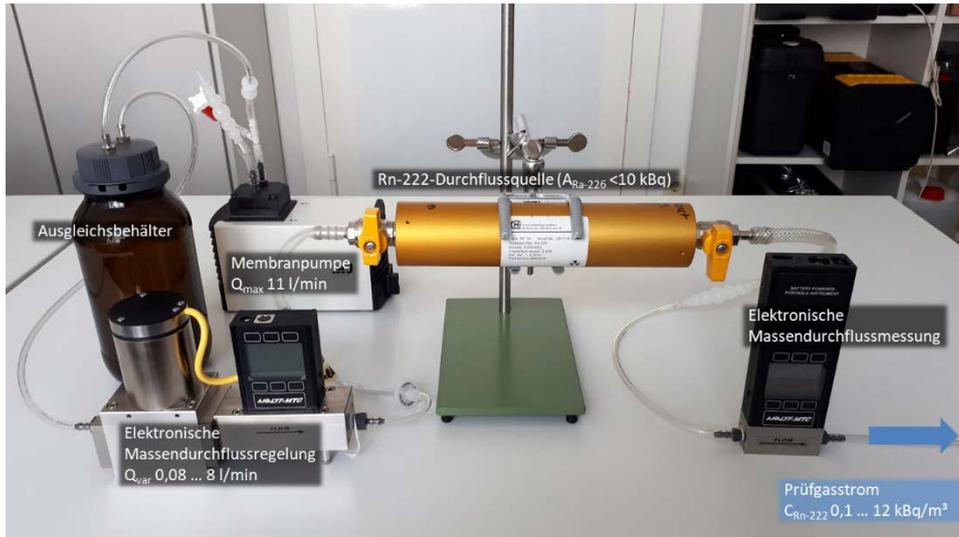


Abb. 6.56 Aufbau des Kalibriermesstandes

Die Überprüfung aktiven Radonmesstechnik beinhaltet zwei Punkte der Rückführung auf einen Sekundär-Standard:

1. Entnahme von Einzelproben aus dem Gasvolumenstrom (Lucas-Zelle) und Analyse mittels kalibriertem Referenzgerät (RSC-PMT 564).
2. Berechnung der mittels Durchflussquelle erzeugten Radon-Aktivitätskonzentration aus der Radium-226-Aktivität, dem Emanationsvermögen der Quelle und dem eingestellten Volumenstrom (Erwartungswert).

Für die Berechnung der erwarteten Aktivitätskonzentration ist zunächst die Emanation von Radon-222 aus der Ra-226 Quelle zu berechnen:

$$P = \frac{\ln(2)}{T_{Rn} \times 24 \times 3600} \times A_{Ra} \times E \times 100 \left[\frac{\text{Bq}}{\text{s}} \right] \quad (6.49)$$

Mit:

P	Radonemanation		Bq/s
T_{Rn}	Halbwertszeit Rn-222	3,824	d
A_{Ra}	Aktivität Ra-226	9,000	kBq
E	Emanationsvermögen	0,998	

Für einen Volumenstrom F kann nunmehr die Radonaktivitätskonzentration A_v berechnet werden.

$$A_v = \frac{P}{F} \times 60 \text{ [kBq} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (6.50)$$

In Abhängigkeit vom Trägergasstrom können Radonaktivitätskonzentrationen zwischen 226 Bq/m³ (5 l/min) und 11300 Bq/m³ (bei 0,1 l/min) erreicht werden. Der Massendurchflussregler hat einen oberen Einsatzbereich von 5 l/min.

Höhere Aktivitätskonzentrationen können durch Akkumulation von Radon in der versiegelten Durchflussquelle erzielt, Einzelproben entnommen und diese ggf. verdünnt werden. Der Durchflussquelle kann ein Aliquot der akkumulierten Aktivität entnommen werden. Die Aktivität kann entweder als Volumenaktivität auf das interne Volumen der Durchflussquelle (200 ml) bezogen werden oder aber vollständig in ein Zielvolumen überführt werden.

Die Aktivität errechnet sich nach

$$A_{Rn} = E \times A_{Ra} \times \left(1 - \exp\left(-\frac{\ln(2)}{T_{Rn}} \times t\right) \right) \text{ [KBq]} \quad (6.51)$$

Einfluss hoher CO₂-Konzentration

Die Gasphase des Thermalwassersystems besteht zu einem großen Teil aus Kohlendioxid. Aus diesem Grund wurden mehrere Experimente durchgeführt, um den Einfluss von CO₂ auf die Radonmessung zu untersuchen.

Schrittweise Erhöhung der CO₂-Konzentration

Beim durchgeführten Versuch gewährleisten eine Einlaufphase von 13 Tagen und die interne Pumpe des ATMOS 12 DPX mit einer konstanten Leistung eine relativ konstante Rn-222 Konzentration in der Prüfkammer (200 l Edelstahlfass).

In der Edelstahl-Kalibrierkammer wurden vier auf unterschiedlichen Messprinzipien beruhende Radon-Monitore einer konstanten Radonaktivitätskonzentration von ca. 12000 Bq/m³ (±5 %) exponiert (Abb. 6.57, Tab. 6.23):



Abb. 6.57 Edelstahlfass mit exponierten Radonmonitoren, CO₂-Mesgeräten und Rn-Exhalationsquelle. Nicht sichtbar: Ventilator

Tab. 6.23 Verwendete Radonmonitore

Gerätebezeichnung	Messprinzip
ATMOS 12 DPX	Ionisationskammer
RTM 2200	Alphaspektrometer mit HV-Abscheidung
Radon-Scout PMT	Szintillometrisches Verfahren (Luas-Zelle)

Die CO₂ Konzentration wurde schrittweise bis auf 16 % CO₂ Gehalt erhöht wobei für jeden Schritt Messungen über mindestens 8 h durchgeführt wurden.

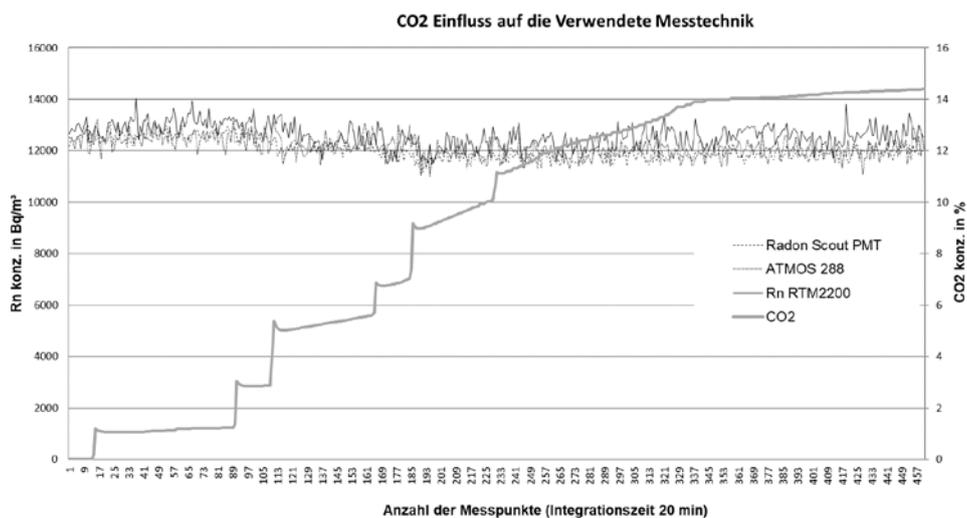


Abb. 6.58 CO₂ Einfluss auf die Radon-Messung mit einem RTM2200

Veröffentlichung von Shahrokhi et al. /SHA 15/, die einen CO_2 Einfluss auf die Radon-Messung mit einem RTM2200 zeigten, konnten nicht bestätigt werden. Es steht zu vermuten, dass es sich bei den im Verlauf relativ kurzer Expositionen von Shahrokh beobachteten Effekte um einen Feuchteinfluss gehandelt haben muss. In der Literatur ist beschrieben, dass der Abscheidungsgrad im elektrischen Feld der der Hochspannungskammer mit zunehmender Luftfeuchte abnimmt. Die Schwankungen der konstant gehalten Radonkonzentration resultieren aus Luftdruckeinflüssen, die die Freisetzung von Radon aus der Exhalationsquelle (ein NORM-Scale) beeinflussen.

Betrieb der Radondetektoren in 100%-iger CO_2 -Atmosphäre

Mittels der beschriebenen Radon-Durchflussquelle in Verbindung mit einem präzisen Massenflussregler kann eine konstante Radonaktivitätskonzentration eines Volumenstromes generiert werden. Im Versuchsaufbau wurde der Volumenstrom in einer 100%-igen CO_2 -Atmosphäre kontrolliert durch die Durchflussquelle geleitet und nachgeschaltet und die Radon-Aktivitätskonzentration durch zwei Radon-Monitore bestimmt. Sowohl vor als auch nach der Radon-Durchflussquelle wurde der CO_2 -Volumenstrom gemessen beziehungsweise geregelt. Der eingeregelt Volumenstrom von 0,27 l/min führt zu einer Radon-Aktivitätskonzentration von 4.190 Bq/m^3 . Durch die Entnahme diskreter Einzelproben (Lucas-Zellen) wurde die Aktivitätskonzentration bestätigt ($4107 \pm 473 \text{ Bq/m}^3$).

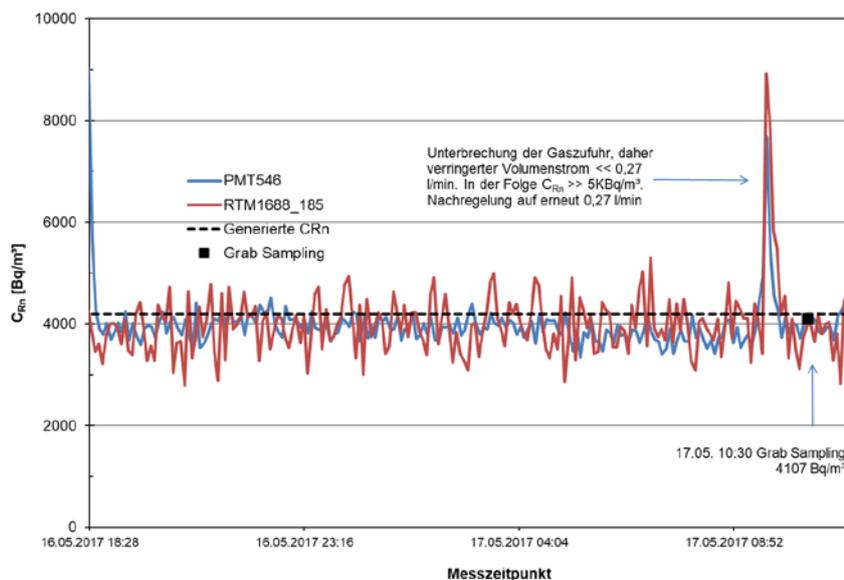


Abb. 6.59 Messung bei 100%-iger CO_2 -Atmosphäre

Auch in einer 100%-igen CO₂-Atmosphäre ist keine Beeinflussung des Messprinzips erkennbar (Abb. 6.59).

Im Zuge der Versuche zum Einfluss von CO₂ auf die Messung der Radon-Konzentration wurde erneut deutlich, dass zahlreiche Unsicherheiten wie bezüglich der Zusammensetzung der Messluft und des Auftretens von Aerosolen bestehen. Eine sorgfältige Qualitätssicherung wie auch die beständige Hinterfragung von Messresultaten ist erforderlich, insbesondere bei Betrieb von Messgeräten außerhalb der Rahmenbedingungen der Kalibrierung.

6.3 AP4: Untersuchung geochemischer und physikochemischer Eigenschaften die Eignung von Radon als Tracergas beeinflussen

6.3.1 AP4.1: Beziehung zwischen gestütztem und ungestütztem Radon im Thermalwasserfluid, Zusammenhang zwischen Radon und Radium im Aquifer, Thermalwasser und in der Gasphase

Für die Betrachtung von Transportprozessen im Aquifer-Gestein sind Informationen über die Aktivitätskonzentration von Radon im Aquifer hilfreich. Diese Radon-Aktivitätskonzentration setzt sich zusammen aus einem Anteil Radon, der durch den Zerfall im Wasser enthaltenem Radium gebildet wird (gestützter Anteil) und einem (ungestützten) Anteil, welcher durch Emanationsprozesse aus einem Mineralkornverband des Aquifer-Gesteins in ein Fluidvolumen freigesetzt wurde und nachfolgend einem Abtransport weg vom Entstehungsort unterworfen war. Der ungestützte Anteil des Radons kann bei einer modelltheoretischen Betrachtung der Beziehung zwischen gestütztem und ungestütztem Radon im Thermalwasserfluid und des Zusammenhangs zwischen Radon und Radium im Aquifer und im Thermalwasser Informationen zum Gesteinsverband liefern.

Wichtigen analytische Methoden zur Aufklärung der Transportprozesse des Fluids im Aquifer-Gestein sind die experimentelle Bestimmung von Emanationskoeffizienten repräsentativer Proben des Aquifergesteins sowie ein Verfahren zur Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten von Radon zwischen einer Gasphase und wässrigen hoch-salinen Fluiden.

6.3.1.1 Bestimmung von Radon in wässrigen Proben

Die Möglichkeit der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radon in Flüssigkeiten (speziell im Thermalwasser) hat für das Vorhaben eine besondere Wichtigkeit.

Gängige Verfahren zur Radonmessung in flüssigen wässrigen Phasen beruhen auf der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den Aktivitätskonzentrationen im Wasser und in der Gasphase unter Atmosphärendruck. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser wird durch den Verteilungskoeffizienten (Ostwald-Koeffizienten bei Bezug auf ein Volumen) ausgedrückt, welcher für beide Phasen eine zu erwartende Gleichgewichtskonzentration beschreibt. Zur Umrechnung einer gemessenen Aktivitätskonzentration eines Luftvolumens in die Aktivitätskonzentration eines Wasservolumens muss dieser Verteilungskoeffizient bekannt sein. Für alle Systeme, die sich in einem Gleichgewicht befinden, kann daher die Konzentration der jeweils anderen Phase bei bekannter Konzentration einer Phase berechnet werden.

Fall A (Abb. 6.60 links) beschreibt die Messung in einem Kreislauf, bei der Radon tritt aus einem bekannten, geschlossenem Wasservolumen in ein bekanntes Luftvolumen übertritt. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dieses muss dem Verteilungskoeffizienten gehorchen. Die ursprünglich gesamte Aktivität stammt aus der Wasserprobe. Für die Berechnung der Radon-Aktivitätskonzentration des Wassers aus der gemessenen Luftaktivitätskonzentration wird ein volumenkorrigerter Verteilungskoeffizient benötigt.

Fall B (Abb. 6.60 rechts) beschreibt eine kontinuierliche Messung mit einer Transfermembran, bei der Radon aus einem unendlichem Wasservolumen in das Detektorvolumen übertritt. Im fixen Luftvolumen mit $V_{\text{Wasser}} \gg V_{\text{Luft}}$ stellt sich gemäß eines für diese Druck- und Temperaturbedingungen gültigen Verteilungskoeffizienten ein Gleichgewicht ein. Für die Berechnung wird der Verteilungskoeffizient benötigt.

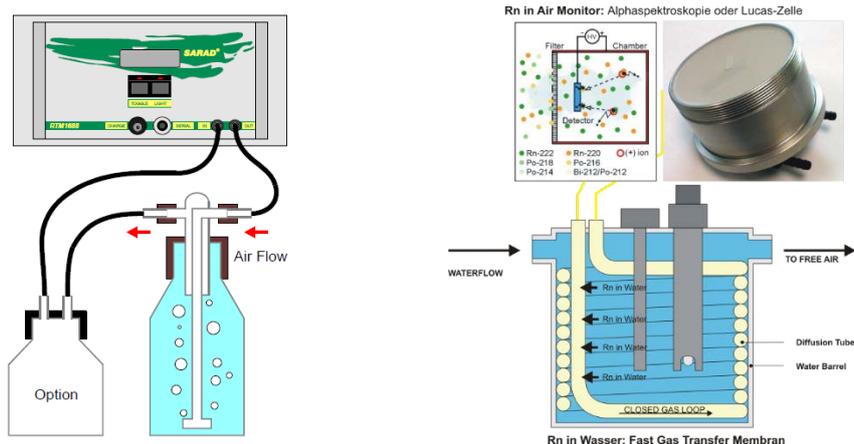


Abb. 6.60 Apparativer Aufbau für die Messung von Radon in Wasser mit Verwendung des Verteilungskoeffizienten (links Fall A, rechts Fall B) (SARAD GmbH, veränd. GRS)

Zur Bestimmung der Radon-Aktivitätskonzentration in Flüssigkeiten hat sich die De-Emanation als nachweisstarkes Messverfahren erwiesen. Zur Analyse wird das in der Wasserprobe enthaltene Radon dabei mittels eines radonfreien Trägergases (gealterte Luft) in das empfindliche Volumen des Detektors überführt. Gaswaschflaschen, welche zur Verbesserung der Blasenbildung zusätzlich mit einer Keramik-Fritte versehen sind, fungieren dabei sowohl als Probenahme- und Transportgefäße, was den Verlust bei Überführung in weitere Gefäße ausschließt. Radon wird dabei mit radonfreiem Trägergas aus dem Wasser ausgetrieben. Es stellt sich kein Gleichgewicht zwischen Wasser und Luft ein. Für die Berechnung wird ein experimentell zu ermittelnder Transferfaktor benötigt (Fall C, Abb. 6.61, Abb. 6.62).

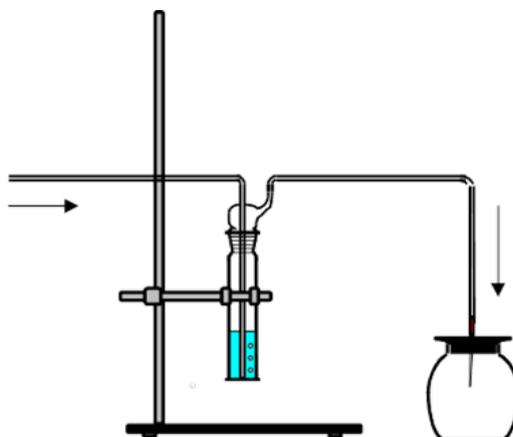


Abb. 6.61 Transfer von Radon aus einer Gaswaschflasche in eine Lucas-Zelle (Fall C)

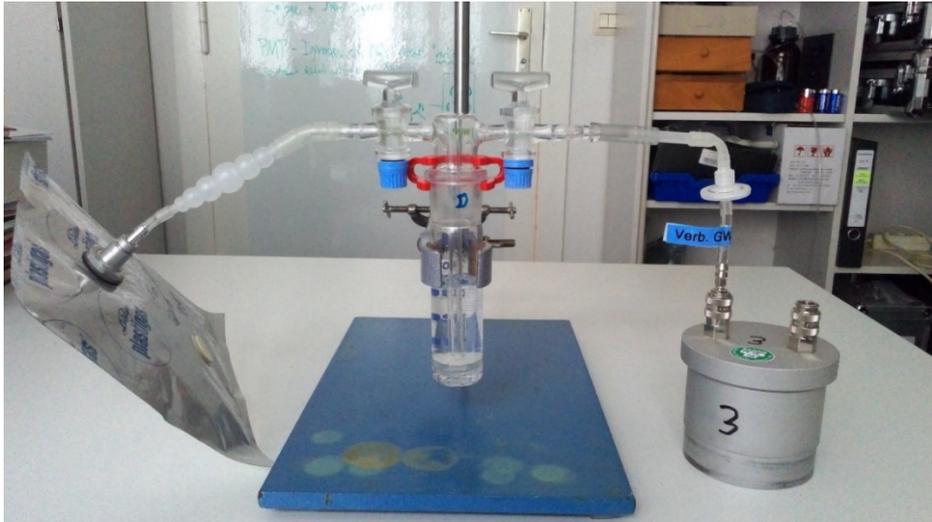


Abb. 6.62 Austreiben von Radon aus einer Gaswaschflasche mittels evakuierter Lucas-Zelle und Radon-freiem Trägergasstrom aus Gassack

Große Sorgfalt muss bei dem beschriebenen Vorhaben der eigentlichen Probennahme der Lösung mittels evakuierter Gaswaschflaschen zu teil werden, zumal der Einsatz empfindlicher Glasgeräte im Feldeinsatz gewisser Erfahrung bedarf. Oberstes Gebot der Probennahme ist die verlustfreie Entnahme einer Thermalwasserprobe aus dem Produktionsfluid. Dieses entweicht der Probenahmestelle mit hohem Druck (22 bar), wenngleich auch gekühlt durch den Probenkühler. Die Überführung einer Einzelprobe in eine evakuierte Gaswaschflasche birgt das Risiko, dass sich infolge des Druckes Schlauch- oder Glasverbindungen lösen oder gar die Gasflasche birst. Die GRS gGmbH hat daher ein druckfestes Probenahme-Tool konstruiert, mit welchen die erforderlichen geringen Probemengen (ca. 40 ml) aus der Druckleitung entnommen werden können (Abb. 6.63).



Abb. 6.63 Druckfestes Probenahmegefäß mit Schnellkupplungen

Für die Probennahme wird der Druckbehälter zunächst einseitig mit einem Kupplungsstecker geöffnet und mittels selbstschließender Schnellkupplungen am Anlagenkreislauf

(z. B. am Probenkühler) angeschlossen. Das Thermalwasser flutet den Probenahmezylinder und tritt im Überlauf aus. Nach sorgfältigem Spülen wird zunächst die Verbindung zur Anlage getrennt und anschließend umgehend der Kupplungskörper ausgeworfen, sodass die Probe zuverlässig und schnell versiegelt wird. Im Anschluss erfolgt die drucklose Überführung der Gesamtprobe in eine evakuierte Gaswaschflasche.

Eine weitere Standardlaboranweisung gestattet die Bestimmung der Ra-226 Aktivitätskonzentration im Thermalwasser. Ra-226 wird über die Konzentration seines während einer bekannten Lagerzeit nachgewachsenem Tochternuklides, Rn-222, emanometrisch bestimmt. Mit Ausnahme der Berücksichtigung der Zeit für das Nachwachsen von Radon über einen dokumentierten Versiegelungszeitraum entspricht die Vorgehensweise der Bestimmung von Rn-222 in Wasser.

6.3.2 AP4.2: Abschätzung erwarteter Radon-Aktivitätskonzentrationen im unter Annahme von Emanationskoeffizienten, spezifischer Dichte, Porosität, Mutternuklidkonzentration des Aquifergesteins

Die Zusammensetzung der geothermischen Tiefenwässer wird aufgrund ihrer Herkunft aus dem Aquifergestein von dessen chemisch-radiologischen Eigenschaften bestimmt. Sind im Aquifergestein Nuklide der Uran-Radium-Zerfallsreihe vorhanden, können im Fluid gelöstes Rn-222 sowie dessen nicht gasförmigen Zerfallsprodukte angetroffen werden. Die aus der Uran-Actinium-Zerfallsreihe entstehenden Nuklide Rn-220 (Thoron, Halbwertszeit: ca. 55 Sekunden) sowie Rn-219 (Actinon, Halbwertszeit: ca. 3,9 Sekunden) aus der Uran-Actinium-Zerfallsreihe haben aufgrund ihrer sehr kleinen Halbwertszeiten für die Betrachtung von Transportprozessen unter Nutzung der Radon-Aktivitätskonzentrationen keine Bedeutung.

Im Fluid gelöstes Ra-226 zerfällt zu Rn-222 und bildet den gestützten Radon-Anteil. Das aus dem Aquifergestein in das Fluid emanierende Rn-222 hingegen, welches den ungestützten Radon-Anteil erzeugt und in der Summe mit dem gestützten Rn-222 die summarische Radon-Aktivität bildet, wächst während des Transports nicht nach und zerfällt. Ist die Aktivitätskonzentration von Ra-226 im Fluid bekannt, kann aus dessen Zerfall die gestützte Rn-222 Aktivitätskonzentration abgeschätzt werden. Die Differenz zur gesamten Rn-222 Aktivitätskonzentration muss daher dem ungestützten Anteil entsprechen. Die Radon-Aktivitätskonzentration im Fluid kann Hinweise auf das Aquifergestein sowie signifikante und relevante Informationen sowohl zur Geometrie eines Frakturnetzes als

auch zur Strömungsverteilung liefern. Hierzu ist die Ausarbeitung eines Modells der gestützten und ungestützten Freisetzung von Radon aus dem Aquifergestein, die Kenntnis der Konzentration des im Fluid gelösten Ra-226 sowie der Dynamik des Fluids notwendig.

Im Jahr 2011 berichtete Degering /DEG 11/ über die Möglichkeit, aus den zeitabhängigen Aktivitätsverhältnissen der von ihren Mutternukliden im Aquifergestein abgetrennten (das Mutternuklid Thorium ist im Thermalwasser praktisch unlöslich und verbleibt im Aquifergestein) und somit ungestützten Radium-Isotope im Fluid (Ra-226, Ra-228 und Ra-224) aufgrund deren unterschiedlichen Halbwertszeiten Zeitinformationen über Transportvorgänge zu bekommen.

Bereits 2000 schlug Przylibski eine Methode zur Abschätzung des Radon-Emanationskoeffizienten vor /PRZ 00/. Umgekehrt kann der von Przylibski vorgeschlagene Weg zur Berechnung des Radon-Emanationskoeffizienten für die rechnerische Abschätzung der zu erwartenden Radonkonzentrationen im Fluid herangezogen werden.

$$C = K_{em} * \frac{q * (1 - P) * d}{w} * (1 - e^{-\lambda(\frac{s}{v})}) \quad (6.52)$$

wobei

c	Radonkonzentration im Fluid
K_{em}	Emanationskoeffizient
q	Radiumaktivitätskonzentration im Aquifergestein [Bq/kg]
P	Porosität des Aquifergesteins [%]
w	Fluidsättigung [%]
d	Dichte des Aquifergesteins [kg/m ³]
s	Weg des Fluids durch das Radon emanierende Gestein [m]
v	Filtrationsrate [m/s]
λ	radioaktive Zerfallskonstante des Radons [s ⁻¹].

Hierzu müssen alle benötigten Größen bekannt sein bzw. abgeschätzt werden können.

Le Druillennec berichtet 2010 in einer Abhandlung zur hydrogeologischen und geochemischen Kontrolle der Rn-222 Konzentrationen in einem Gesteinsgrundwasserleiter /DRU 10/ über ein „single crack model“ von Nelson aus dem Jahr 1983 /NEL 83/, in dem zur Abschätzung der Radon-Konzentration im Fluid eine Fraktur im Aquifergestein als

eine dünne flache Scheibe der Höhe h betrachtet, die eine vertikale Bohrung des Radius a schneidet (Abb. 6.64).

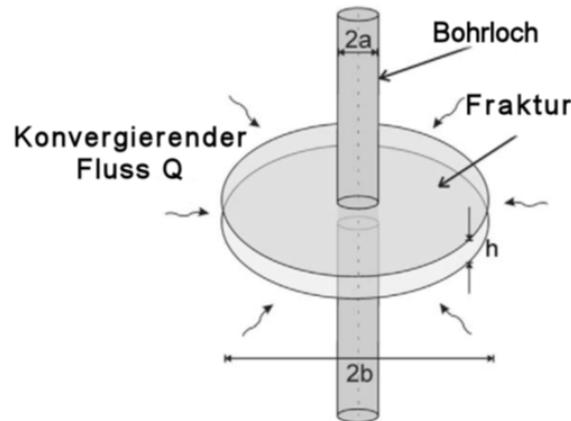


Abb. 6.64 Skizze des Modells von Nelson: das Wasser strömt radial mit einer Geschwindigkeit Q durch einen dünnen Spalt der Stärke h (Fraktur) in das Bohrloch /NEL 83/

In ihrem Ansatz definiert Nelson den Betrag dl des Einströmens von Radon, der in ein Bohrloch aus einem elementaren Ring der Breite dr eintritt und der Radon mit einer Rate E erzeugt:

$$dl = 2 * E^{(-\lambda * t)2\pi r dr} \quad (6.53)$$

Die Radon-Konzentration in Wasser C_0 (in kBq/l) ergibt sich dann nach zu:

$$C_0 = 2 * \left(\frac{E}{\lambda * h} \right) [1 - \exp(-\lambda \pi h (b^2 - a^2 / Q))] \quad (6.54)$$

E	Rn-222 Exhalationsrate	$(\text{Bq m}^{-2} \text{s}^{-1})$
λ	Zerfallskonstante von Rn-222	$(2,1 * 10^{-6} \text{s}^{-1})$
h	Höhe der Fraktur	(m)
b	Radius der Fraktur	(m)
a	Radius des Bohrlochs	(m)
Q	Volumenstrom	$(\text{m}^3 \text{s}^{-1})$

Die Verifikation dieses „*single crack*“ Modells in der Praxis führten jedoch zu ungenauen Aussagen. Das Versagen der durch das „*single crack*“ Modells vorhergesagten Radonkonzentrationen führten zu einem Vorschlag eines konzeptuellen Modells, das den Aquifer als Multipermeabilitätssystem betrachtet: das Frakturnetz mit hoher Permeabilität und

die Gesteinsmatrix mit geringer Permeabilität. In dieser Hypothese wird angenommen, dass das Bruchnetzwerk die Hauptströmungspfade bildet, während die Gesteinsmatrix entweder einer nicht frakturierten Gesteinsmatrix oder verwitterten Bruchwänden oder sogar sekundären Brüchen geringerer Permeabilität entsprechen kann. Folglich kann die Radon-Konzentration des Fluids als eine Folge von Vermischung zwischen Wasser, das in der Fraktur zirkuliert, und Wasser, das sich in der Gesteinsmatrix befindet, die ihrerseits teilweise verändert ist und sich in der Nähe der Fraktur befindet, interpretiert werden. Der Mechanismus der Radon-Emanation wird somit in das konzeptuelle Modell eingebunden. Notwendigerweise wurde in diesem Ansatz anstatt der Radon-Exhalationsrate die Radon-Emanationsrate verwendet /DRU 10/.

$$C_{Rn} = K_{em} * C_{Ra} \left(\frac{1 - P}{P} \right) * d * (1 - e^{-\lambda t}) \quad (6.55)$$

C_{Rn}	Radon-Konzentration im Fluid (Bq/l)
K_{em}	Emanationskoeffizient des Aquifergesteins (dimensionslos, experimentell ermittelt)
C_{Ra}	Ra-226 Aktivitätskonzentration im Aquifergestein (aus radiolog. Analytik, Bq/kg)
d	Dichte des Aquifergesteins (kg/m ³): 2,5 kg/dm ³ (Proben 2288, 2360, 2430); 2,2 kg/dm ³ (Probe 2456)
P	Porosität des Aquifergesteins: 15% (Proben 2288, 2360, 2430); 20% (Probe 2456)
λ	radioaktive Zerfallskonstante von Rn-222: $2,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
t	Zeitdauer der Anwesenheit des Fluids in der radonexhalierenden Zone des Aquifers (in diesem Fall ca. die 10fache Halbwertszeit des Rn-222: 38,2 Tage)

Gleichung 6.4 kann bei Kenntnis aller relevanten Parameter verwendet werden, um Radon-Aktivitäten im Grundwasser abzuschätzen. Die Daten zur Porosität und Dichte wurden einer Veröffentlichung der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe entnommen /NOW 13/.

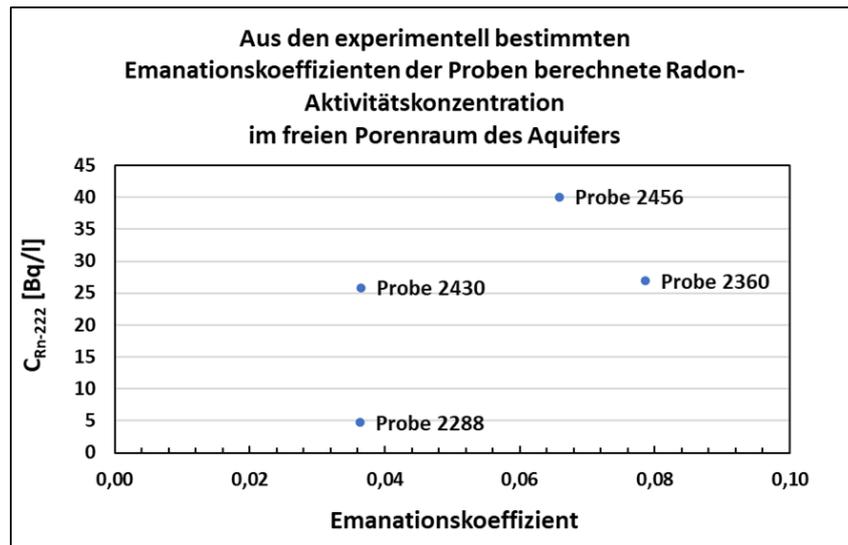


Abb. 6.65 Ergebnisse der rechnerischen Abschätzung des ungestützten Anteils von Rn-222 im Fluid

Die Nummern der Bohrkleinproben vom Geothermiekraftwerk in Bruchsal entsprechen der Entnahmetiefe im Metern. Die Tiefe der Förderbohrung beträgt 2540 Meter. Die aus den Parametern der Aquifer-Gesteinsproben nach Gleichung 6.5 kalkulierten ungestützten Radonaktivitätskonzentrationen im Nahbereich der Förderbohrung bewegen sich zwischen 4 und 40 Bq/l. Dem steht die oberirdisch an der Gasbrücke im Fluid gemessene Gesamt-Radonaktivitätskonzentration (gestütztes plus ungestütztes Radon) von 35 Bq/l gegenüber. Das den gestützten Radon-Anteil liefernde Ra-226 wurde in der Anlage Bruchsal zu ca. 36 Bq/l bestimmt. Als Ursache für die o. g. Diskrepanzen können messtechnische Unsicherheiten sowohl bei der Bestimmung der gesamten Radon-Aktivitätskonzentrationen im Fluid als auch Unwägbarkeiten bei der experimentellen Bestimmung der ungestützten Radon-Aktivitätskonzentrationen (Repräsentativität des Probenmaterials) angeführt werden. Im Allgemeinen lässt die gegenwärtige Datenlage eine umfassende Modellierung der Gesamtheit des Transports von Radionukliden aus dem Aquifergestein in das Fluid und dessen Transport über die Förderbohrung zur Geothermieanlage nicht zu. So liegen z. B. hinsichtlich der Klüftigkeit der Transportwege des Fluids im Aquifer zur Förderbohrung keine abgesicherten Aussagen vor. Es gelang jedoch, jeweils eine zuverlässige Methode für die Bestimmung des Emanationskoeffizienten von Aquifergestein (siehe Abschnitt 6.3.3) sowie zur Bestimmung von temperaturabhängigen Radon-Verteilungsgleichgewichten zwischen wässrigen Lösungen unterschiedlicher Salinität und der Gasphase (siehe Abschnitt 6.3.4) zu etablieren.

6.3.3 AP4.3: Bestimmung des Radon-Emanationskoeffizienten an repräsentativen Aquifermaterialien im Labor. Geotechnische Analysen des Emanationskoeffizienten bei gesättigten Kernen unter vergleichbaren P/T-Bedingungen

Der Radon-Emanationskoeffizient ist der Anteil der Gesamtmenge an Radon, der durch Radiumzerfall erzeugt wird, aus den Ausgangsmatrix entweicht und in die Poren der Matrix gelangt. Es wird auch die Ausstoßleistung, die Ausstoßfraktion, das Freisetzungsverhältnis und das Entweichen zum Produktionsverhältnis genannt. Somit entspricht das Verhältnis der Anzahl der Radon-Atome, die in die freien Porenräume einer festen Phase oder in einen Kluftzwischenraum eintreten, zur Gesamtzahl der Atome des aus dem Zerfall des Radiums entstandenen Radons und wird als Emanationskoeffizient E bezeichnet. Unter natürlichen Bedingungen ist der Emanationskoeffizient praktisch immer kleiner als 1 /PRZ 00/.

$$E = \frac{A_{222_{Rn}}[Bq]}{A_{226_{Ra}}[Bq]} \quad (6.56)$$

Der Radon-Emanationskoeffizient ist ein dimensionsloser Parameter und wird entweder als Bruch oder als Prozentsatz dargestellt. Die Radon-Exhalationsrate hingegen beschreibt den Austritt von Radon aus einer festgelegten Bodenfläche über einen bestimmten Zeitraum und ist somit zu unterscheiden von der Radon-Exhalation.

6.3.3.1 Einflussnehmende Parameter

Der Emanationskoeffizient einer Probe hängt ab:

- von der Korngröße (spezifische Oberfläche) und -form,
- der Porengröße und -form,
- der Radiumverteilung innerhalb der Körner und
- dem Wassergehalt innerhalb der Poren /BAR 05/.

Radon-Atome, die sich in festen Kornstrukturen befinden, sind aufgrund ihrer niedrigen Diffusionslänge in Feststoffen für eine Freisetzung aus der Kornstruktur kaum verfügbar. Die jedoch aus dem Zerfall des Radiums nahe der Korngrenzen in den Zwischenraum zwischen den Körnern gelangenden Radon-Atome können in den freien Porenraum eintreten und durch weitere Transportprozesse migrieren /IAEA 13/.

Prinzipiell existieren mehrere Mechanismen, die bewirken, dass ein Radon-Atom in das freie Porensystem gelangt und so zur Emanation beitragen kann. Die wichtigsten Vorgänge sind:

Rückstoß: Beim Alpha-Zerfall des Radiumatoms im Korn erhält das Radon-Atom einen Rückstoß-Impuls durch das den Kern verlassende Alpha-Teilchen, der dazu führen kann, dass das Radon-Atom 20 – 70 nm weit transportiert wird (recoil), das Korn verlässt und ins Porensystem eindringt. Damit Rn-222 freigesetzt werden kann muss sich Ra-226 demzufolge nahe der Mineralkornoberfläche befinden. Die Emanation steigt mit zunehmendem Wassergehalt der Matrix. Wasser dient dabei als Moderator, der einen Teil der Rückstoßenergie des Rn-222 abbremst, sodass es im freien Porenraum verbleibt und nicht in benachbarte Mineralkörner eindringen kann /BAR 05/.

Diffusion: Reicht der Rückstoß nicht aus, dass das Radon-Atom das Korn verlässt, könnte es prinzipiell auch durch Diffusion aus dem Festkörper wandern und das Porensystem erreichen. Aufgrund der geringen Diffusionslänge von weniger als 50 nm innerhalb des Kornes /SAK 11/ ist der Anteil der Radon-Atome, die durch Diffusion das Porensystem erreichen können, kleiner als der Anteil durch Rückstoß freigesetzten Radon-Atome.

Einer der wichtigsten Faktoren, der den Radon-Emanationskoeffizienten beeinflusst, ist die Verteilung der Radiumaktivität innerhalb der Körner. Insbesondere wenn das Radium in den dünnen Oberflächenschichten der Körner konzentriert ist wird das oberflächennah erzeugte Radon zunehmen. Die Anzahl der Radon-Atome, die in die Porenräume entweichen können, wird somit ebenfalls zunehmen. Dies bewirkt eine Erhöhung des Radon-Emanationskoeffizienten. Auf der anderen Seite beeinflusst die innere Struktur der Materialien (z. B. makroskopische Eigenschaften, Kristallisation der Körneroberflächen und die Textur und Größe der Körner) ebenfalls den Emanationskoeffizienten. Eher brüchige Teilchen werden einen höheren Radon-Emanationskoeffizient haben als kompakte Strukturen.

Höhere Radon-Emanationskoeffizienten, die für Boden und Tailings berichtet wurden, legen also nahe, dass Radium in diesen beiden Materialien dazu neigt, nahe der Kornoberfläche angereichert zu werden. Risse auf der Oberfläche des Korns, bedingt durch frühere radioaktive Zerfälle sowie chemischen Effekte oder Verwitterungseffekte, können ebenfalls die Oberfläche des Korns vergrößern, wodurch der Emanationskoeffizient erhöht wird.

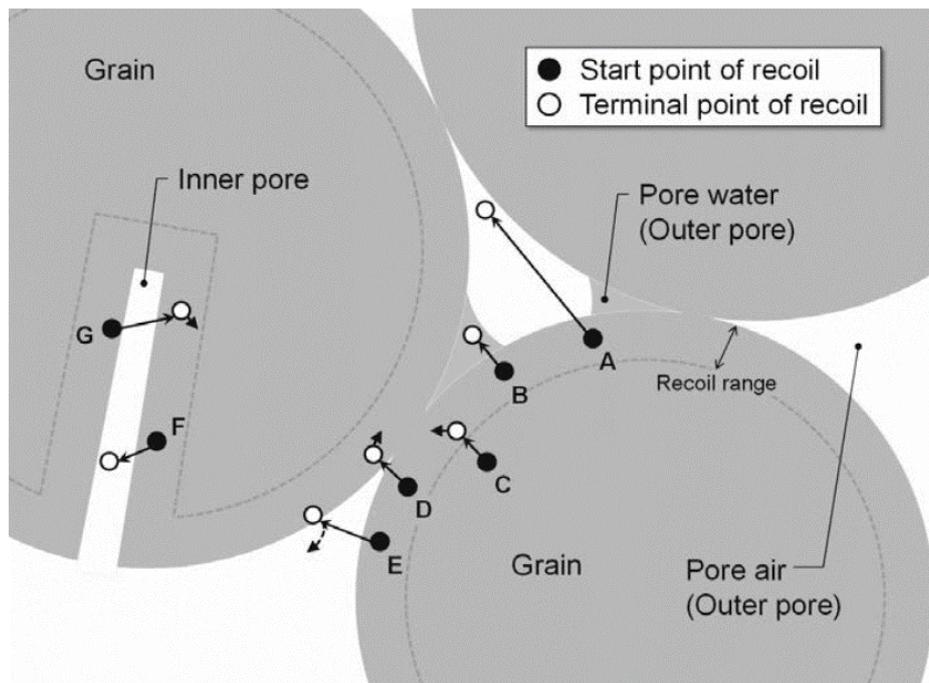


Abb. 6.66 Die möglichen Fälle beim Radium-Zerfall /IAEA 13/

- A. Radon erreicht den freien Porenraum
- B. Radon erreicht das äußere Porenwasser (außerhalb der Pore)
- C. Radon verbleibt im Mineralkorn
- D. Radon dringt in die Rückstoßbereich eines Nachbarkorns ein und verbleibt dort
- E. Radon erreicht Rückstoßbereich eines Nachbarkorns und erreicht den freien Porenraum
- F. Radon erreicht den Porenkanal und kann den freien Porenraum erreichen
- G. Radon quert den Porenkanal und verbleibt im Mineralkorn

Die in Abb. 6.66 dargestellten Prozesse A, B, E und F führen zu einer Emanation der Radon-Atome. Die Prozesse C, D und G bewirken keine Emanation des Radons.

6.3.3.2 Prinzip der Bestimmung des Radon-Emanationskoeffizienten

In einem geschlossenen System mit einer Ra-226-haltigen festen Phase (die Probe) und einer überstehenden radonfreien gasförmigen Phase stellt sich entsprechend der radioaktiven Zerfallsgesetze nach einer definierten Zeit ein radioaktives Gleichgewicht ein. Wird die gesamte Aktivität des durch den Zerfall von Ra-226 gebildete Rn-222 in der Gasphase bestimmt, kann bei einer bekannten Aktivität des Ra-226 der Probe der Radon-Emanationskoeffizient berechnet werden.

6.3.3.3 Probenmaterial

Vom Projektpartner EnBW wurden für die Bestimmung der Emanationskoeffizienten vier geologische Bohrkleinproben vom Geothermiekraftwerk in Bruchsal zur Verfügung gestellt (Abb. 6.67).

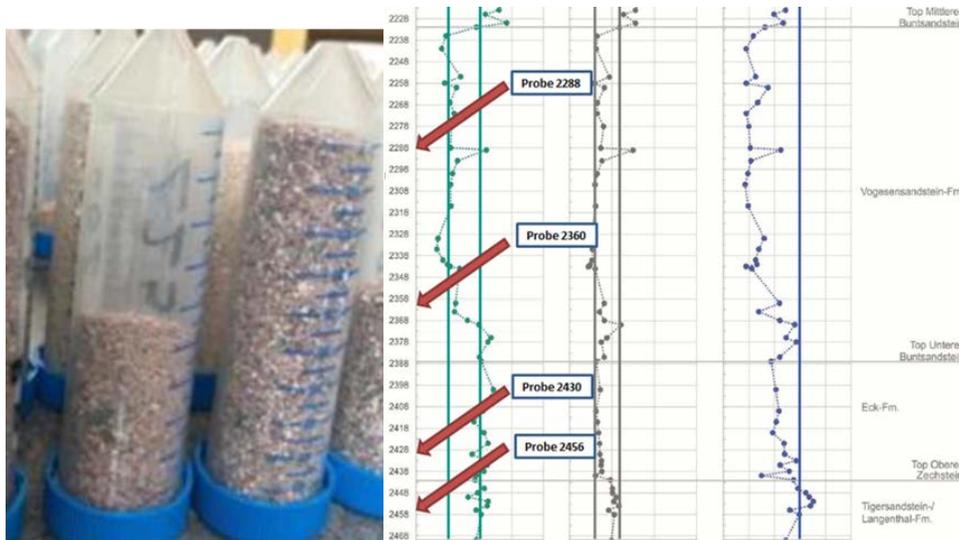


Abb. 6.67 Bohrkleinproben vom Geothermiekraftwerk in Bruchsal und ihre geologische Herkunft

Die Proben stammen von einer Produktionsbohrung aus Tiefen von 2288 m bis 2456 m und verschiedenen geologischen Formationen (Mittlerer u. Unterer Buntsandstein, oberer Zechstein). Eine gamma-spektrometrische Analyse der Bohrkleinproben durch ein akkreditiertes Labor für Radionuklidanalytik lag vor. Die Ra-226-Aktivitätskonzentrationen bewegen sich in der Größenordnung von 0,01 bis 0,05 Bq/g. Die einzelnen Proben-massen lagen bei 40 bis 63 g. Die Gesamtaktivität der einzelnen Proben lag zwischen 0,6 und 2,9 Bq. Die typische Porosität von Sandstein (siehe Tiefenprofil in Abb. 6.67) beträgt 30 % /WIK 18/.

In /EGG 12/ wird darauf verwiesen, dass das vorliegende aus der Bohrspülung abgetrennte Bohrgut häufig nur noch aus einzelnen Mineralkörnern besteht oder gänzlich zu Bohrmehl zermahlen wurde. Bei näherer Betrachtung stellte sich heraus, dass es sich tatsächlich um Reste verklumpter und verhärteter Bohrspülung und damit um sogenannte Pseudo-Cuttings handelt, in denen je nach Bohrteufe oft Gips- und/oder sehr kleine Ton- und Siltstein-Komponenten (Sedimentgestein) enthalten sein können.

Tab. 6.24 Beschreibung der Bohrkleinproben GB 2 Bruchsal /EGG 12/

2288 m	2360 m	2430 m	2456 m
a) Kleine Cuttings. Die rosa Quarz-Körner sind weiterhin klar vorherrschend; trotzdem sind etwas mehr graue, splittige Ton-Siltsteine vorhanden als in den vorigen Proben; vereinzelt erscheinen rotbraune Siltsteine und helle, Feinsandsteine.	b) Sehr kleine Cuttings. Die hellen, feinkörnigen Sandsteine sind vorherrschend; es c) Erscheinen untergeordnet graue Ton-Siltsteine, einige rosa Quarze, rotbraune Siltsteine, d) Muschelschalengereste, helle Kalksteine.	e) Extrem kleine Cuttings. Hauptsächlich rosa Quarz-Körner; auch klare, durchsichtige oder milchige Quarze; viele weiße, plattige, kaolinisierte Feldspäte; fast keine rostbraune Siltsteine; einige graue, fein laminierte Ton-Siltsteine. Einige, sehr kleine, hellere Körner schäumen mit verdünnter Salzsäure – kalkiger Nachfall (?); auch die Cutting-Masse kann leicht schäumen – in diesem Fall kann der Buntsandstein teilweise auch kalkig gebunden sein.	f) Sehr kleine Cuttings. Vorwiegend rosa Quarz-Körner; auch klare, durchsichtige oder milchige Quarze; weniger weiße, plattige, kaolinisierte Feldspäte; rostbraune Siltsteine mit Muskovit; dunkelgraue, splittige Ton-Siltsteine; helle, weißliche Siltsteine.

6.3.3.4 Durchführung der Bestimmung

Zur Probenvorbereitung wird die ausgewogenen Mengen der Proben 24 h bei 105 °C getrocknet und nach Abkühlung ausgewogen. Das Probenmaterial (ca. 40 bis 63 g je nach vorhandener Probenmenge) wird in einen 250 ml fassenden Erlenmeyerkolben (radondichte Emanationskammer, Abb. 6.68) mit einer Schichthöhe von höchstens einem Zentimeter überführt. Da die Diffusion in alle Richtungen erfolgt, können höhere Schichtdicken die Diffusionslänge des nachgewachsenen Radons aus der Probe heraus in das Emanationsgefäß überschreiten, sodass ein Teil des emanieren Radons bereits zerfällt und somit nicht erfasst wird /IAEA 13/. Die Diffusionslänge von Radon beträgt in Böden 9,68 cm /SIN 93/. Die Einwaage im Kolben wird durch Differenzwägung bestimmt. Anschließend erfolgt eine Übersichtung der Proben mit destilliertem Wasser, sodass etwa ein Millimeter Wasser über der Probe steht. Die Übersichtung der festen Phase mit Wasser sorgt für definierte Bedingungen und kann die für die Emanation relevanten Bedingungen des Herkunftsorts der Probe simulieren /PEL 96/. Die zum vollständigen Bedecken der Probe benötigte Wassermenge wird durch Differenzwägung gemessen. Anschließend wird die Emanationskammer radondicht verschlossen. Als praktikabel zum Verschließen sind an einem Ende dicht verschmolzene, ca. 20 mm lange PVC-Schlauchstücke (Radon-dicht) geeignet, die sich zur Probennahme mit einer Kanüle durchstechen lassen. Das bei der alternativen Verwendung eines Waschflaschenaufsatzes mit Schliffhähnen vorhandene größere Totvolumen lässt sich hierdurch auf einfache Weise reduzieren.



Abb. 6.68 Radondicht verschlossene Emanationskammer

Nach einer Wartezeit von mindestens 10 Tagen (dies entspricht ca. einer 84%-igen Gleichgewichtseinstellung) wird jeweils eine definierte Menge der durch den Zerfall von Ra-226 gebildeten Rn-222-haltigen Luft aus der Emanationskammer in eine vorher evakuierte Lucas-Zelle überführt und die Rn-222-Aktivität der Probe unter Berücksichtigung der Totvolumina mit dem „Radon Scout PMT“ bestimmt.

Nach einer Wartezeit von mindestens 10 Tagen (dies entspricht ca. einer 84%-igen Gleichgewichtseinstellung) wird jeweils eine definierte Menge der durch den Zerfall von Ra-226 gebildeten Rn-222-haltigen Luft aus der Emanationskammer in eine vorher evakuierte Lucas-Zelle überführt und die Rn-222-Aktivität der Probe unter Berücksichtigung der Totvolumina mit dem „Radon Scout PMT“ bestimmt.

Zur Probennahme wird mit einer Spritze/Kanüle durch Einstich der Kanüle in den PVC-Schlauchverschluss am kurzen Rohr des Waschflaschenaufsatzes aus der Emanationskammer ein Volumen von 150 ml entnommen. Das aus der Emanationskammer entnommene Volumen wird durch über einen Schlauch nachfließendes Wasser am zweiten (langen) Waschflaschenaufsatz ausgeglichen. Die Luftprobe in der Spritze wird nunmehr in die vorher mittels einer Handvakuumpumpe evakuierte Lucas-Zelle überführt. Die Messung der Rn-222-Aktivität in der Lucas-Zelle wird nach einer Wartezeit bis zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Rn-222, Po-218 und Po-214 (3, 5 h) durchgeführt. Als Hilfe zur Abschätzung der optimalen Emanationszeit kann die in Abb. 6.69

dargestellte Annäherung der Rn-222 Aktivität an das radioaktive Gleichgewicht herangezogen werden.

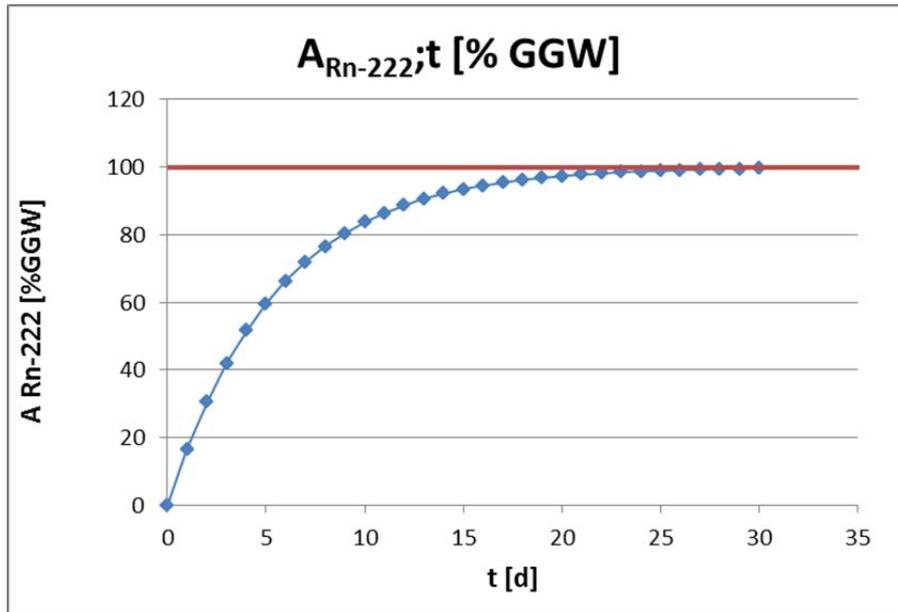


Abb. 6.69 Die prozentuale Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen Ra-226 und Rn-222 in einem geschlossenen System

Im Rahmen des Vorhabens wurde für die „Bestimmung des Radon-Emanationskoeffizienten eines Feststoffs“ ein detailliertes Standardlaborverfahren (Prüfanweisung GRS Labor) erstellt.

6.3.3.5 Berechnung der Radon-Emanationsrate

Die Aktivitätskonzentrationen des Ra-226 lagen als Messergebnis einer gamma-spektrometrischen Analyse vor. Über die Einwaage der Probe ergibt sich die Ra-226 Aktivität zu:

$$A_{226Ra} = c_{Ra-226 (Probe)} * m_{(Probe)} \tag{6.57}$$

Der Quotient aus der berechneten Radon-Aktivität im Gleichgewicht des Gesamtvolumens des Emanationsgefäßes und der Ra-226 Aktivität der Probe ergibt dann Gleichgewichtseinstellung der Radon-Aktivitätskonzentration die Emanationsrate **E**:

$$E = \frac{A_{222Rn, Ggw} [Bq]}{A_{226Ra} [Bq]} \tag{6.58}$$

Im Fall einer sehr großen Zeitdifferenz zwischen der gamma-spektrometrischen Bestimmung der Ra-226 Aktivität der Probe und der durchzuführenden Emanationsmessung ist entsprechend des Zerfallsgesetzes eine rechnerische Korrektur der Messwerte der Ra-226-Aktivität durchzuführen. Als Richtlinie gilt, dass im Verlauf eines Jahres ca. 0,04 % der zum Messdatum bestimmten Ra-226-Aktivität durch radioaktiven Zerfall zu Rn-222 verloren gehen, wenn kein Nachwachsen durch Thorium-230 ($t_{1/2}$ 8000 Jahre) erfolgen kann.

6.3.3.5.1 Berechnung der Rn-222 Aktivität

Das radioaktive Gleichgewicht zwischen dem Mutternuklid Ra-226 und dem Tochternuklid Rn-222 wird nach 30 Tagen zu 99,99 % erreicht. Erfolgt die Bestimmung der Rn-222-Aktivität zu einem früheren Zeitpunkt muss dieser Messwert entsprechend korrigiert werden. Zehn Tage nach der Versiegelung der Emanationskammer ist das radioaktive Gleichgewicht zu 83,68 % erreicht.

Unter der gegebenen Voraussetzung, dass die Anfangsaktivität von Rn-222 Null ist, kann die aus dem Zerfalls des Mutternuklids Ra-226 (A_{Ra-226}) resultierende Aktivität der Tochter Rn-222 (A_{Rn-222}) zum Zeitpunkt t nach Gleichung (4) berechnet werden:

$$A_{Rn-222} = A_{Ra-226,0} * \frac{\lambda_{Rn-222}}{\lambda_{Rn-222} - \lambda_{Ra-226}} * (e^{-\lambda_{Ra-226} * t} - e^{-\lambda_{Rn-222} * t}) \quad (6.59)$$

Die obige Gleichung beschreibt die gesamte resultierende Aktivität an Rn-222, die aus dem Zerfall des Ra-226 der Probe in der Zeit t gebildet wurde. Der Zerfall des Rn-222 während der Emanations-Zeit t ist hier bereits berücksichtigt. Die tatsächlich freigesetzte Rn-222-Aktivität ergibt sich aus dem probenspezifischen Emanationskoeffizienten.

Bei der Berechnung des Radon-Emanationskoeffizienten müssen entsprechend der spezifischen Versuchsanordnung folgende Sachverhalte berücksichtigt werden:

- Die Totvolumina der Spritze und der verwendeten Schläuche müssen bekannt sein. Ein entsprechender rechnerischer Ausgleich ist durchzuführen.

- Es ist zu beachten, dass nicht das gesamte Volumen der Emanationskammer vom zu vermessenen Luftvolumen eingenommen wird. Das effektive Volumen der Emanationskammer lässt sich aus der Differenz des Gesamtvolumens des Kolbens (einschließlich des Waschflaschenaufsatzes) zum Feststoff-Probenvolumen und des eingebrachten Wasservolumens berechnen. Praktisch lässt sich effektive Volumen der Emanationskammer z. B. durch Differenzwägung vor der Radon-Probennahme und nach der Radon-Probennahme durch Auffüllen des gesamten Kolbens inkl. des Waschflaschenaufsatzes mit Wasser bestimmen. Die o. g. Volumeneffekte bewirken eine Verminderung der Rn-222-Konzentration in der Lucas-Zelle und wurden bei der Berechnung berücksichtigt.
- Das von der Feststoffprobe eingenommene Volumen ist kleiner als das Volumen der Schüttung. Die Packungsdichten für kubische und hexagonal dichteste Kugelpackungen besitzen einen Raumerfüllungsgrad von 74 % /WIK 18/. In der verwendeten experimentellen Anordnung werden die Porenzwischenräume durch Wasser gefüllt.
- Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass entsprechend dem Verteilungskoeffizienten von Radon zwischen Wasser und Luft ein Teil des emanieren Radons in der wässrigen Phase verbleibt. Die bei der Radon-Emanation freigesetzte Rn-222-Gesamtaktivität verteilt sich in einem bestimmten Verhältnis zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase. Das Verhältnis zwischen der Radon-Aktivität in der gasförmigen und flüssigen Phase wird durch den temperaturabhängigen Ostwald-Koeffizienten $K_{Ostw.}$ ausgedrückt und wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Bei 20 °C hat der Ostwald Koeffizient den Wert 0,25. Bei 20 °C hat der Ostwald-Koeffizient den Wert 0,25. Die Menge des zugegebenen Wassers wurde für die Berechnung durch Differenzwägung bestimmt.

$$K_{Ostw.} = \frac{C_{Rn(Luft)}[Bq]}{C_{Rn(Wasser)}[Bq]} \quad (6.60)$$

$$A_{Rn,Wasser} = \frac{K_{Ostwald} * A_{Rn,Luft} * v_{Wasser}}{v_{Luft}} \quad (6.61)$$

Aus der Summe der in der Gasphase des Emanationsgefäßes gemessenen Aktivität des Rn-222 und der in der wässrigen Phase im Verteilungsgleichgewicht befindlichen berechneten Rn-222-Aktivität kann somit die entsprechend des Emanationskoeffizienten tatsächlich freigesetzte Rn-222-Gesamtaktivität berechnet werden.

6.3.3.5.2 Qualitätssicherungsmaßnahmen

Bei einer Emanationszeit von 30 Tagen wird das radioaktive Gleichgewicht zwischen Ra-226 und Rn-222 im Emanationsgefäß erreicht. Nach 10 Tagen Emanationszeit liegt die Gleichgewichtseinstellung bereits bei 84 %. Je nach zu erwartender Emanationsstärke der Proben sollte die Emanationszeit mindestens in diesem Zeitintervall liegen.

Der Messung sollte eine möglichst große Gesamtaktivität zur Verfügung stehen. Die in die Lucas-Zellen (244 ml) überführten Luftproben aus den Emanationskammern besaßen ein Volumen von etwa 150 ml. Die Totvolumina der Messanordnung wurden minimiert.

Zur Verkleinerung des statistischen Fehlers bei der Bestimmung der Radon-Aktivitäten betragen sowohl die Zeiten zur Bestimmung der Untergrund-Counts der Lucas-Zellen als auch die Messzeiten 1800 s (30 min). Um einen Fehler von 5 % der Zählstatistik nicht zu überschreiten konnten ca. 300 Zählimpulse (Counts) während der Messung erreicht werden.

6.3.3.6 Ergebnisse der Bestimmung der Emanationskoeffizienten

Nach ca. 13 Tagen wurde für die vier Bohrkleinproben die im Emanationsgefäß gebildete Rn-222 Aktivität in Lucas-Zellen überführt, nach min. 3,5 Stunden durch Messung mit einem „Radon-Scout“ der Firma Sarad über mehrere Stunden in Zählintervallen von 30 Minuten vermessen und nach dem oben beschriebenen Verfahren die insgesamt entstandene Radonaktivität berechnet. Der relative statistische Gesamtfehler der Messungen lag zwischen 0,11 und 0,2. Der Gesamtfehler bei der Berechnung der Emanationskoeffizienten lag sich zwischen 11,3 % und 19,9 %. Die Messergebnisse der Emanationskoeffizienten zwischen 0,036 und 0,079 entsprechen den Erwartungen aus dem geologischen Herkunftsbereich (Abb. 6.70). In der Schriftenreihe „Reaktorsicherheit und Strahlenschutz des Bundesumweltministeriums“ wurde in der Ausgabe BMU „Entwicklung einer Messmethodik zur Bestimmung der Radonquellstärke großer Flächen und Bewertung der Radondämmwirkung von Abdeckschichten“ ein Überblick die Emanations-Koeffizienten einiger typischer Gesteine und Böden zusammengestellt /BMU 03/.

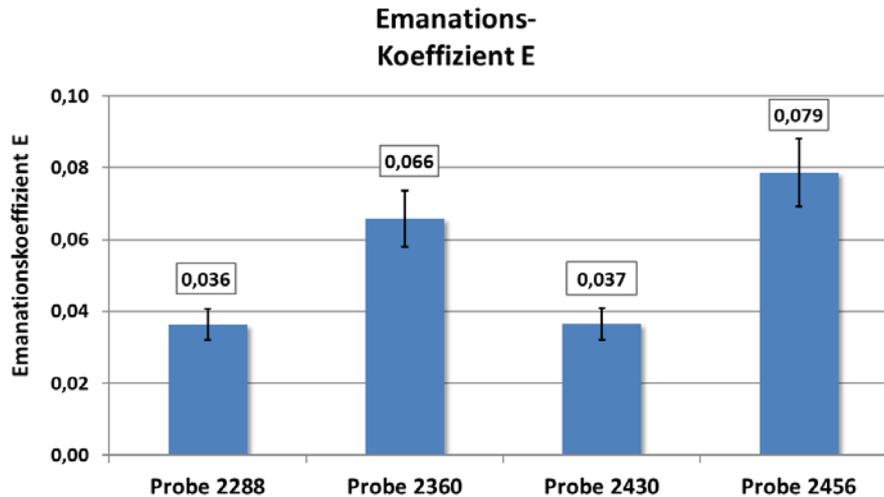


Abb. 6.70 Ergebnisse der Bestimmung des Emanationskoeffizienten

In vergleichender Betrachtung zu den in /BMU 03/ aufgelisteten typischen Emanationskoeffizienten ordnen sich die untersuchten Proben gut gemäß ihrer Herkunft aus dem Mittleren, dem Unteren Buntsandstein und Oberer Zechstein ein (Abb. 6.71).

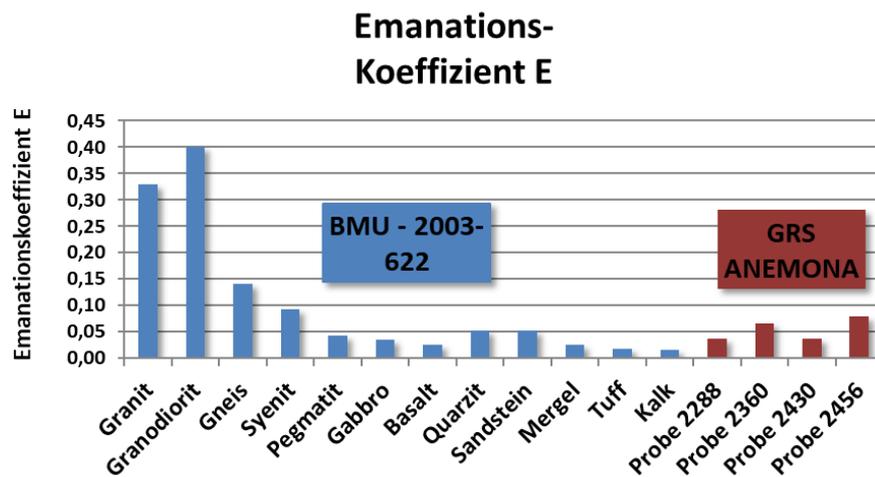


Abb. 6.71 Die Ergebnisse der Emanationsbestimmungen im Vergleich zu /BMU 03/

Kritisch ist jedoch die aus der Probenbeschreibung hervorgehende nicht notwendigerweise repräsentative Teilchengröße und -form der Proben. Diese bestimmen zum Teil, wieviel Radium nahe genug an der Oberfläche des Kornes ist, damit das Radon in die freien Poren austreten kann. Wenn Radium gleichmäßig in einem Korn verteilt wäre, würde der Emanationskoeffizient sich indirekt proportional zum Teilchendurchmesser verhalten, wenn dieser größer als ungefähr $0,1 \mu\text{m}$ wäre. Wenn andererseits Radium hauptsächlich auf der Kornoberfläche verteilt wäre, wäre der Emanationskoeffizient un-

geachtet des Partikeldurchmessers konstant /IAEA 13/. Da jedoch gemäß der Probenbeschreibung (siehe 6.3.3.3) nicht aus Cuttings mit weitgehend erhaltener Struktur besteht, sondern häufig nur noch aus einzelnen Mineralkörnern besteht oder gänzlich zu Bohrmehl zermahlen wurde kann die Repräsentativität der Proben für das betrachtete Aquifergestein beeinträchtigt sein, da der ursprüngliche Zustand des Gesteins im Aquifer bereits verändert wurde.

6.3.4 AP4.4: Bestimmung eines Ostwald-Verteilungskoeffizienten für die beobachteten p/T-Bedingungen

6.3.4.1 Festlegung des Untersuchungsziels

Ziel der Arbeiten ist es, durch die kontinuierliche Messung des Thermalwasserbestandteiles „Radon“ Hinweise für einen wirtschaftlich optimierten Anlagenbetrieb und die Reservoir-Bewirtschaftung zu erlangen und das Systemverständnis entscheidend weiter zu entwickeln. Ein Messsystem zur kontinuierlichen Messung von Radon im Thermalwasser soll in Rahmen des Vorhabens entwickelt werden.

Die Verwendung eines Edelgases als natürlicher Tracer setzt ein umfassendes Wissen zur Löslichkeit unter den jeweiligen „Einsatzbedingungen“ voraus. Die Löslichkeit eines Edelgases wie Radon in wässrigen Lösungen (und damit der Verteilungs-Koeffizient des Radons zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase) zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit sowie eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Salinität der flüssigen Phase – bekannt auch als Aussalzeffekt. Für geothermale Tiefenwässer ist dabei der Einfluss der Gesamtmineralisation von herausragender Bedeutung. Gleichzeitig weisen die Edelgase aufgrund des im Reservoir herrschenden Druckes und des begrenzten Volumens eines freien Gasraumes eine erhöhte Löslichkeit auf. Radon wird im Fluid aufgrund dessen nicht das Lösungsgleichgewicht mit einer Gasphase erreichen, bei Aufstieg und Druckentlastung jedoch wie andere Gase auch lebhaft „entgasen“. Für Betrachtungen einer Gesamtbilanz des transportierten Radons ist daher ein Monitoring sowohl der Gasphase als auch der Thermalwasserphase vorgesehen. Obwohl eine Fülle von Informationen über die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Radon in Wasser verfügbar ist, wird nur über wenige Daten bezüglich der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Salinität berichtet.

6.3.4.2 Festlegung der Zielgrößen und Faktoren

Ziel des Versuchs ist die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Radon zwischen hochsalinaren Lösungen und Luft in Abhängigkeit von der Temperatur (bei Normaldruck).

- Die Salinität der wässrigen Lösungen (NaCl) soll dabei der Zusammensetzung der geothermalen Tiefenwässer in Deutschland entsprechen (50 – 300 g/l).
- Die Versuchsreihen sollen einen Temperaturbereich von 20 – 50 °C abdecken (bei technologischer Verfügbarkeit bis 90 °C)

6.3.4.3 Versuchsdurchführung

6.3.4.4 Erzeugung eines Volumenstroms mit definierter Radon-Aktivitätskonzentration

Eine Versuchsanordnung zur Erzeugung eines Luftstroms mit definierter Radon-Aktivitätskonzentration wurde mittels radondichter Membranpumpe, einer Radon-Quelle mit bekanntem Aktivitätsinventar unterhalb der Freigrenze, elektronischen Durchflussmess- und Steuergeräten am Eingang und Ausgang der Messeinrichtung, sowie mit einem Radon-Monitor der Firma Sarad (RTM1688-2) als Kontrollmessgerät zur Ermittlung der Radon-Aktivitätskonzentration im Labor der GRS Braunschweig aufgebaut (Abb. 6.72).



(1)



(2)



(3)



(4)

Abb. 6.72 Erzeugung eines Luftstroms mit definierter Radon-Aktivitätskonzentration (1) Radon-Quelle, (2) Volumenstromsteuerung, (3) Radon-Monitor, (4) resultierende Radon-Aktivitätskonzentration des Luftstroms

Mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung konnten konstante Volumenströme mit einer genau bekannten Aktivitätskonzentration von ca. 10.000 Bq/m³ erzielt werden.

6.3.4.5 Herstellung von Proben mit definierter Salinität

Für die Messungen des Radon-Verteilungsgleichgewichts wurden wässrige Lösungen mit definierten Salinitäten vorbereitet. Die NaCl-Einwaagen jeweils in 1-l-Maßkolben von 50 g, 150 g und 200 g erzeugten nach Auffüllen mit deionisiertem Wasser saline Lösungen von 0,856 Mol/l (Salinität: 48,41 g Salz/kg Lösung), 2,567 Mol/l (Salinität: 136,61 g Salz/kg Lösung) und 4,278 Mol/l (Salinität: 215,56 g Salz/kg Lösung).

6.3.4.6 Durchführung der Messungen

Jeweils 300 ml der wie im Abschnitt 6.3.4.5 beschrieben hergestellten Lösungen unterschiedlicher Salinität wurden in einen Rundkolben mit Gaswaschflaschenaufsatz und unterem Auslassventil überführt. Über den Gaswaschflaschenaufsatz mit Fritte wurde der Kolben in den radonhaltigen Luftstrom eingebunden. Anschließend erfolgte eine minimal 30-minütige Thermostatierung bei 25 °C, 35 °C sowie 45 °C. Während dieser Zeit

wurde mit dem Radon-Monitor die Radon-Gleichgewichtseinstellung zwischen der Gas- und Flüssigphase überwacht (Abb. 6.73).



Abb. 6.73 Die thermostatierte Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und wässriger salinärer Phase im Luftstrom mit einer definierten Radon-Aktivitätskonzentration

Anschließend wurden aus dem Rundkolben ca. 45 ml der radongesättigten salinaren Lösung in eine evakuierte, graduierte Gaswaschflasche überführt. Das genaue Volumen wurde notiert. Durch De-Emanation in eine evakuierte Lucas-Zelle (0,244 l) erfolgt dann anschließend die Überführung der in der flüssigen Probenphase vorhandenen Radon-Aktivität. Nach minimal 4 Stunden Wartezeit zur Gleichgewichtseinstellung des Radons mit seinen Folgeprodukten wurde die Radon-Aktivität mit einem „Radon-Scout PMT“ der Firma Sarad gemessen. Es erfolgte eine rechnerische Korrektur der Ergebnisse der gemessenen Radon-Aktivität auf den Zeitpunkt der Probenahme unter Berücksichtigung des Radon-Transferfaktors. Das Ergebnis liefert die Radon-Aktivitätskonzentration der wässrigen salinaren Phase bei einer definierten Temperatur. Aus der bekannten Aktivitätskonzentration der gasförmigen Phase und der gemessenen Radon-Aktivitätskonzentration der wässrigen salinaren Phase lässt sich nunmehr das Verteilungsgleichgewichts von Radon in Abhängigkeit von der Temperatur und Salinität berechnen.

6.3.4.7 Ergebnisse

Die Auswertung der Messungen bei 25 °C, 35 °C und 45 °C mit jeweils 48,41 g Salz/kg Lösung, 136,61 g Salz/kg Lösung sowie 215,56 g Salz/kg Lösung zeigt deutlich die erwarteten Abhängigkeiten des Verteilungsgleichgewichts von Radon zwischen Luft und

einer wässrigen salinaren Lösung (Abb. 6.74 und Abb. 6.75) mit einem Fehler von durchschnittlich 15 % des Messwertes.

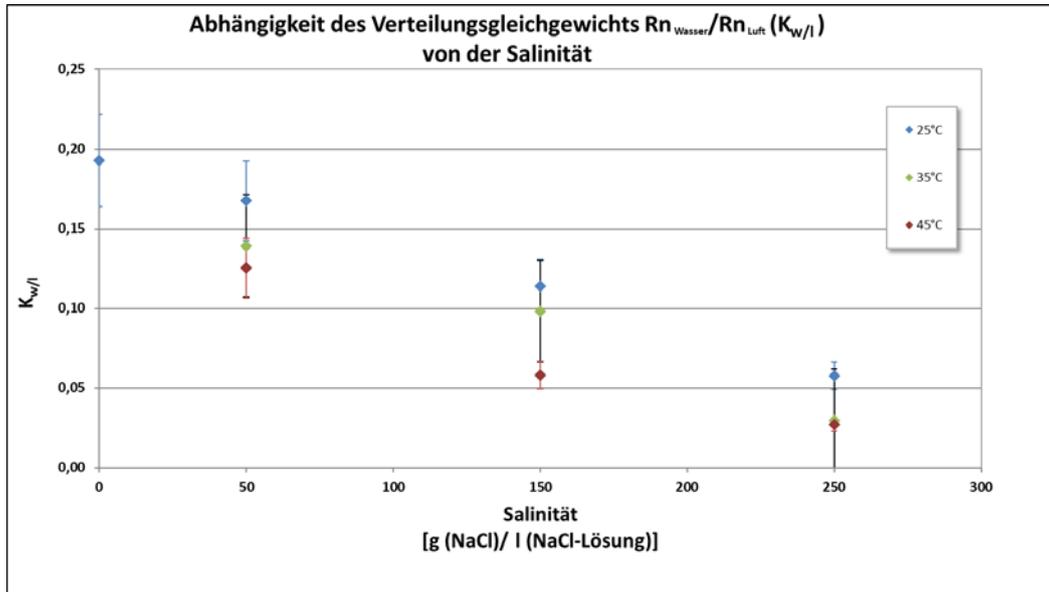


Abb. 6.74 Verteilungsgleichgewichts von Radon zwischen Luft und wässrigen salinaren Lösungen in Abhängigkeit von der Salinität

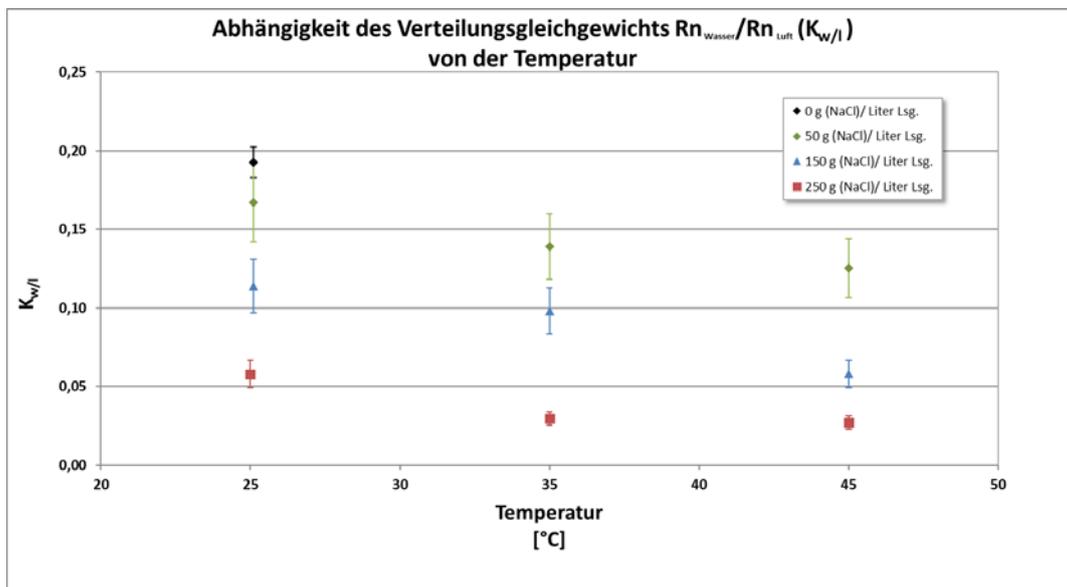


Abb. 6.75 Verteilungsgleichgewichts von Radon zwischen Luft und wässrigen salinaren Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Verteilungsgleichgewicht von Radon zwischen einer wässrigen salinaren Phase und Luft verschiebt sich mit steigender Salinität und Temperatur zugunsten der gasförmigen Phase.

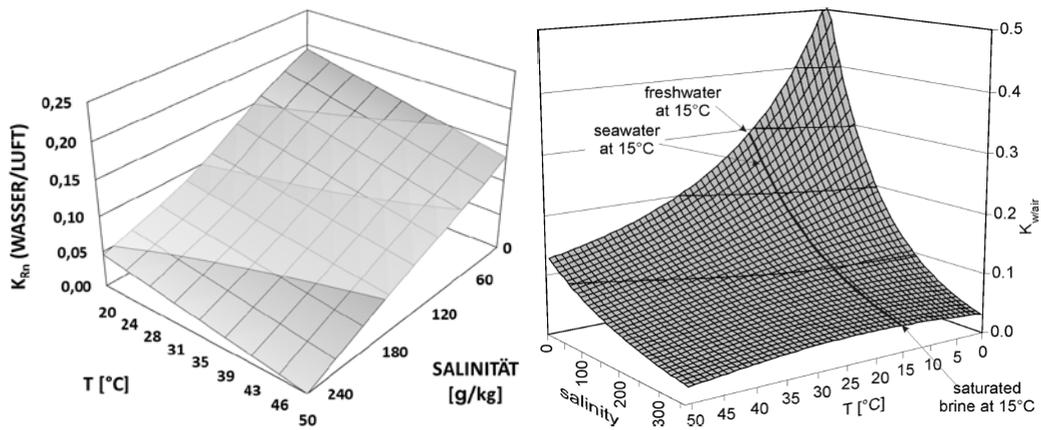


Abb. 6.76 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten: links die Messergebnisse der im Vorhaben bestimmten Radon-Verteilungskoeffizienten, rechts die Ergebnisse von Schuber et al. /SCH 12a/

Numerisch ordnen sich die gemessenen Werte in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ein.

6.4 AP5: Inbetriebsetzung der Monitoringstationen an ausgewählten Standorten

Die Radonmessstation konnte am 22.11.2016 in der Geothermieanlage Bruchsal installiert und in Betrieb gesetzt werden. Die durch die GRS gGmbH verfolgte und realisierte Konzeption der Stationen sicherte einen minimalen Installationsaufwand.



Abb. 6.77 Montage der Messstation auf dem Trägergestell und Anschluss der Anlage an die Gasbrücke

Mit einer Verfügbarkeit von 80 % stand das Radon-Messsystem am Standort Bruchsal für etwa 190 Tage zur Verfügung. In diesem Zeitraum war es möglich, über 1.343 h bei gleichzeitiger Förderung von Thermalwasser simultan die Radon-222-Aktivitätskonzentration nebst weiterer Parameter (wie Rohraußentemperatur) aufzuzeichnen. Die längste zusammenhängende Periode der Aufzeichnung betrug dabei 25 Tage. Ausfallzeiten kamen sowohl durch geplante und ungeplante Stillstände der Geothermieanlage wie auch durch Fehlfunktionen des Messsystems zustande.

Letztere wurden gemäß der Zielsetzung als Erfahrungen des Einsatzes gesammelt, ausgewertet und Gegenmaßnahmen oder Modifikationen für den Betrieb der Messstation abgeleitet und zum Teil unmittelbar implementiert.

6.4.1.1 Ansprechverhalten der Messsysteme

Die Messreihen der beiden Radon-Messsysteme für den Betrachtungszeitraum wurden verglichen.

Beide Radon-Messsysteme reagieren rasch auf Änderungen des Betriebszustandes. Entsprechend der Halbwertszeiten der Radon-Folgeprodukte und des jeweiligen Messprinzips stellt sich ein 100 % radioaktives Gleichgewicht bei beiden Messsystemen mit charakteristischer Verzögerung ein: Während die Bestimmung von Radon mittel Alpha-spektroskopie über den Nachweis des Po-218 erfolgt und damit binnen 10 min ein Gleichgewicht zum Radon in der Messkammer aufgebaut ist, wird in der Lucas-Zelle auch Po-214 detektiert. Rasche Wechsel (Anstieg / Abfall) der Aktivitätskonzentration) werden daher mit der Lucas-Zelle mit größerem Nachlauf erfasst. Sowohl die Abfahr- wie auch die Anfahrvorgänge der Anlage werden mit einer Zeitauflösung von 1 h erfasst, was der gewählten Integrationszeit entspricht. Berücksichtigt man die erforderlichen Messimpulse, die zum Erreichen eines zählstatistischen Fehlers von 5 % oder besser erforderlich sind (400 Impulse) sollten auch Integrationsintervalle von 5 – 10 min möglich sein. Auch Integrationsintervalle von 1 min sind möglich, werden aufgrund der Charakteristik der Teilzerfallsreihe jedoch nicht das radioaktive Gleichgewicht abbilden können. Für das Signalisieren von rapiden Änderungen der Radon-Konzentration sind sie jedoch gleichfalls geeignet.

Kurze Integrationsintervalle führen stets zu sehr großen Datenmengen. Grundsätzlich stellen diese das aufgebaute Messsystem nicht vor unlösbare Herausforderungen, führen aber zu beträchtlichen Zeitaufwendungen für die Datenübertragungen wie auch nachgeschaltete Analysen.

6.4.1.2 Diskrepanzen der Messsysteme

Die beiden Radon-Messsysteme zeigen deutliche Unterschiede in der bestimmten Aktivitätskonzentration. Beide Messgeräte wurden am Bundesamt für Strahlenschutz kalibriert und zeigten dabei keine Auffälligkeiten.

Eine erweiterte GRS-internen Systemkalibrierung bestätigte die Diskrepanz für einen Konzentrationsbereich zwischen ca. 8 kBq/m³ und etwa 70 kBq/m³. Für die Systemkalibrierung wurde das Gesamtmesssystem inklusiver aller Medienführungen, Peltier-trockner und Anschlüsse mit einer bekannten Aktivitätskonzentration gespeist (Abb. 6.78 und Abb. 6.79).

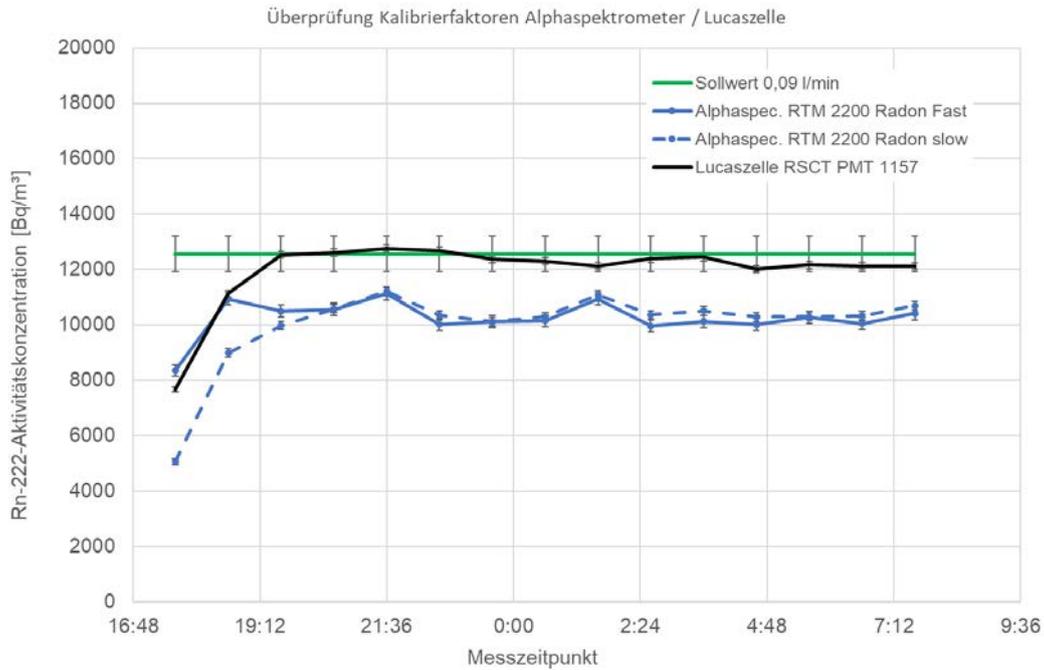


Abb. 6.78 Messreihe des Gesamtsystems mit Förderung des Messgases innerhalb der ersten 10 min des Integrationszyklus (gepulster Betrieb)

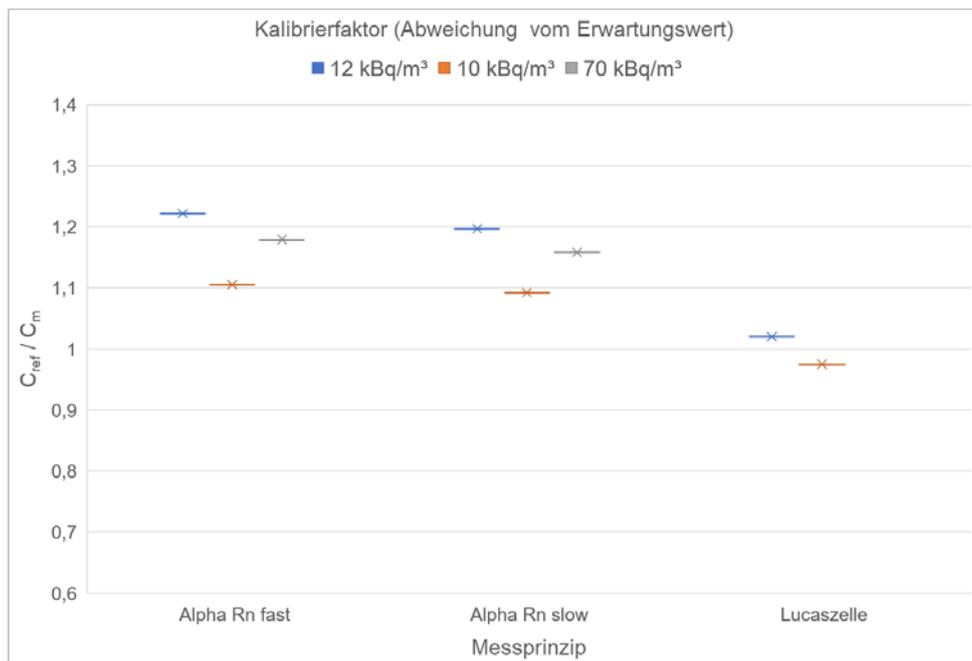


Abb. 6.79 Kalibrierfaktoren des Gesamtsystems (gepulster Volumenstrom)

Die alphaspektroskopischen Verfahren (Radon fast über Po-218, Radon slow über Po-218 + Po-214) zeigen deutlich geringere Aktivitätskonzentration als mittels Lucaszelle bestimmt.

Eine Reduzierung aller Schlauchverbindungen und Fittings im Messsystem zeigte keine Verbesserung des Kalibrierfaktors.

Für den Betrieb der Radonmessstation wurde ein Steuerungszyklus implementiert, der 60 Minuten Integrationsintervall beinhaltet. In den ersten 10 Minuten des Intervalls erfolgt ein Transfer der Messvolumens mit einem Volumenstrom von 0,3 l/min (In Summe 3 l), mit dem das interne Volumen der vorgeschalteten Lucas-Zelle (0,244 ml) sowie das Volumen der Alpha-Messkammern (4 x 60 ml) ausgetauscht werden. Im Anschluss stoppt die Pumpe und die Registrierung der Mesimpulse wird über weitere 50 min fortgesetzt. Dieses Probenahmeregime weicht von den Bedingungen der Kalibrierung ab. In der Kalibrierung werden die empfindlichen Volumina (Lucas-Zelle, Alphamesskammern) kontinuierlich mit Gas durchströmt (0,3 l/min). Das Gesamtsystem wurde daher unter Verwendung des Kalibrierstandards der Radon-Durchflussquelle ebenfalls bei diesen Kalibrierbedingungen überprüft (Abb. 6.80).

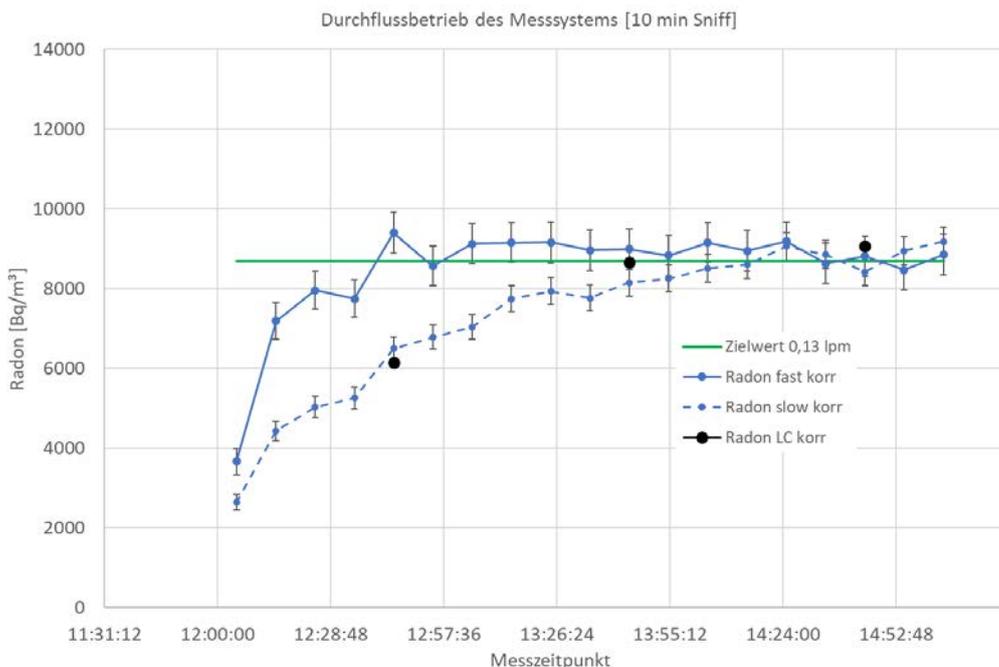


Abb. 6.80 Messreihe des Gesamtsystems bei kontinuierlicher Förderung des Messgases

Es zeigte sich, dass alle drei Messprinzipien den Zielwert der eingestellten Radon-Aktivitätskonzentration nachweisen. Für die Lucas-Zelle sowie den Messmodus Radon Slow ist zunächst das Einstellen des radioaktiven Gleichgewichtes zu beachten. Nach drei Stunden zeigen alle Geräte den Zielwert.

Mögliche Ursachen der beobachteten Diskrepanzen sind nicht zu quantifizierende Verluste von Radon aus dem alphaspektroskopischen Messsystem während es nicht mit Messgas durchströmt wird. Insbesondere bei hohen Aktivitätskonzentrationen, wie im Thermalwassergas nachgewiesen, herrscht ein beträchtliches Konzentrationsgefälle welches eine Diffusion von Radon aus der Messkammer durch das Material der Leiterplatte (Faserverbundkunststoff) wie auch durch Dichtungen und Schlauchverbindungen innerhalb des Gerätes forciert.

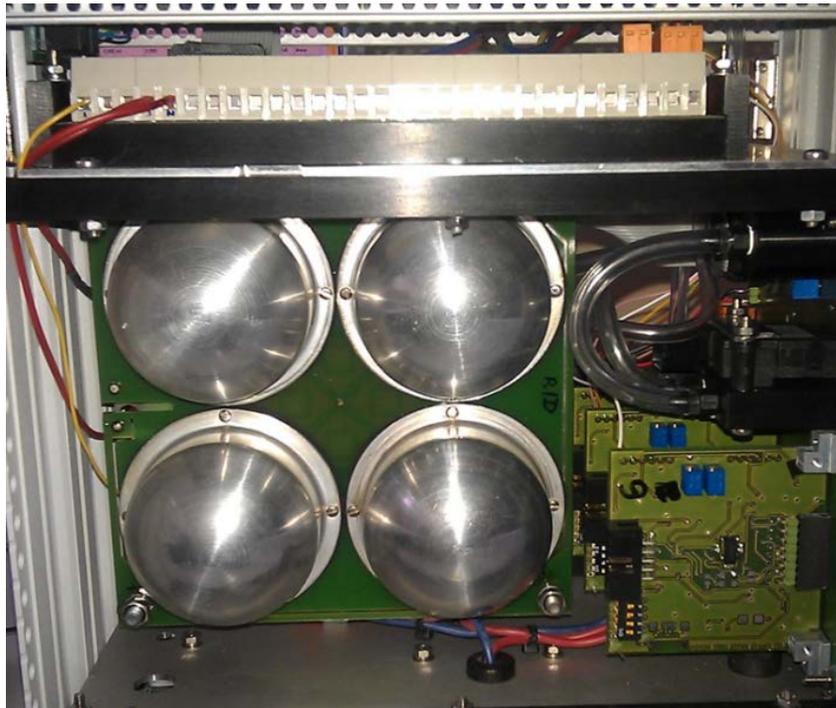


Abb. 6.81 Innenansicht alpha-spektroskopisches System (4 x 60 ml HV-Kammern mit 4 x 200 mm² ionen-implantierten Siliziumdetektoren)

Hinweis: Im Standard-Kalibriervorgang beim Bundesamt für Strahlenschutz werden derartige Diskrepanzen nicht auffallen da die Geräte in geschlossenen Behältern in einer Radonatmosphäre exponiert werden. Daher existiert kein Konzentrationsgefälle zwischen dem Inneren der Messkammer und der Außenatmosphäre. Folglich besteht kein Diffusionsgradient der den Verlust von Radon verursacht.

6.4.1.3 Totzeiteffekte

Für das szintillometrische Messprinzip erfolgt die Impulsverwertung über zwei verschiedene Verfahren.

Innerhalb des Grundgerätes RadonScout PMT werden die Zählimpulse des Photomultipliers um Spontanemissionen der Kathode (etwa 2,4 Impulse / min bei 20 °C) korrigiert und mittels des Kalibrierfaktor (23 Imp / min / kBq/m³) die registrierte Impulsrate in eine Radon-Aktivitätskonzentration umgerechnet.

Das Bruttosignal des Photomultipliers wird über eine BNC-Anschluss an einen Counter 1 Eingang der Messplattform DACM übergeben und als Impulssumme im gewählten Integrationsintervall aufgezeichnet. Nachfolgend könne diese Rohdaten um die Spontanemissionen korrigiert und gleichfalls mit dem Kalibrierfaktor in eine Radon-Aktivitätskonzentration umgerechnet werden.

Im Verlauf des Einsatzes wurde beobachtet, dass die aus dem BNC-Signal errechneten Radonaktivitätskonzentrationen bei hohen Impulsraten geringer als die Resultate des Grundgerätes Radonscout PMT blieben. Als Ursache wurde ein am Impulseingang des DACM verwendeter MONOFLOP identifiziert, der geeignet ist, rasch einlaufenden Zählimpulse zu verarbeiten. Dieser hat eine Latenzzeit von 100 µs. Daraus ergibt sich eine maximal zu verarbeitende Impulsrate von 10 s⁻¹, die für die meisten und zunächst vorgesehenen Impulsgeber (wie Anemometer) ausreichend ist. Die Bruttoimpulsrate des szintillometrischen Messsystems mit Lucas-Zelle und PMT erreicht mit einem Kalibrierfaktor von 21,8 imp min⁻¹/ kBq m⁻³ bereits bei Aktivitätskonzentrationen von etwa 27,5 kBq/m³ damit eine Impulsrate, die vom MONOFLOP nicht mehr zuverlässig verarbeitet werden kann. Damit können rasch aufeinander folgende Impulse nicht getrennt werden und es ergeben sich Totzeiteffekte. Die Totzeiteffekte treten bei hohen Aktivitätskonzentrationen auf und führen zu einer Unterschätzung der Radon-Aktivitätskonzentration („Radon LC über BNC“ im Vergleich zu „Radon LC über PMT“).

Auffällig im Beobachtungszeitraum Frühjahr 2017 sind diurnalen Schwankungen mehrere Messparameter, die nicht mit einer Änderung des Volumenstromes zu korrelieren sind. (Der Betriebsparameter „Thermalwassertemperatur“ schwankt mit einer Amplitude von ca. 1 °C)

Sowohl das Messsignal des szintillometrischen Systems (Lucas-Zelle) als auch des alphaspektroskopischen Systems zeigt einen deutlichen Tagesgang.

Die internen Sensoren des Messsystems für Temperatur und relative Feuchte ermöglichen die Berechnung der absoluten Feuchte des beprobten Messgases nach Eintritt in den Messschrank. Erwartungsgemäß zeigt diese Messgröße einen charakteristischen

Tagesgang. Während für das alphaspektroskopische Messsystem der Einfluss von Luftfeuchte (als absolute Feuchte in g/m^3) bekannt ist, gilt der szintillometrische Nachweis als unempfindlich hinsichtlich von Schwankungen der Absolutfeuchte.

Ein Funktionsverlust, zumindest aber ein nicht ausreichender Einsatzbereich des Peltierkühlerelements, welches eine Vortrocknung des Messgases herbeiführen sollte, ist in Zusammenhang mit diesen Werten der Absolutfeuchte nicht ganz auszuschließen.

Eine Interpretation dieser Tagesgänge ist äußerst schwierig. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Fahrweise der Anlage, aber auch Sonneneinstrahlung die Temperaturschwankungen am Sensor KA_0040NCA10CT210XQ01 im Bereich der Produktionsbohrung GB2 verursachen.

Durch verschiedene Prozesse der Kompaktion und Dilatation beeinflussen Erdgezeiten den Transport von Fluiden im Gestein wie auch die Freisetzung und den Transport von Gasen /NAU 99/. Die Gesteinsdeformation im Sinne einer Kompaktion im Gezeitenmaximum führt zu einer Öffnung von Fluid- und Gaswegsamkeiten. Mittels entsprechender Programme ist es möglich, die Erdgezeiten für eine bestimmte Teufe eines Standortes zu modellieren. Dies war leider im Vorhaben nicht möglich, erscheint aber trotz des begrenzten Umfangs der Aufzeichnungen sinnvoll.

Für eine detaillierte Untersuchung der Tagesgänge wird empfohlen, weitere zusammenhängende Messreihen zu erheben.

Stillstände der Anlage (geplant oder ungeplant) haben es ermöglicht, im Vorhabensverlauf verschiedenste Betriebsphasen zu dokumentieren. Neben dem abrupten Ausbleiben der Thermalwasserförderung und kontrollierten Abfahren der Pumpenleistung konnten mehrfach Vorgänge des Wiederanfahrens messtechnisch erfasst werden.

Durch den Zwei-Phasenfluss des Thermalwassers mit einer turbulenten Entgasung tritt im Wasser gelöstes Radon rasch in die Gasphase über. Gleichwohl ist eine Interpretation der Messreihen außerordentlich schwierig, da eine Bilanzierung sowohl die zeitlichen wie auch volumenmäßigen Variabilitäten des Gleichgewichtes Gas / Wasser berücksichtigen muss. Zu diesen sind bislang keine kontinuierlichen Aufzeichnungen möglich. Im Focus der Arbeiten des AP 5 standen daher die Feldmessungen selbst, d.h. es wurden empirisch Informationen zur Varianz der Aktivitätskonzentration des Edelgases Radon im Thermalwasser beziehungsweise der Gasphase erhoben. Diese können

mit Signalen des Betriebs-Monitorings direkt in einem einheitlichen Zeitregime dargestellt werden.

Weitere Beobachtungen:

(1) Kondensationsproblematik

Im Beobachtungszeitraum zeigen beide Messsysteme in Form von diurnalen Schwankungen eine Wechselfolge von Minimum und Maximum-Werten. Es ist anzunehmen, dass im Bereich der Gasentnahmestelle (wahrscheinlich im Teflonschlauch) Kondensattröpfchen ausgefroren sind und die Zufuhr von Messgas zur Gasglocke unterbrochen haben. In der Folge wurde durch das Messsystem Atmosphärenluft mit typischerweise wenigen Bq/m³ angesaugt. Mit steigender Außentemperatur und Sonneneinstrahlung wurde die Barriere aufgetaut und erneut Thermalwassergas beprobt.

Für einen Einsatz bei sehr niedrigen Außentemperaturen und in exponierter Lage ist eine Beheizung der Probennahmezuleitung empfehlenswert.

Für eine korrekte Interpretation der Messreihen ist eine ausführliche Protokollierung aller in der Anlage durchgeführten Arbeiten (wie Abschiebern von Leitungen) zwingend erforderlich.

(2) Datenkommunikation

Die Kommunikation mit dem Messsystem über die aufgebaute Mobilfunkstrecke funktionierte zuverlässig. Mehrfach wurde Gebrauch von der Möglichkeit gemacht, die Konfiguration von Messzyklen ohne Anwesenheit in Bruchsal zu ändern. Die Übertragung von Messdaten funktionierte in der Regel einwandfrei, wenngleich die Geschwindigkeit der Übertragung und das große Datenvolumen die erforderliche Zeit für die Übertragung im Verlauf des Vorhabens deutlich ansteigen ließen.

Ein Nicht-Erreichbarkeit des Systems des Systems lag vor, wenn ein angeschlossenes Messgerät nicht mit dem Instrument-Server kommunizierte.

(3) Energiemanagement der Station

Die primäre Stromzufuhr der Station beruht auf einer 240 V-Leitung, die innerhalb des Messschrankes die Versorgung einzelner Verbraucher über Akku-Ladenetzeile oder Netzteile ermöglicht. Die beiden Messsysteme (Lucas-Zelle und Alphaspektrometer) besitzen eigene Puffer-Akkumulatoren. Im Falle eines Stromausfalles ist das Gesamtsystem nicht erreichbar, da der Messrechner wie auch das Mobilfunkmodem nicht arbeiten. Für diesen Fall setzten die beiden Messgeräte aber die Probennahme wie auch Analyse des Gasstromes zunächst fort, wobei allerdings keine Trocknung des Gases im Peltiertrockner erfolgen kann.

In den Messgeräten sind NiMH Akkus mit einer Nennspannung von 12 V und einer Kapazität von 7,6 Ah verbaut. Der Stromverbrauch während der Messung ist von der Gerätekonfiguration und den im Messzyklus genutzten Komponenten/Sensoren abhängig, kann jedoch durch entsprechende Auswahl der tatsächlich benötigten Komponenten/Sensoren beeinflusst werden, um die Akku-Betriebszeit zu maximieren. Das Aufladen des Akkus erfolgt durch das Stecker-Netzteil. Die integrierte Ladeschaltung sollte eine schnelle Ladung des Akkus ermöglichen. Der Akku sollte stets bei Temperaturen zwischen 10 °C und 30 °C geladen werden. Bei Umgebungstemperaturen über 40 °C wird der Ladevorgang zum Schutz des Akkus automatisch unterbrochen.

Die Laderegung sorgt für zyklisches Laden zur Optimierung der Akku-Lebensdauer. Während des Ladeprozesses wird Wärme freigesetzt, die zu einer Erwärmung des gesamten Gerätes führt. Der integrierte Temperatursensor zeigt dann deutlich erhöhte Werte.

In Folge niedriger Außentemperaturen im Einsatz Winter 2016/2017 kam es zu kurzfristige Ausfällen des Systems, die auf Fehler im Energiemanagement (Ladezyklen der NiMH Akkus bei niedrigen Temperaturen und gleichzeitiger hoher Stromaufnahme der Geräte) zurückzuführen waren. Dies konnte durch einen Remote-Neustart von Berlin aus behoben werden. Eine mechanische Zeitschaltuhr wurde zusätzlich vorgesehen um in definierten Zeitschritten die internen Akkus kontrolliert zu laden und zu entladen.

(4) Peltiertrocknung

Der Einsatz des Peltiertrockners sichert ein Einhalten des Taupunktes und verhindert die Kondensation von Wasser in den nachgeschalteten Geräten. Der Einsatzbereich des Trockners endet jedoch bei 8 °C. Im Verlauf des Einsatzes konnte jedoch keine Konden-

sation im Messsystem (wohl aber im Bereich der freiliegende Gaszuführung vor der Kühlwendel) festgestellt werden. Durch das Vorschalten der Kühlspirale wird insbesondere bei niedrigen Außentemperaturen bereits eine Vortrocknung des Gases erzielt.

(5) Heizung des Schrankes

Aufgrund der räumlichen Enge im Schaltschrank konnte die Heizung nicht optimal positioniert werden. Die erwartete Ventilation des Innenraumes durch Konvektion fand nicht in erwünschte Maße statt, während aber gleichzeitig das interne Thermostat des Heizelementes durch Wärmestau das Erreichen einer Zieltemperatur feststellte und die Heizleistung gedrosselt wurde. Gleichzeitig ist aufgrund der exponierten Aufstellung des Schrankes in Verbindung mit der einschaligen Bauweise des Gehäuses die thermische Wärmeabfuhr hoch. Bei tiefen Außentemperaturen unter -8 °C konnte die Temperatur trotz Heizelemente und Wärmeabgabe aller Verbraucher im Schrank nicht mehr oberhalb des Gefrierpunktes gehalten werden. Die Messeinrichtungen haben kontinuierlich aufgezeichnet. Auch die Plausibilität der Messdaten konnte bestätigt werden.

(6) Grab Sampling

Der Betrieb der Station wurde von Probennahmen (Grab-Sampling) zu frei festlegbaren Zeitpunkten flankiert. Die Bestimmung der Radon-Aktivitätskonzentration aus solchen Einzelproben war für eine Überprüfung der Funktionalität und Kalibrierung des Systems erforderlich. Die Methodik der Bestimmung von Radon in Einzelproben wird in Kapitel 6.3.1.1 näher erläutert. Eine Bilanzierung ist aufgrund fehlender Informationen zu den volumetrischen Anteilen von Gas und Wasser in der Thermalwasserleitung nicht möglich. Mit einigen 10er Bq/l liegt die Radon-Aktivitätskonzentration in einem für Thermalwässer durchaus üblichem Konzentrationsbereich /WIS 01/, /GEL 03a/.

Die Entnahme von Einzelproben der Gasphase erfolgte an der obersten Position (12 Uhr-Position) der eingerichteten Probenahmestellen. Da unvermeidlich gewisse Anteil von Thermalwasser mit dem Gasstrom mitgerissen werden, wurde seitens des Verbundpartners EnBW eine Gasprobennahmeeinrichtung konstruiert und zur Verfügung gestellt (Abb. 6.82). Diese beinhaltet eine Wasserfalle, die zunächst evakuiert wird. Beim Anschluss an der Probenahmestelle wird über ein Feindrehventil kontrolliert das Gas/ Wassergemisch in die Druckflasche geführt. Das enthaltene Thermalwasser setzt sich in der Flasche ab. Das expandierende Gas füllt zunehmend den alukaschierten Gassack, aus welchem dann diskrete Einzelproben gezogen werden können.



Abb. 6.82 Vorrichtung zur Beprobung der Thermalwassergasphase

Zwischen der Probennahme mit Gassack und dem Transfer in die Lucaszelle zur weiteren Bestimmung der Rn-222-Aktivitätskonzentration wird ein Zeitraum von 10 min eingehalten, in welchem möglicherweise im Gas gleichfalls enthaltendes Rn-220 (Thoron, $t_{1/2}$ 55,6 s) zerfällt und somit sicher nicht zum Messsignal beiträgt.

Die Anlage Soultz-sous-Forest wurde im Vorhabenszeitraum umfangreich modifiziert und stand entgegen der Planungen nicht für eine Installation des Radon-Messsystems zur Verfügung. Die Arbeitsplanung sah daher die Instrumentierung der Anlage Bruchsal mit dem besonderen Merkmal „Gasbrücke“ vor. Nach erfolgreichem Betrieb des Radonmesssystems kam es am 22.05.2017 zu einem nicht geplanten Stillstand der Anlage, der einen weiteren Betrieb des Systems leider nicht ermöglichte.

6.5 AP6: Eignung und Einsatzmöglichkeiten von Gamma-Ray Imaging Systemen bzw. In-Situ-Gamma-Spektrometrie in der NORM-Industrie

Eine Geothermieanlage ist ein System mit geschlossenen Kreisläufen. Radioaktive Kontaminationen werden durch inwandige Ablagerungen an druckführenden Rohren und anderen Anlagenteilen gebildet. Eine Probennahme ist nur an ausgewählten und extra dafür vorgesehenen Punkten möglich. Folglich sind zur umfassenden radiologischen Charakterisierung einer Geothermieanlage vorwiegend zerstörungsfreie Analysemethoden einzusetzen. Der Einsatz von Gamma-Kameras könnte sich zu einer innovativen Ergänzung der bisherigen etablierten Methoden der radiologischen Anlagen-Charakterisierung entwickeln. Im Folgenden wird anhand der physikalischen Grundlagen, der technischen Geräteparameter und der Erfahrungen des Einsatzes von Gamma-Kameras in der NORM-Industrie eine Bewertung dieser neuen Technologie durchgeführt.

Die radiologische Charakterisierung einer Geothermieanlage hat das Ziel, die Gefährdungen des Personals durch die im Prozessverlauf stattfindende innenwandige, in der Anlage nicht gleichverteilte Kontaminationen von Anlagenkomponenten mit natürlichen, primordialen Radionukliden beim Betrieb der Anlage zu quantifizieren und zu bewerten. Gleichzeitig können dem Betreiber der Anlage durch Kenntnis des Anlagenzustands wertvolle Informationen hinsichtlich der Optimierung der technischen Leistungsfähigkeit, die durch Ablagerungen in den Anlagenteilen beeinflusst wird, gegeben werden.

Ein praxiserprobtes zerstörungsfreies Messverfahren bei der radiologischen Charakterisierung von Geothermie-Anlagen ist die Vermessung punktuell ausgewählter Anlagenteile mittels handelsüblicher Dosisleistungs-Messgeräten bzw. Gamma-Spektrometern /SCH 12b/. Komplexe Strukturen wie Rohrleitungen oder größere Anlagenbereiche vergrößern jedoch bei dieser Methodik aufgrund der inhomogenen Verteilung der Ablagerungen im System das Risiko, lokale Aktivitätscluster zu übersehen. Eine wertvolle Ergänzung zu den etablierten Methoden der zerstörungsfreien radiologischen Charakterisierung ist die Kombination bildgebender Verfahren mit der überlagernden Visualisierung der Verteilung radioaktiver Stoffe.

Erste Erfahrungen konnten mit dieser Methodik durch Anwendung einer Gamma-Kamera im medizinisch-diagnostischen Bereich durch Hal Anger (Berkeley University, California) gewonnen werden. Ein dem Gamma-Detektor vorgesetzter Lochblenden-Kollimator (pinhole collimator) ermöglicht es, durch richtungsabhängige Detektion der Gammastrahlung eine dem optischen Bild überlagerte Verteilung der Gamma-Aktivität darzustellen.

6.5.1 Stand von Wissenschaft und Technik

Inzwischen sind durch den wissenschaftlich-technischen Fortschritt insbesondere auf dem Gebiet der digitalen Signalverarbeitung und der Detektorentwicklung große Fortschritte erzielt worden. Kommerzielle erhältliche Systeme sind mittlerweile technisch ausgereift, finanziell erschwinglich, portabel und mit intelligenten Softwareoberflächen ausgestattet. Der Einsatz von Gamma-Kameras ist jedoch zurzeit auf den Sektor der künstlichen Radioaktivität (Kerntechnische Anlagen, Nuklearmedizin, nukleare Gefahrenabwehr) beschränkt. Eine Nutzung von Gamma-Kameras zur Erlangung raum aufgelöster Informationen über die Anwesenheit natürlicher Radionuklide wurde bisher in der Literatur nicht erwähnt.

Die Entwicklung von leistungsfähigen Gamma-Imaging Systemen wurde vor allem durch die Notwendigkeit initiiert, bei Stilllegungs-, Dekontaminations- und Wiederverwertungs-Aktivitäten sogenannte Hot-Spots im Bereich kerntechnischer Anlagen zu identifizieren. Erste Versuche durch CEA-Saclay bei Verwendung einer Kombination optischer und strahlungsempfindlicher Filme sowie eines Kollimators erbrachten brauchbare Ergebnisse (Abb. 6.83) /MAH 11/. Nachteilig im Gebrauch wirkte sich vor allem die sehr lange Belichtungszeit und schlechte Handhabbarkeit aus.

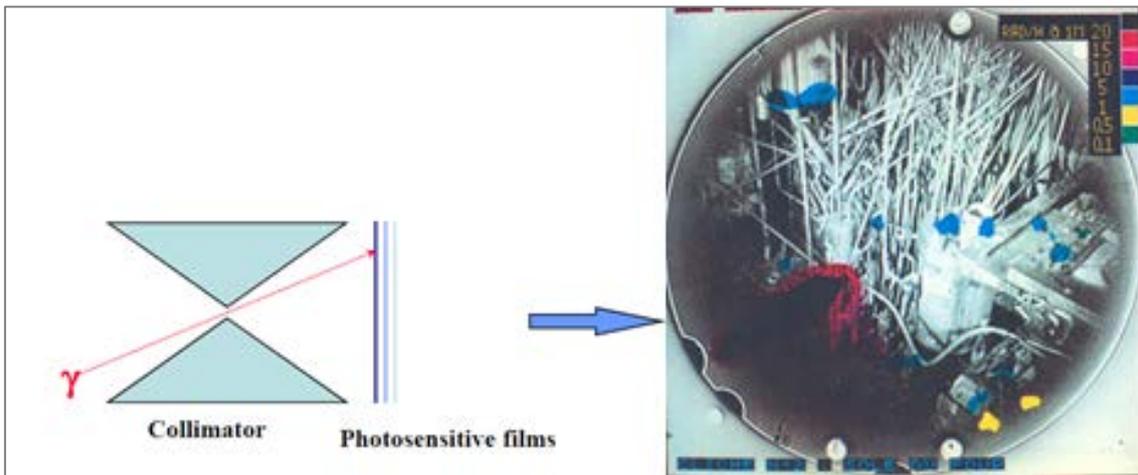


Abb. 6.83 Versuchsanordnung von CEA-Saclay zur Visualisierung von Gamma-Strahlungsfeldern (1980) /MAH 11/

Als Weiterentwicklung wurde 1995 nach der Optimierung des Prototyps „Aladin“ die erste industriell verwendbare Gamma-Kamera „Cartogam“ auf dem kommerziellen Markt durch die Firma „Canberra Eurisys“ angeboten (Abb. 6.84, Abb. 6.85)



Abb. 6.84 Die erste industriell einsetzbare Gamma-Kamera „Cartogam“ (1995) /MAH 11/

Auch hierbei handelt es sich um eine Pinhole-Kamera, bei der jedoch der strahlungsempfindliche Film durch einen Szintillator und eine Bildverstärkerröhre mit nachgeschaltetem Videosystem ersetzt wurde (Abb. 6.85). Die Gamma-Kamera kann in unterschiedlichen Konfigurationen mit verschiedenen Zusatzinstrumenten gekoppelt werden: mit einer Color-Video-Kamera, einem Laser-Pointer zur leichteren Zielerfassung bei der Hot-Spot-Suche, einem Dosisleistungs-Messgerät oder einem Gamma-Spektrometer.

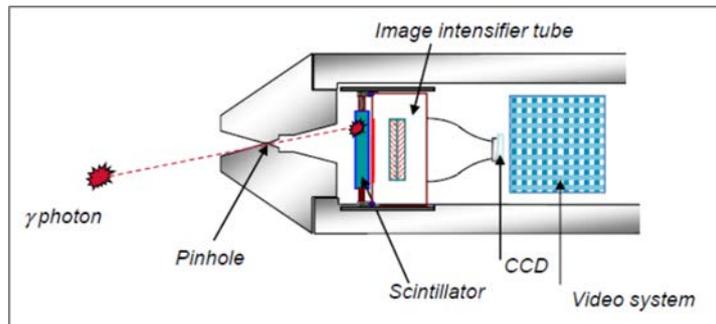


Abb. 6.85 Schnitt durch die Gamma-Kamera „Cartogam“ /MAH 11/

Eine Weiterentwicklung des Pinhole-Prinzips wurde durch die Firma Canberra bei der Gamma-Kamera iPIX angewendet. Eine kodierte Maske (Coded Masks, Coded aperture) ist im Prinzip ein „Mehrlöcher-Kollimator“. MURA Masken (Modified Uniformly Redundant Array) besitzen einen Lochanteil von 50 %. Die Anzahl der Löcher korreliert direkt mit der Winkelauflösung und indirekt mit der Sensitivität. Bei der Bilderzeugung mit kodierten Masken, bei der eine Abschirmungs-Maske vor einer Detektorebene angeordnet ist, wird der Gamma-Schatten der Maske auf den Detektor projiziert. Anschließend wird die Maske um 90° verdreht. Dadurch kann der Hintergrund außerhalb des Gamma-Sichtfelds (Field of View, FOV) eliminiert werden. Die Effizienz gegenüber einer Pinhole-Kamera kann so vergrößert werden (Abb. 6.86). Allerdings geht zum Vergleich mit einer CMOS-Kamera etwa die Hälfte der Gamma-Strahlen in der Maske verloren, wodurch die Effizienz der Gamma-Detektion sinkt. Dies kann jedoch durch eine entsprechende Verlängerung (Verdopplung) der Belichtungszeit ausgeglichen werden.



Abb. 6.86 Das „Maske – Anti-Maske“ Prinzip einer „Coded Mask“-Blende der GAMPIX Kamera von Canberra: Maske = Signal + Hintergrund, Anti-Maske (90°) = Hintergrund /MAH 11/, /CAR 11/

Die Vorteile der Systeme mit kodierten Masken gegenüber Pinhole-Kameras sind:

- Deutliche Signal-Verstärkung (abhängig von der Energie der Gamma-Photonen): 5fach höhere Empfindlichkeit im Vergleich zu einer Pinhole-Kamera
- Bessere Winkelauflösung (Trennung zweier Punktquellen)
- Bessere Signal-Rausch-Verhältnis; Reduktion des Hintergrund-Einflusses

In Abb. 6.87 ist die deutlich verbesserte der Winkelauflösung durch die „Maske-Anti-Maske“-Prozedur bei der Trennung zweier Punktquellen gut erkennbar.

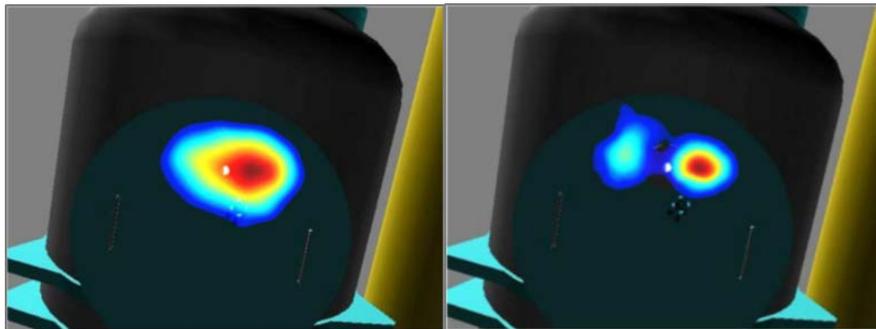


Abb. 6.87 Die Winkelauflösung zweier Punktquellen ohne (links) und mit (rechts) „Maske-Anti-Maske“-Prozedur derselben Gamma-Kamera /MAH 11/

6.5.2 Kommerzielle, aktuell verfügbare Gamma-Kameras

In einer Literaturrecherche wurde der gegenwärtige Stand bei der Entwicklung von Gamma-Kameras und ihren Anwendungsmöglichkeiten erfasst. Präzise Angaben, die zur Bewertung der prinzipiellen Einsatzmöglichkeiten in der NORM-Industrie mit den typischerweise hier vorliegenden Nuklidvektoren und den zu erwartenden Ergebnissen notwendig sind, stehen nicht für alle der in der zusammenfassenden Tab. 6.26 aufgeführten Kameras zur Verfügung. Da das Hauptanwendungsfeld der Gamma-Kameras vorwiegend im Bereich der Kernenergietechnik und der nuklearspezifischen Gefahrenabwehr liegt, sind direkte Angaben oft nur zu den Kameraparametern für die Detektion künstlicher Radionuklide aus dem Kernbrennstoffzyklus verfügbar. Am detailliertesten liegen Informationen zu den Gamma-Kameras der US-Firma H3D sowie zur den Kameras von Canberra vor. Hier gelang es, direkte Kontakte zum Hersteller zu knüpfen. Im Weiteren wird daher anhand der technischen Parameter der H3D Kameras Polaris-H und Apollo sowie der Cartogam- und iPIX-Kamera von Canberra die zu erwartende Eignung des Einsatzes dieser Gamma-Kameras in der NORM-Industrie diskutiert.

6.5.2.1 Gamma-Kamera „Cartogam“

Die erste industriell einsetzbare Gamma-Kamera „Cartogam“ von Canberra aus dem Entwicklungsjahr 1995 wurde bereits im Kapitel Stand von Wissenschaft und Technik erwähnt (Abb. 6.84 und Abb. 6.85). Die technischen Wirkprinzipien dieser Pinhole-Kamera wurden dort beschrieben. Auch diese Kamera wurde für den Einsatz im Kernkraftbereich, Forschungszentren, für die Nuklearbrennstoffproduktion, für den Heimatschutz sowie für den Bereich Dekontamination und Stilllegung kerntechnischer Anlagen entwickelt. Seit 2000 ist die Kamera im kommerziellen Vertrieb und wurde 2014 durch die iPIX/GAMPIX abgelöst (siehe Abschnitt 6.5.2.2).

Die Kamera besitzt eine 2 oder 4mm Dicke CCD Matrix (CsI-Tl). Zur Detektion einer Cs-137 Punktquelle mit 30 $\mu\text{R/h}$ (0,3 $\mu\text{Sv/h}$) am Detektorkopf benötigt die Kamera 30 Minuten. Hervorzuheben ist die massive Wolfram-Abschirmung des Detektors, die der Kamera allerdings zu einem respektablen Gewicht von 15 bis 17 kg verhilft. Diese wirkungsvolle Abschirmung kann aber nützlich in einem diffusen Strahlungsfeld sein, wie es nicht selten in der NORM-Industrie anzutreffen ist.

6.5.2.2 Gamma-Kamera „iPIX/GAMPIX“

Von der französischen CEA wurde das Pilotmodell „GAMPIX“ bzw. die Industrievariante der Kamera „iPIX“ entwickelt. Die Variante „iPIX“ wird durch AREVA CANBERRA vertrieben und ist seit 2014 kommerziell verfügbar /CEA 13/ (Abb. 6.88). Zu den geplanten Haupteinsatzfeldern gehören:

Stilllegungs- und Dekontaminationsaktivitäten,

- der Strahlenschutz in Kernkraftwerken sowie
- Anwendungen auf dem Feld der inneren Sicherheit.

Die Kameras gehören zur zweiten Generation der Gamma-Kameras, die sich durch höhere Empfindlichkeit, geringeres Gewicht und einen geringeren Preis auszeichnen.



Abb. 6.88 Links die Gamma-Kamera GAMPIX (entwickelt durch CEA), rechts die Industrievariante iPIX (Canberra) /CAR 11/, /AMG 14/

Die Grundlage für den Durchbruch in Richtung zweiter Generation wurde mit der Entwicklung eines CMOS-Chips gelegt, der in der Lage ist, Gamma-Strahlung direkt in einem Halbleitersensor in elektrische Impulse umzuwandeln. Dies gelang 1997 am CERN in Zusammenarbeit mit der „Medipix Collaboration“ (Universität Freiburg, Universität Glasgow, Universitäten Neapel und Pisa) mit dem digitalen CMOS-Imaging-Chip „Medipix“. Primäres Ziel war die Partikeldetektion in der Hochenergiephysik. Der in den Gamma-Imaging-Systemen der zweiten Generation verwendete Timepix-Chip wurde direkt aus der Medipix Entwicklung abgeleitet. Er teilt viele der physikalischen Parameter des Medipix Chips, hat aber eine unterschiedliche Funktionalität auf der Ebene der einzelnen Pixel. Der Chip wurde auf Antrag der „EUDET Collaboration“ entwickelt (Abb. 6.89).

Zusammenfassung der Eigenschaften des Timepix-Chips:

- Eine quadratische Pixelgröße von $55\ \mu\text{m}$ Seitenlänge ermöglicht eine gute räumliche Auflösung.
- Bei der direkten Umwandlung von Gamma-Strahlung in einem Halbleitersensor wird die Bildunschärfe minimiert und vermeidet eine zusätzliche Umwandlungsstufe von Gamma-Strahlung in sichtbares Licht.

- Der Chip ist für positive oder negative Ladungseingang konzipiert, um die Wahl des Sensormaterials (Si, GaAs, CdZnTe, ...) nicht einzuschränken. Der Leckstrom des Detektors wird am Eingang pixelweise kompensiert.
- Der Timepix-Chip hat eine einzige Energieschwelle, die pixelweise mit 4 Bit für eine einheitliche Leistung der gesamten Pixelmatrix eingestellt werden kann.
- Die Belichtungszeiten können beliebig gewählt werden. Die Daten werden in einem 13-Bit-Zähler pro Pixel akkumuliert. Im Einzelpartikelzählungs-Modus kann jeder Pixel mit Zählraten von etwa 100 kHz zufällig ankommenden Partikeln registrieren. Das Auslesen wird nach der Exposition durchgeführt, um eine Totzeit zu vermeiden.
- Paralleles und seriellles Auslesen ist möglich.
- Der zweidimensionale Timepix Chip hat eine aktive Fläche von etwa 2 cm². 256 x 256 Bildpunkte bilden die Pixelmatrix.
- Timepix soll an drei Seiten anreihbar sein.

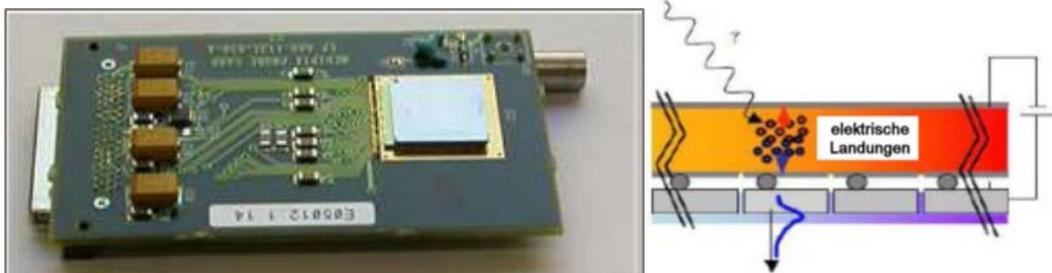


Abb. 6.89 Der Timepix-Chip und eine Skizze des Funktionsprinzips des CMOS-Bausteins /AMG 14/, /CAR 11/

Im Vergleich zur Cartogam-Kamera besitzt GAMPIX/iPIX drei wichtige Verbesserungen:

- Die Empfindlichkeit der GAMPIX/iPIX-Kamera bei niedrigen Energien (unter 100 keV) ist im Vergleich zu Cartogam-Kamera fünf Dekaden höher. GAMPIX/iPIX ist in der Lage, in einer Sekunde eine radioaktive Am-241 Quelle zu erkennen, die eine Dosisleistung von 0,25 $\mu\text{Sv/h}$ in der Nähe der Gamma-Kamera verursacht. Jedoch nimmt die GAMPIX/iPIX-Effizienz bei hoher Energie sowohl wegen des kleinen Detektorvolumens (nur 0,1982 cm³ CdTe gegen 5 cm³ CsI(Tl) für Cartogam) als auch wegen der nicht perfekten Filterung durch die codierten Masken ab. Aus diesem Grund werden 20 Sekunden benötigt, eine Cs-137 Quelle mit 2,5 Sv/h Dosisleistung zu erkennen bzw. 60 Sekunden für eine Co-60 Quelle mit einer Dosis von 3,8 $\mu\text{Sv/h}$.

Durch Anpassung der Eigenschaften der kodierten Masken ist die GAMPIX/iPIX Kamera in der Lage, einen Energiebereich von Am-241 bis Co-60 mit besseren Leistungen als Cartogam auch bei hohen Energien abzudecken.

- Der zweite Punkt ist die durch die Verringerung des Gewichts der GAMPIX/iPIX-Kamera auf 2 kg verbesserte Portabilität (Cartogam wiegt 15 kg). Der Unterschied liegt vor allem an der durch den Szintillationsdetektor erforderlichen Abschirmung der Cartogam-Kamera.
- Schließlich geht es beim dritten Punkt um die Benutzerfreundlichkeit von GAMPIX/iPIX im Vergleich zu Cartogam. GAMPIX/iPIX nutzt beispielsweise nur ein einziges Kabel für das Kamera-Management, die Datenübertragung und die Stromversorgung. Außerdem hat GAMPIX/iPIX ein FOV von 50°. Die Winkelauflösung, die den kleinsten Winkel zwischen zwei Strahlungsquellen bezeichnet, die im decodierten Bild noch getrennt werden können, erreicht für eine Am-241 Quelle bis zu 2° /LEM 14/.

Der Energiebereich der iPIX Kamera von 30 keV bis 1,332 MeV (Co-60) erlaubt es prinzipiell, das γ -Strahlungsfeld der natürlichen Radionuklide bis 1,332 MeV zu visualisieren. Von 10 keV bis ca. 100 keV besitzt der CdTe-Detektor der iPIX Kamera eine ausgezeichnete Effizienz. Das künstliche Radionuklid Am-241 (60 keV) wird deshalb mit besonders großer Empfindlichkeit detektiert. Primäre Angaben aus der Praxis liegen auch für die iPIX Kamera nur für die künstlichen Nuklide Am-241, Cs-137 und Co-60 vor. Bei einem Abstand von 1 Meter werden diese Nuklide mit den angegebenen Aktivitäten in den unten aufgeführten Zeiten sicher visualisiert.

- Am-241: 250 nSv/h in < 5min (64 MBq)(59,54 keV)
- Cs-137: 2,5 μ Sv/h in 5 min ca. (13 MBq)(661,7 keV)
- Co-60: 2 μ Sv/h in 15 min ca. (3 MBq)(1173 keV, 1332 keV)

Die im Optimum der Detektoreffizienz von 10 keV bis ca. 100 keV (Abb. 2 8) emittierenden natürlichen Radionuklide (nur Pb-210 und Th-228, siehe Tab. 3 4) sollten mit ähnlicher großer Empfindlichkeit detektiert und visualisiert werden können. Darüber hinaus sollten die bis 1,3 MeV emittierenden natürlichen Radionuklide mit praktikablen Belichtungszeiten erfasst werden können. Die iPIX Gamma-Kamera besitzt weiterhin die Möglichkeit der Energiefilterung entweder für alle Signale > 60 keV oder < 60 keV auszuführen.

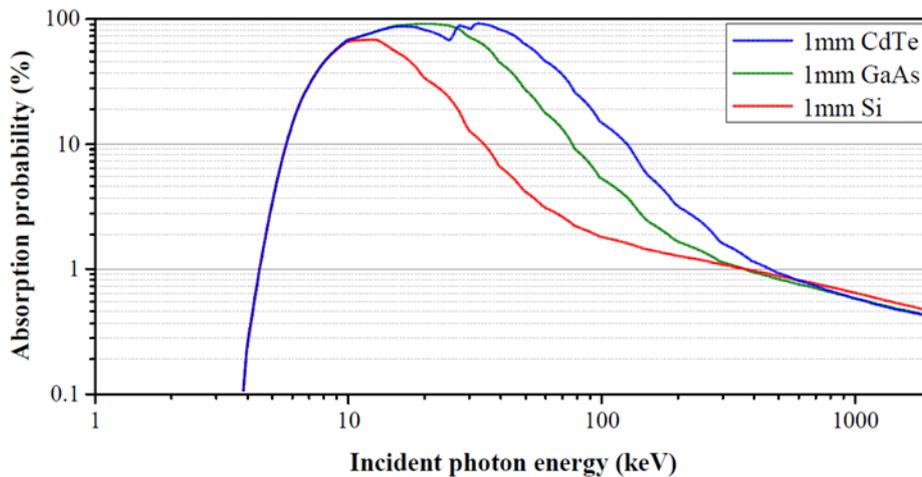


Abb. 6.90 Die Detektoreffizienz der iPIX Gamma-Kamera (blaue Linie) /LAN 15/

Durch die Wahl entsprechender Masken aus stark abschirmendem Wolfram kann die i-PIX Kamera an die Messaufgabe angepasst werden. Kriterien für die Auswahl der Masken sind die Untergrunddosisleistung sowie die Energie der zu messenden Nuklide:

Photon energy Background	Low (²⁴¹ Am)	Medium (¹³⁷ Cs)	High (⁶⁰ Co)	
Low (≤ 500 nSv/h)				Mask R13e2
Medium (> 500 nSv/h et ≤ 10 μSv/h)				Mask R7e4
High (> 10 μSv/h)				Mask R7e8

Abb. 6.91 Auswahl der Masken entsprechend Untergrunddosisleistung sowie der emittierten γ -Energie der zu messenden Nuklide /LAN 15/

Der ‚Rank‘ der gewählten Maske (Rank=Anzahl Löcher pro Zeile) sowie deren Materialstärke (mm Wolfram) bestimmen die räumliche Auflösung und das Sichtfeld (FOV) der Kamera:

Sichtfeld (FOV)

- 48,8° mit ‚Rank‘ 13 / 2 mm Materialstärke der Maske
- 46,4° mit ‚Rank‘ 7 / 4 mm Materialstärke der Maske
- 41,4° mit ‚Rank‘ 7 / 8 mm Materialstärke der Maske

Räumliche Auflösung

- 2,5° mit ‚Rank‘ 13 / 2 mm Materialstärke der Maske
- 6,0° mit ‚Rank‘ 7 / 4 mm Materialstärke der Maske
- 5,0° mit ‚Rank‘ 7 / 8 mm Materialstärke der Maske

Aufgrund der obigen Angaben zur räumlichen Auflösung der iPIX Kamera wurde zur Orientierung in der Messpraxis die untenstehende

Tab. 6.25 Berechneter Minimalabstand für die Auflösung zweier Hot Spots (iPIX Gamma-Kamera)

Entfernung [m]	Minimalabstand für die Auflösung zweier Hot Spots [m]		
	2,5° mit ‚Rank‘ 13 2 mm Maske	5° mit ‚Rank‘ 7 8 mm Maske	6° mit ‚Rank‘ 7 4 mm Maske
0,5	0,04	0,09	0,11
1,0	0,09	0,17	0,21
2,0	0,17	0,35	0,42
4,0	0,35	0,70	0,84
8,0	0,70	1,40	1,68

Wie aus Abb. 6.92 zu entnehmen ist, wird der Effizienz nicht allein durch die Detektorempfindlichkeit, sondern auch durch die Anwendung unterschiedlicher Masken beeinflusst. Dieser Effekt macht sich insbesondere im Bereich niedrigen Photonenenergien (bis 200 keV) bemerkbar. Ein niedriger ‚Rank‘ (geringe Loch-Anzahl, große Löcher) verspricht hier eine empfindliche Detektion, jedoch eine geringere räumliche Auflösung. Die Verwendung einer Maske mit hohem ‚Rank‘ (höhere Loch-Anzahl, kleine Löcher) und somit höherer räumlicher Auflösung (R13e2) hat jedoch eine ungefähre Halbierung der Empfindlichkeit zur Folge.

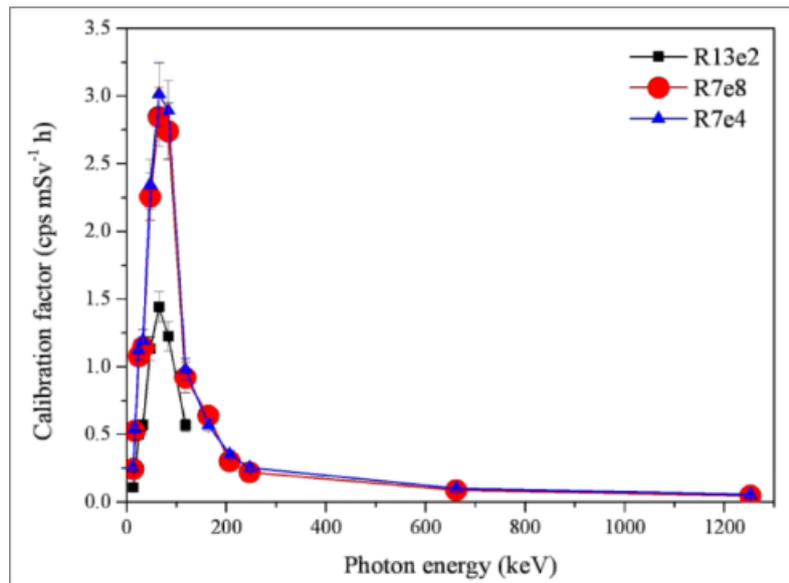


Abb. 6.92 Abhängigkeit der Detektoreffizienz von der γ -Energie und der verwendeten Maske /AMG 14/

6.5.2.3 Gamma-Kamera Polaris-H (H3D)

Während iPIX Gamma-Kamera von Canberra, bedingt durch die 2-Dimensionalität des Timepix-Chips, zur Bestimmung der Richtungskomponente der Gammastrahlung kodierte Masken verwendet, nutzt die US-Firma H3D einen gepixelten, dreidimensionalen Detektorkristall. In diesen Detektoren driften Elektronenwolken, die durch Gammastrahlungswechselwirkungen in einem CZT-Kristall erzeugt werden, in einem angelegten elektrischen Feld und induzieren ein Signal an der planaren Kathode und an den 1,72 mm-Rasterpixeln der Anodenoberfläche (Teil eines Arrays von 11 mal 11 Pixel). Die lateralen Positionen der Wechselwirkungen werden durch die Anodenpixel bestimmt, die das Signal registrieren. Die Wechselwirkungstiefe wird durch die Driftzeit der Elektronenwolke und/oder das Verhältnis der Kathoden- zur Anodensignalamplitude bestimmt. Solange Interaktionen an verschiedenen Pixeln stattfinden können mehrere Wechselwirkungspositionen und die an jedem Pixel abgegebene Energie gleichzeitig aufgezeichnet werden. Diese 3D-Positionsempfindlichkeit erlaubt eine Voxel-für-Voxel-Kalibrierung (Voxel: Gitterpunkt oder Bildpunkt, Datenelement in einem dreidimensionalen Gitter) mit einer Energieauflösung von unter 1 % FWHM (Halbwertsbreite, Full Width at Half Maximum) bei 66 keV und die Lokalisierung von Gammastrahlungswechselwirkungen im Kristall (Compton-Bildgebung). Seit dem ersten Vorschlag zur Umsetzung dieser Technologie vor 10 Jahren wurden große Fortschritt ein Bezug auf Materialien, Detektorbefestigung, Auslesen, Ereignisrekonstruktion, Kalibrierung und Bildgebung gemacht.

Diese Verbesserungen haben die Technologie für eine kommerzielle Verwendung geeignet gemacht /WAH 15/.

Auch die „Polaris-H“ Gamma-Kamera (Abb. 6.93) der US-Firma H3D wurde für den Einsatz in Kernkraftwerken zur Identifizierung, Quantifizierung und Lokalisierung von Gamma-Quellen entworfen /WAH 15, /KÄM 15/. Die Polaris-H Kamera ist in der Lage, ein Gamma-Image mit einem einzigen Detektor-Block ohne Abschirmung zu erzeugen. Die Gamma-Kamera verwendet hierbei einen dreidimensionalen gepixelten Cadmium-Zink-Tellurid Kristall (CdZnTe oder "CZT"; 20 mm x 20 mm x 15 mm, 6 cm³) als Detektor, der annähernd die gleiche Energieauflösung wie ein Germanium-basiertes Spektrometer für die Gamma-Detektion von 50 keV bis 3 MeV erreicht. Gleichzeitig fungiert die Kamera als abbildendes Spektrometer, das die Strahlungsquelle sowohl identifiziert und als auch visualisiert. Die Gamma-Strahlung kann den Detektor aus jeder Richtung erreichen und interagiert mit dem Detektor-Kristall. Durch die Compton-Streuung im Detektor-Kristall interagiert die Gamma-Strahlung dann ein zweites Mal mit dem Detektor. Die bekannte Pixel-Position (x, y) und die Ladungsdriftzeit wird zur Berechnung der z-Position verwendet, wodurch eine 3D-Karte der Wechselwirkungsenergien und Positionen innerhalb des Detektors entsteht. Diese Energien und Positionen geben Auskunft über die Richtung der Gammastrahlung und können zur Hintergrundkompensation benutzt werden /H3D 16/.



Abb. 6.93 Gamma-Ray Imaging Spektrometer „Polaris-H“ der US-Firma H3D; (links: Modell 2016, rechts: Modell 2017) /H3D 16/

Aus den Fähigkeiten der H3D Kameras zur spektroskopischen Messung ergibt sich für den Anwender die Möglichkeit, nuklidspezifische Abbilder des Gammafelds zu erzeugen. Dies ist ein interessanter Aspekt, der für die Charakterisierung von NORM-Rückständen nützlich ist.

6.5.2.4 Gamma-Kamera Apollo (H3D)

Die „Apollo“ Gamma-Kamera der US-Firma H3D wurde für hochauflösende spektroskopische Feldmessungen entwickelt und basiert auf der Technik des „Polaris-H“ Gamma-Ray Imaging Spektrometers. Die Gamma-Kamera zeichnet durch einen 4fach größeren gepixelten Detektorkristall (24 cm^3) aus. Der erfassbare Energiebereich wurde auf 30 bis 3000 keV erweitert. Alle technischen Parameter sind in der Tab. 6.26 aufgelistet.



Abb. 6.94 Die „Apollo“ Gamma-Kamera der US-Firma H3D /H3D 16/

6.5.2.5 Tabellarische Zusammenfassung der technischen Parameter der recherchierten Gamma-Kameras

In der untenstehenden Tab. 6.26 werden zusammenfassend die gerätespezifischen Parameter der in der Literatur recherchierten Gamma-Kameras dargestellt.

Tab. 6.26 Tabellarischer Vergleich verschiedener Kenngrößen zu kommerziell verfügbaren Gamma-Kamera-Systemen

Parameter	CARTOGAM (Canberra)	GAMPIX / iPIX (Entwicklung CEA, Industrievariante iPIX betrieben durch AREVA CANBERRA)	Polaris-H Gamma-Ray Imaging Spektrometer (H3D Inc., USA, 2017)	Apollo Handheld Spektrometer (H3D Inc., USA, 2016)	RadSearch G3050 (ANTECH) /ANT 13b/
Detektor	CsI-Tl, 2 oder 4mm Dicke; CCD Matrix	Photon Counting Chip (PCC; Halbleiterdetektor), entwickelt durch Medipix Collaboration; Timepix Matrix von 256 x 256 Pixeln (seitlich 55 mm) ermöglicht die direkte Umwandlung der Gamma-Strahlung in ein elektrisches Signal Cadmium-Tellurid (CdTe) Substrate auf der Oberfläche gebunden Jeder Pixel ist ein individueller Detektor	6 cm ³ CZT (CZT) Halbleiterdetektor mit direkter Umwandlung von Gamma in elektronische Impulse	24 cm ³ CZT Halbleiterdetektor mit direkter Umwandlung von Gamma in elektronische Impulse	1-Zoll LaBr ₃ Szintillations-Detektor umhüllt von einem Stahl/Wolfram Kollimator (optisch: 2 Megapixel, 1920 x 1080 Auflösung)
Sensitivitäten/ Belichtungszeit	Empfindlichkeit besser als 300 nGy/h (30 µRad/h) in weniger als 30 Minuten; bis 10 Gy/h (1000 Rad/h) Kann in 30 min eine Cs-137 Punktquelle detektieren, die eine Dosisleistung von 300 nGy/h (30 µR/h) am Detektorkopf hat (im low count rate Modus) 1 mGy/h – 500 mGy/h (100–5x10 ⁷ Photonen/cm ² /s bei 660 keV) High/Low Count rate Modus 10 min bei einer Cs-137 Punktquelle (660 keV) mit einer Dosis-Leistung von 85 mGy/h	Bei einer Punktquelle, ohne Gamma-Hintergrund und 1 m Abstand: ²⁴¹ Am 0.25 µSv/h – 1 bis 3 sec ¹³⁷ Cs 2.50 µSv/h – 20 bis 300 sec ⁶⁰ Co 3.84 µSv/h – 60 bis 400 sec keine andere Detektor-Effizienz angegeben	Detektiert Cs-137 mit ~3 µR/h (0,03 µSv/h) in < 1 min (Spektroskopie) Lokalisierung einer Cs-137 Punktquelle mit ~3 µR/h in < 5 min (keine andere Detektor-Effizienz angegeben) Radiation Environment: Natürlicher Hintergrund bis 0,5 rem/h (5 mSv/h)	Detektiert 370 kBq (10µCi) Cs-137 in 1 m Abstand in < 15 Sek. (Spektroskopie, natürlicher Hintergrund)	< 1 µCi bis 0,5 Ci für Cs-137 im FOV in 1 m Abstand Dosisbereich 0 bis 500 mGy/h für Cs-137

Parameter	CARTOGAM (Cانبerra)	GAMPIX / iPIX (Entwicklung CEA, Industrievariante iPIX vertrieben durch AREVA CانبERRA)	Polaris-H Gamma-Ray Imaging Spektrometer (H3D Inc., USA, 2017)	Apollo Handheld Spektrometer (H3D Inc., USA, 2016)	RadSearch G3050 (ANTECH) /ANT 13b/
Energiebereich	50 keV – 2MeV	²⁴¹ Am (59 keV) bis ⁶⁰ Co (1,25 MeV)	50 keV bis 3 MeV (Spektroskopie) 250 keV bis 3 MeV (Imaging) Energieauflösung ≤ 1,1% FWHM bei 662 keV	30 keV – 3 MeV (Spektroskopie) 250 keV bis 3 MeV (Imaging) Energieauflösung ≤ 1,0% FWHM bei 662 keV	30 keV – 1,5 MeV 8192 Kanäle für Spektroskopie
Räumliche Auflösung (Betrachtungsw inkel)	Halbwertsbreite 73 Pixel oder 2,3° – 3,3° (Konfig.) FOV: Typisch 43° x 33° (H x V) für 50° Kollimator	Abhängig vom „Rank of Mask“ (Anzahl u. Durchmesser der Löcher der Maske): Von 3,81° für ²⁴¹ Am bis 1,35° ¹³⁷ Cs	Optisch FOV: >162° horizontal, >122° vertikal Rad. FOV: 4π (360°) omni- direktional (rundum) Präzision Winkelauflösung: ±1° Quellenlokalisierung 4π (in Echtzeit) Winkelauflösung: ~30° FWHM für 4π (Echtzeit), ~20° FWHM für 4π (Nachbearbeitung)	Optisch FOV: ~162° horizontal, >122° vertikal Rad. FOV: 4π (360°) omni- direktional (rundum) Winkelauflösung: ~30° FWHM für 4π (Echtzeit), ~20° FWHM für 4π (Nachbearbeitung)	4 ° Detektor-FOV mit Kollimator (wird standardmäßig verwendet, um Sichtfeld zu reduzieren; minimiert die Auswirkungen von Hintergrundstrahlung) 18 ° Detektor-FOV ohne Kollimator Optische Kamera: Max. FOV: 51° horizontal, 30° vertikal
Kollimatoren	Pinhole 30° oder 50° (2 Kollimatoren); auch Ausstattung mit „Coded Masks“ möglich (Wolfram)	Coded Masks zur Gamma Background Reduzierung (große Empfindlichkeitsverstärkung im Vergleich zum Pinhole) Erhöhte Dicke der Maske: erforderlich, um die Leistungen bei hoher Energie zu verbessern (137Cs, 60Co)	kein	kein	Entfernbarer Wolfram- Kollimator (26 cm x 5,5 cm; 4,1 kg)
Masse	15 – 17 kg	Ca. 1 kg (leichtes und handhabbares System)	3,3 kg	2,7 kg	20 kg (24 kg mit Standard Kollimator); Stativ 3 kg

Parameter	CARTOGAM (Canberra)	GAMPIX / IPIX (Entwicklung CEA, Industrievariante IPIX vertrieben durch AREVA CANBERRA)	Polaris-H Gamma-Ray Imaging Spektrometer (H3D Inc., USA, 2017)	Apollo Handheld Spektrometer (H3D Inc., USA, 2016)	RadSearch G3050 (ANTECH) /ANT 13b/
Besonderheiten	<p>CCD Matrix detektiert sowohl Gamma als auch VIS (opt. Bild)</p> <p>Echtzeit-Erfassung und sofortige Anzeige</p> <p>Zweidimensionale Gamma-Mapping und Dosisleistungsschätzung von Hot-Spots</p> <p>Sehr gute räumliche Auflösung für die Lokalisierung von Gammastrahlen-Emitter</p> <p>Perfekte Überlagerung von Gamma und sichtbare Bilder, ganzes Bild in einem Schuss</p> <p>Diskriminierung zwischen Umgebungshintergrund und Hotspot in weniger als 30 Minuten</p>	<p>Die Kombination einer kodierten Maske und einer RGB-Kamera mit einem Detektor mit schnellen Verarbeitungsalgorithmen ermöglicht eine sehr feinfühige Bedienung ohne die Notwendigkeit schwerer Abschirmungen, was stark zu einer Verringerung der Größe und des Gewichts der Gamma-Kamera beiträgt.</p>	<p>Unbegrenzte nutzerdefinierte Nuklid-Bibliotheken</p> <p>Anzeige von Spektrum, Gamma-Image, optisches Bild, überlagertes Bild</p> <p>Echtzeit-Spektroskopie</p> <p>Benutzerfreundliche Bedien- und Auswertesoftware</p>	<p>Unbegrenzte nutzerdefinierte Nuklid-Bibliotheken</p> <p>Anzeige von Spektrum, Gamma-Image, optisches Bild, überlagertes Bild</p> <p>Echtzeit-Spektroskopie</p> <p>Benutzerfreundliche Bedien- und Auswertesoftware</p>	<p>Laser-Entfernungsmesser / Range Finder</p> <p>ROI Definition möglich</p> <p>Anzeige von Spektrum, Gamma-Image, optisches Bild, überlagertes Bild</p> <p>Spektroskopie</p>
Bemerkungen	<p>+ gute Abschirmung des Detektors gegen Compton-Photonen</p> <p>- Gewicht</p> <p>- Empfindlichkeit (lange Belichtungszeiten)</p>	<p>+ Farbige Video-Bilder in Echtzeit</p> <p>+ Empfindlichkeit</p> <p>- Störung der Richtungsinformation durch Bildung von Compton-Photonen in Maske bei Anwesenheit von hochenergetischen natürlichen Nukliden</p>	<p>+ Farbige Video-Bilder in Echtzeit</p> <p>+ γ-spektroskopische Infos</p> <p>+ keine kodierte Maske oder Pinhole für die Richtungsinformation notwendig</p> <p>+ FOV: 4 π</p> <p>+ 50 keV - 3 MeV (Spektroskopie), 250 keV - 3 MeV (imaging)</p>	<p>+ Farbige Video-Bilder in Echtzeit</p> <p>+ γ-spektroskopische Infos</p> <p>- kein 4 π FOV</p>	<p>+ Farbige Video-Bilder in Echtzeit</p> <p>+ γ-spektroskopische Infos</p> <p>- kein 4 π FOV</p>

6.5.3 Bewertung der Einsatzmöglichkeiten von Gamma-Kameras in der NORM-Industrie

Bei der prinzipiellen Bewertung der Einsatzmöglichkeiten von Gamma-Kameras in der NORM-Industrie zur Detektion natürlicher Radionuklide ergeben sich folgende grundlegende Fragestellungen:

1. Können radioaktive Kontaminationen mit für die NORM-Industrie typische Nuklidvektoren prinzipiell von einer Gamma-Kamera in der für diese Geräteklasse typischen Art und Weise, d. h. Ausgabe eines optischen Bildes mit einem überlagerten Gamma-Bild, visualisiert werden?
2. Ist es möglich, die Messanordnung so zu kalibrieren, dass neben den qualitativen Aussagen auch quantitative Aussagen getroffen werden können?
3. Wie groß ist die räumliche Auflösung zur Erkennung zweier Kontaminationen bei definierten Messanordnungen?

Zur Beantwortung dieser Fragen müssen die technischen Parameter von auf dem Markt verfügbaren bzw. in Entwicklung befindlichen Gamma-Kameras in Zusammenhang mit den Anforderungen an diese Kameras, die durch typische radiologischen Gegebenheiten in einer Geothermianlage bestimmt werden, anhand der technischen Daten diskutiert und in der Praxis überprüft werden.

6.5.3.1 Abschätzung der Nuklid-Aktivitäten in einer Geothermianlage

Die Bewertung der Einsatzmöglichkeiten einer Gamma-Kamera zur qualitativen und quantitativen radiologischen Erfassung von NORM-Stoffen in einer Geothermianlage kann durch den Vergleich der typischen radiologischen Gegebenheiten vor Ort mit den technischen Parametern der handelsüblichen Gamma-Kameras erfolgen. Die Kenntnis der Nuklidvektoren im Fluid und in den Scales ist für die gammaspektroskopischen Messungen bei der Definition von ROI's (Range of Interest) bzw. von Nuklidbibliotheken hilfreich.

Bereits am Gehalt von Radionukliden im Fluid ist erkennbar, welche Nuklide im Scale angetroffen werden können (Tab. 6.27).

In den Salzlösungen mit hoher Chlorid-Konzentration sind auch Blei-Isotope (Pb-214 und Pb-210 der U-238-Reihe und Pb-212 von der Th-232- Reihe) als Chlorid-Komplexe gelöst, die in wässrigen Systemen leicht transportierbar sind.

Tab. 6.27 Radionuklidgehalt von Fluiden in Geothermieanlagen /EGG 13/

Standort	Datum	Radionuklidgehalt im Fluid in Bq/kg										
		U-238	U-234	Th-230	Ra-226	U-235	Th-227	Th-232	Ra-228	Th-228	Ra-224	K-40
Soultz-sous-Forêts	Jul. 2005	0,01	<0,005		0,064				0,069			
	Aug. 2010	<5,3		<53	29,1	<1,9	<0,8		20,5		19,9	96
Bruchsal	Aug. 1986	<1,5			23,5			<0,05	12,4	<0,3	9,3	
	Sept. 1986	<1,5			24,3			<0,05	13,2	<0,5	10,3	
	Okt. 2011				28,2				15,4		9,38	107

In Abhängigkeit von den chemischen Eigenschaften, die die Bildungsfähigkeit von Scale bestimmen, und dem Nachwachsen von Tochternukliden finden sich die korrespondierenden Nuklide des Fluides im Scale wieder.

Tab. 6.28 Radiologische Eigenschaften von Scale in der Geothermieranlage Soultz-sous-Forêts /SCH 12b/

Anlagenteil	ODL μSv/h	Äquiv. Dosis- Leistung (μSv/h)/g Kontakt	Spezifische Aktivität Bq/g							
			Ra- 226	Pb- 214	Bi- 214	Ra- 228	Th-228	Pb- 212	Bi- 212	
ORC Verdampfer		0,72								
Vorwärmer 2 (hinten)		0,68								
Vorwärmer 2 (vorn)		0,13								
Vorwärmer 1 (hinten)		0,78								
Vorwärmer 1 (vorn)		0,88								
Filter GPK-2 (Aug. 2008)	0,58		689	556	465	117	208	185	165	
Pumpe GPK- 2 (Aug. 2009)	0,84		1347	1063	891	442	459	323	281	
Austauscher GPK-4 (Sep. 2009)	0,89		1015	764	689	388	230	181	175	
Filter GPK-4 (Jan. 2010)	0,39		1376	1014	883	433	355	273	243	

Der Temperatur-Gradient, die Geometrie (Turbulenz, Querschnitt), die innere Oberflächenbeschaffenheit und das Material, die Nutzungsdauer und andere Parameter (Zugabe von Inhibitoren) bewirken ein unterschiedliches Wachstum von Scale auf der inneren Oberfläche des jeweiligen Anlagenteils (Tab. 6.29). Das Scale-Wachstum korreliert mit der Zeit, dessen Kontinuität aber durch Reinigungsprozesse beeinflusst wird.

Tab. 6.29 Dosisleistungsmessungen an Anlagenteilen der Geothermieanlage in Soultz-sous-Forêts (geschlossene Anlage); Bohrungen GPK-2 (Produktion) und GPK-3/GPK-1 (Reinjektion) /GEN 10/

Messdatum	Anlagenteil	Abstand der Messung	Messwert	Einheit
Mai/Juni 2010 (nach etwa sechs Monaten kontinuierlicher Zirkulation)	GPK-1 und GPK-2 (i.d. Nähe der Reinjektion)	Umgebungs-ODL (ca. 1 m)	1,76	µSv/h
	GPK-1 und GPK-2 (MP 49 entlang der Rohrleitungen)	Umgebungs-ODL (ca. 1 m)	0,54	µSv/h
	GPK-1, Winkelstück des Einlassrohrs aus dem Brunnen	Kontaktmessung 1cm	3,79	µSv/h
	GPK-2, MP 231	Kontaktmessung 1cm	11,26	µSv/h
August 2010 (unmittelbar vor der Abschaltung für Wartungsarbeiten 2010)	GPK 1	Umgebungs-ODL (ca. 1 m)	<0,5	µSv/h
	GPK 1, MP 362	Kontaktmessung 1cm	4,55	µSv/h
	GPK-2	Kontaktmessung 1cm	11,25	µSv/h
	GPK-2	Umgebungs-ODL (ca. 1 m)	1,60	µSv/h
	GPK-2 MP Nr. 275	Kontaktmessung 1cm	8,30	µSv/h
	GPK-2 MP Nr. 276	Kontaktmessung 1cm	7,80	µSv/h
Oktober 2010 (unmittelbar vor der Abschaltung für Wartungsarbeiten 2010)	GPK-1	Umgebungs-ODL (ca. 1 m)	0,6	µSv/h
	GPK-1, MP 373	Kontaktmessung 1cm	5,60	µSv/h
	GPK-2	Umgebungs-ODL (ca. 1 m)	1,78	µSv/h
	GPK-2, MP 198	Kontaktmessung 1cm	17,50	µSv/h

Bei Reinigungsarbeiten an der offenen Anlage können die Dosisleistungswerte auch höher sein. So beträgt die Kontaktdosisleistung am Wärmetauscher (relevant bei Wartungsarbeiten) in der Anlage Landau bis zu 34 µSv/h /KÖH 10/.

Tab. 6.30 Die wichtigsten radiologischen Parameter des erwarteten Nuklidvektors in einer geothermischen Anlage (natürliche Radionuklide)

Zerfallsreihe	Nuklid	Eigenschaft	Zerfallsart	Peaks [keV]	HWZ	% Wahrscheinlichkeit
U-238 (238 keV)	Ra-226	wasserlöslich	Alpha	186	1602 a	4
	Pb-214		Beta	77	26,8 min	
				242		7,43
				295		19,3
				352		36,6
	Bi-214		Beta	609	19,8 min	46,1
				1120		15,1
				1765		15,4
	Pb-210		Beta	46	22 a	
	Po-210		Alpha		138,4 d	
Th-232	Ra-228	wasserlöslich	Beta		5,7 a	
	Ac-228			209	6,13 h	3,89
				338		11,27
				911		25,8
	Th-228		Alpha	84	1,90 a	1,6
	Ra-224	wasserlöslich	Alpha	241		4,1
	Pb-212		Beta	238	10,64 h	47
	Bi-212		Alpha, Beta	707	60,6 min	7
Tl-208		Beta	583	3,6 min	84,5	
			2614		99,0	

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die für eine radiologische Charakterisierung einer Geothermianlage von einer Gamma-Kamera zu erfassenden Gamma-Dosisleistungswerte sich im Bereich von einigen Hundert nSv/h bis einigen μ Sv/h bewegen. Bei geöffneten Anlagenteilen sind um eine Zehnerpotenz höhere Werte zu erwarten (bis ca. 50 μ Sv/h). Als Nuklidvektor kommen prinzipiell alle natürlich vorkommenden Radionuklide in Betracht (siehe Tab. 6.30).

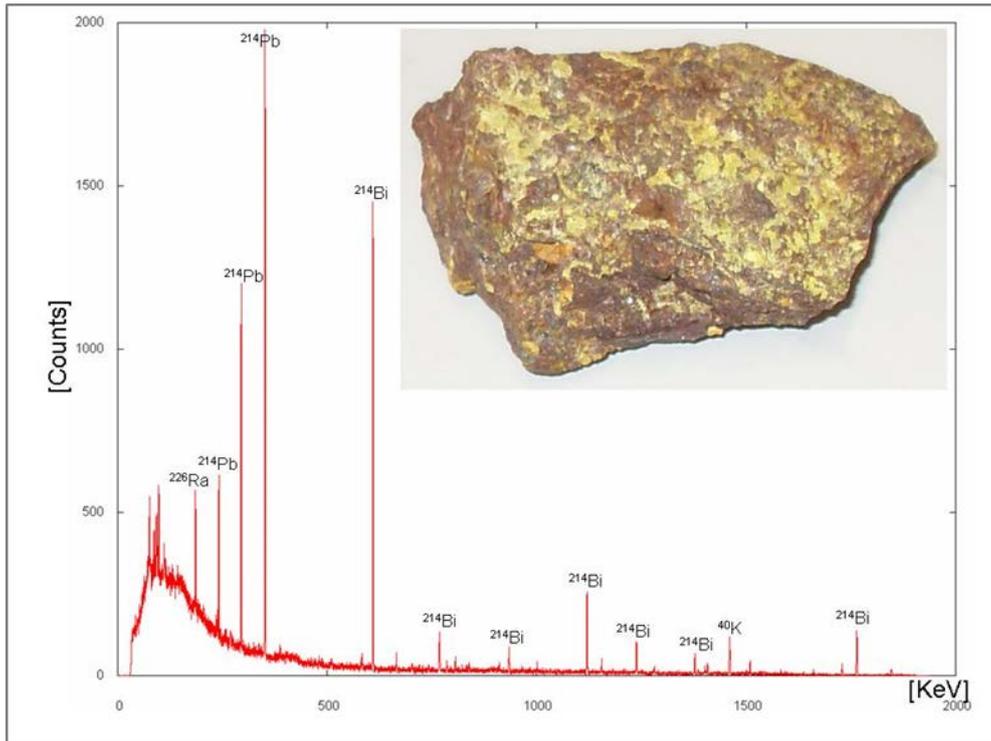


Abb. 6.95 Gammaspektrum von Uranerz gemessen mit einem Germanium-Halbleiterdetektor. Die Peaks zeigen die Anwesenheit der langlebigen Nuklide ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi aus der Uran-Radium-Reihe /WIK 10/

Das in Abb. 6.95 wiedergegebene γ -Spektrum von Uranerz zeigt die Lage der γ -Peaks der langlebigen U 238 Tochternuklide.

6.5.3.2 Technische Parameter der Gamma-Kameras

Die technischen Parameter einer Gamma-Kamera bestimmen die sich theoretisch daraus ergebenden Einsatzmöglichkeiten in der NORM-Industrie und müssen gewährleisten, dass die erwarteten Dosisleistungswerte im Bereich von einigen Hundert nSv/h bis einigen Zehn $\mu\text{Sv/h}$ sicher bei praktikablen Belichtungszeiten erfasst werden. Die Energiebereiche der in der Gamma-Kamera eingesetzten Detektoren sollten die Erfassung der Radionuklide des erwarteten Nuklidvektors ermöglichen (siehe Tab. 6.30). Gamma-Kameras sollten – im Gegensatz zu punktuellen ODL-Messungen aus geringer Entfernung mit handelsüblichen Dosimetern – bereits aus einigen Metern Abstand eine ausreichende Empfindlichkeit zur Visualisierung einer räumlichen Aktivitätsverteilung in einer angemessenen Zeit besitzen.

6.5.3.2.1 Abstand vom gemessenen Objekt und Messzeiten

Herstellerangaben beziehen sich häufig auf die Belichtungszeit in 1 Meter Abstand zum Objekt oder auf die Dosisleistung am Detektorkopf. Prinzipiell gilt, dass bei einer Messung vor Ort in anderen Entfernungen als im Datenblatt angegeben zu berücksichtigen ist, dass entsprechend dem Abstandsgesetz die Gammastrahlungs-Intensität vermindert wird:

$$I_2 = I_1 * \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 \quad (6.61)$$

mit:

r_1 = Abstand 1, r_2 = Abstand 2,

$I_1 \triangleq$ ODL 1 und $I_2 \triangleq$ ODL 2.

Eine Verdopplung des Abstandes bewirkt somit eine Vervierfachung der notwendigen Belichtungszeit bzw. die Abnahme der Signalstärke (Dosisleistung am Detektor der Gamma-Kamera) auf 1/4.

In technischen Spezifikationen beziehen sich Angaben zur minimalen Messzeit häufig auf ein bestimmtes Nuklid (meistens nicht-natürliche Nuklide aus dem Kernbrennstoffzyklus) mit einer definierten Aktivität in einem definierten Abstand. Weiterhin ist zu beachten, dass die im Datenblatt der Kameras angegebenen Empfindlichkeiten der Detektion sich gelegentlich auf Dosisleistungen am Ort des Detektors beziehen.

6.5.3.2.2 Sichtfeld der Gamma-Kameras

Limitierend bei kollimierten Kameras ist das zur Verfügung stehende Gamma-Sichtfeld (Field of View, FOV), welches gewöhnlich in Grad angegeben wird. Um beispielsweise ein ca. 4 Meter breites Objekt mit der iPIX in seiner vollen Ausdehnung zu erfassen ist ein Mindestabstand von ca. 4,5 Metern notwendig (je nach verwendeter Maske). Das Sichtfeld dieser Kamera beträgt je nach verwendeter Maske 41 bis 49 Grad. Die Cartogram-Kamera hat mit 43° x 33° (50° Kollimator) ein etwas kleineres Sichtfeld.

Die H3D-Kameras besitzen ein 4π FOV (360°) Gamma-Sichtfeld und visualisieren eine Gamma-Aktivität auch im rückwärtigen Bereich der Kamera. Lediglich die optische Kamera ist im Sichtfeld horizontal (> 162°) und vertikal (> 122°) begrenzt.

6.5.3.2.3 Winkelauflösung der Kameras

Die ebenfalls in Grad angegebene Winkelauflösung der Kamera bestimmt die sichere Unterscheidung von zwei Kontaminationen im gleichen Abstand und ist gleichfalls entfernungsabhängig (bei der iPIX ebenfalls noch zusätzlich abhängig von der verwendeten Maske). Kann die iPIX zwei Objekte im Abstand von ca. 5 bis 10 Zentimetern und in 1 Meter Entfernung noch sicher unterscheiden, werden bei einer Entfernung von 4 Metern die mehr als 20 bis 40 Zentimeter voneinander entfernt nicht mehr aufgelöst. Dies ergibt sich aus der in Abhängigkeit von der verwendeten Maske berechneten Winkelauflösung von 2,5 bis 6,0 Grad. Die Winkelauflösung der Cartogam-Kamera ist mit 2,3°– 3,3° (50° Kollimator) etwas kleiner. Die technische Spezifikation der H3D-Kameras gibt eine Präzision von ± 1 Grad bei der Quellenlokalisierung an.

6.5.3.2.4 Energiebereich - Visualisierung natürlicher Radionuklide

Die Cartogam Kamera ist gemäß Datenblatt in der Lage, γ -Strahlungsfelder der in Tab. 6.26 aufgelisteten natürlichen gammaaktiven Radionuklide im Energiebereich von 50 keV bis 1500 keV bildgebend zu erfassen. Dabei kann zwischen einem 50° Kollimator (bessere Empfindlichkeit, größeres FOV) und einem 30° Kollimator (präzisere Lokalisierung) gewählt werden. Als Besonderheit sind die massive Wolfram-Abschirmung und die Verwendung der CCD-Matrix sowohl für die optische als auch für die Gamma-Detektion zu erwähnen.

Die iPIX Kamera hat ihr Empfindlichkeitsmaximum im Energiebereich von 10 bis ca. 100 keV () und ist noch in der Lage, Co-60 bei 1250 keV zu detektieren. Die gammaaktiven, im niederenergetischen Bereich emittierenden Nuklide der U 238/Th-232 Zerfallsreihen sollten im Bereich des sensitiven Maximums des Detektors ein gutes Signal für die Visualisierung des Gamma-Felds liefern können (siehe Tab. 6.30). Die räumliche Auflösung und damit die Präzision der Lokalisierung hängt bei der iPIX jedoch sehr stark von der gewählten Maske ab: kleine Löcher und eine dicke Maske ermöglichen eine gute Lokalisierung der Quelle, reduzieren aber durch größere Abschirmung die Anzahl der vom Detektor erfassbaren Gammaquanten. Es liegt also eine umgekehrte Proportionalität zwischen räumlicher Auflösung und Empfindlichkeit bei der iPIX vor.

Die H3D Kameras (Polaris-H/Apollo) sind gemäß Datenblatt in der Lage, Strahlungsfelder der in Tab. 6.30 aufgelisteten natürlichen, gammaaktiven Nuklide im Energiebereich von 50 keV/30 keV bis 3 MeV spektroskopisch (bei einer

Energieauflösung von ≤ 1 % Halbwertsbreite bei 662 keV) bzw. von 250 keV bis 3 MeV bildgebend zu erfassen. Neben dem optischen Bild mit überlagert visualisierter Gamma-Feldstärke ist stets auch ein Gamma-Spektrum verfügbar. Die Auswertesoftware gestattet es, Nuklidbibliotheken mit den relevanten Nukliden anzulegen. Für das überlagerte Gamma-Bild kann sowohl der gamma-aktive Bereich von 250 keV bis 1500 keV (alle Counts in diesem Energiebereich) als auch der Einzelbeitrag an Counts der in der Bibliothek gelisteten Nuklide herangezogen werden.

Quantifizierung natürlicher Radionuklide (Sensitivitäten und Belichtungszeiten)

Für eine theoretische Abschätzung der Möglichkeit, natürlicher Radionuklide mittels einer Gamma-Kamera quantifiziert darzustellen können zunächst nur die in Tab. 6.26 aufgelisteten Herstellerangaben zu den Sensitivitäten und den entsprechenden Belichtungszeiten herangezogen werden. Erwartungsgemäß werden in der NORM-Industrie am Detektorkopf einer Gamma-Kamera unter Beachtung der Entfernung von einigen Metern zum zu vermessenden Objekt Dosisleistungen von einigen 100 nSv/h bis zu einigen μ Sv/h im einstelligen Bereich erwartet. Ein Vergleich der Sensitivitäten der in Tab. 6.26 gelisteten Kameras (außer RadScan 800: konzipiert für den Hochdosisbereich) mit den erwarteten zu visualisierenden Dosisleistungen legt nahe, dass gemäß Datenblatt bei gerätespezifischen Belichtungszeiten von 10 bis 60 Minuten eine Visualisierungen der Verteilung von NORM-Nukliden durch eine relative Quantifizierung mittels Falschfarbendarstellung möglich sein sollte. Eine direkte Ausgabe von entfernungskorrigierten Ortsdosisleistungswerten der inspizierten Objekte ist bei keiner der gelisteten Gamma-Kameras vorgesehen.

6.5.4 Feldversuche in einer Geothermieranlage

Im Gespräch mit den Herstellern bzw. Anwendern von Gamma-Kameras fand das Anliegen, die Einsatzmöglichkeiten von Gamma-Kameras in der NORM-Industrie im Rahmen des Projekts ANEMONA zu testen, große Resonanz. Für die Hersteller war der Einsatz ihrer Gamma-Kameras in der NORM-Industrie eine Innovation, die auf neue Erkenntnisse für die Kameraentwicklung sowie auf neue Geschäftsfelder hoffen lässt. Somit gelang es, die Gamma-Kameras von Canberra („Cartogam“ sowie „iPIX“) sowie die Gamma-Kameras „Polaris-H“ und „Apollo“ der US-amerikanischen Firma H3D in der Geothermieranlage in Soultz-sous-Forêts (Elsass) verfügbar zu machen und unter Assistenz der Kameraentwickler zu testen.

Die Ergebnisse des ersten Messeinsatzes mit der iPIX Kamera legten nahe, die Messungen mit der Cartogam-Kamera zu verifizieren. Der Einsatz einer Cartogam-Kamera wurde freundlicherweise durch den Anwender „Kerntechnischer Hilfsdienst GmbH“ (Eggenstein/Leopoldshafen, Deutschland) ermöglicht und betreut.

Im Folgenden werden die mit den o. g. Gamma-Kameras an verschiedenen Objekten durchgeführten Tests bewertend beschrieben, die Ergebnisse dargestellt und Vergleiche der eingesetzten Kameras diskutiert. Die abschirmende Wirkung geschlossener Anlagenteile bei innenwandigen Kontaminationen hat zur Folge, dass aufgrund der geringeren Dosisleistung am Ort des Detektors der Kamera mit längeren Expositionszeiten zu rechnen ist. Dies gilt insbesondere für Übersichtsmessungen geschlossener Anlagenteile aus größeren Abständen. Aus diesem Grund wurde mit einem Testobjekt begonnen, bei dem im vorab aus Dosisleistungsmessungen bekannt war, dass aufgrund hoher Aktivitätskonzentrationen an NORM-Nukliden aussagekräftige Ergebnisse zu erwarten waren.

6.5.4.1 Test 1: Visualisierung der Aktivitäten von Scale in einem verschlossenen Fass

Rückstände aus Reinigungsprozessen oder kontaminierte Materialien werden vor Abtransport und der Beseitigung auf dem Anlagengelände in Fässern gesichert verwahrt. Die Beseitigung der Rückstände wie auch der Abtransport erfordert eine Bilanzierung der abzugebenden Aktivitäten. Inhomogenitäten bei der Einlagerung (Mischung von Abfällen verschiedener Abfallklassen, chargenweises Einfüllung von Rückständen mit unterschiedlichen Aktivitätskonzentrationen) erschweren eine Bilanzierung auf der Basis gezogener Stichproben.

Für den Start der Testreihen wurde ein Fass mit Rückständen einer NORM Industrie mit einer Kontaktdosisleistung von einigen 10er $\mu\text{Sv/h}$) ausgewählt. Am Messort herrschten radiologische Idealbedingungen, da störende Einflüsse anderer Objekte ausgeschlossen werden konnten. Die Aufgabe in der Test 1 bestand darin, das Fass bezüglich der Homogenität der Aktivitätsverteilung zu charakterisieren.

6.5.4.1.1 Ergebnisse Test 1 „Fass Rückstände“: iPIX Gamma-Kamera von Canberra

Die iPIX Gamma-Kamera von Canberra stand als erste der getesteten Kameras im November 2015 zur Verfügung. Die Gamma-Kamera wurde in 2,1 Meter Abstand vom Fass

positioniert. In der Tab. 6.31 sind die Kamera-Parameter und zusätzlichen Informationen zur Messung aufgelistet.

Tab. 6.31 iPIX: Messparameter am Fass (Objekt 13)

Objekt	Abstand [m]	Messzeit [hh:mm:ss]	Count rate	ODL Kameraebene [$\mu\text{Sv/h}$]	ODL Oberfläche Fass [$\mu\text{Sv/h}$] (RadEye B20)	Bemerkungen
Fass	2,1 m	00:26:29	4,79 cps	0,96	Siehe Tab. 6.32	Rote Maske

Das mit dem Gamma-Feld überlagerte optische Foto der Messung zeigt die Abb. 6.96.



Abb. 6.96 iPIX: Fass Rückstände, Fass um 180° gedreht mit hoher ODL zur Kamera (rechts das überlagerte Gamma-Bild) – der rote Rahmen zeigt das Gamma-Sichtfeld

Zur Kontrolle der Kamera-Messungen wurde die Kontaktdosis an der Fassoberfläche in Abhängigkeit von der Höhe über dem Boden gemessen (Tab. 6.32).

Tab. 6.32 Kontrollmessung der Kontaktdosis am Fass mit dem „Thermo Scientific RadEye B20“

	Höhe über Boden [cm]	Dosisleistung (Kontakt) [$\mu\text{Sv/h}$]
	70	13,1
	60	24,7
	50	58,1
	40	53,4
	30	72,8
	20	85,9
	10	82,9

Die Kontrollmessung der Kontakt-ODL an der Fassoberfläche verifiziert die Aktivitätsverteilung und bestätigt das mit der iPIX-Kamera visualisierte Gamma-Bild.

Der in der Abb. 6.96 erkennbare rote Rahmen zeigt das Gamma-Sichtfeld (FOV) der iPIX-Kamera bei einer Entfernung von 2,1 Meter zum Objekt. Ersichtlich ist, dass maximal 3 Fässer bei dieser Entfernung dargestellt werden könnten. Ein größerer Abstand würde erlauben, mehrere Objekte darzustellen, würde aber die Messzeiten (in Abb. 6.96 waren es bereits mehr als 26 Minuten) erheblich verlängern.

6.5.4.1.2 Ergebnisse Test 1 „Fass Rückstände“: Cartogam Gamma-Kamera von Canberra

Im April 2016 konnte der „Kerntechnische Hilfsdienst GmbH“ (Eggenstein/Leopoldshafen, Deutschland) gewonnen werden, die Gamma-Kamera Cartogam für die Vergleichstests zur Verfügung zu stellen und deren Einsatz zu betreuen. Als Referenzobjekt wurde ebenfalls das Fass untersucht. In der Tab. 6.33 sind die Kamera-Parameter und zusätzlichen Informationen zur Messung aufgelistet.

Tab. 6.33 Cartogam: Messparameter am Fass (Objekt 13)

Objekt	Abstand [m]	Messzeit [hh:mm:ss]	Count rate	ODL Kameraebene [$\mu\text{Sv/h}$]	ODL Oberfläche Fass [$\mu\text{Sv/h}$] (RadEye B20)	Bemerkungen
Fass	1,84 m	00:35:15	6,1 cps	1,18	Siehe Tab. 6.34	Low count rate

Das mit dem Gamma-Feld überlagerte optische Foto der Messung zeigt die Abb. 6.97. Da bei der Cartogam-Kamera der CCD-Sensor sowohl für die Gamma-Detektion als auch für das visuelle Bild verwendet wird, entspricht das visuelle Bild immer auch dem Gamma-Bild. Eine FOV-Kennzeichnung wie bei der iPIX gibt es bei dieser Gamma-Kamera nicht.



Abb. 6.97 Cartogam: Fass Rückstände (Objekt 13), Fass mit hoher ODL zur Kamera (rechts das überlagerte Gamma-Bild)

Aufgrund des zur ersten Messung verstrichenen Zeitraums von 5 Monaten wurde erneut die Kontaktdosis an der Fassoberfläche in Abhängigkeit von der Höhe über dem Boden gemessen (Tab. 6.34). Die Cartogam lieferte innerhalb von 35 Minuten ein mit dem Gamma-Feld überlagertes Schwarzweißbild, das ebenfalls wie die iPIX eine erhöhte Gamma-Aktivität im unteren Bereich des Gebindes erkennen ließ. Allerdings zeigten sich auch bei dieser Kamera Artefakte außerhalb des Objekts.

Tab. 6.34 Kontrollmessung der Kontaktdosis am Fass mit dem „Thermo Scientific RadEye B20“

Höhe über Boden [cm]	Dosisleistung (Kontakt) [$\mu\text{Sv/h}$]
70	9,6
60	19,6
50	55,8
40	57,3
30	81,6
20	86,4
10	84,3

6.5.4.1.3 Ergebnisse Test 1 „Fass Rückstände“: Polaris-H und Apollo von H3D

Im Juli 2016 konnten vergleichende Messungen mit den Gamma-Kameras Polaris-H und Apollo der US-amerikanischen Firma H3D in der Geothermieanlage in Soultz-sous-Forêts durchgeführt werden. Begonnen wurde ebenfalls mit dem „Fass“. Da es sich bei beiden H3D Geräten um spektrometrisch messende Geräte handelt, wurde mit dem portablen Gamma Strahlungsmonitor „Nuc-Scout“ im vorab zum Vergleich ein Gamma-Spektrum erstellt (Abb. 6.98). In der Tab. 6.35 sind die Kamera-Parameter und zusätzlichen Informationen zur Messung aufgelistet.

Tab. 6.35 Polaris-H / Apollo: Messparameter am Fass Rückstände

Objekt	Abstand [m]	Messzeit [hh:mm:ss]	Counts (total/imaged)	ODL Kameraebene [$\mu\text{Sv/h}$]	ODL Oberfläche Fass (RadEye B20) [$\mu\text{Sv/h}$]	Bemerkungen
Fass	3,0 m	00:12:59	393333/24540	1,5	Siehe Tab. 6.32	Polaris-H
Fass	2,0 m	00:09:30	888188/70664	5,4	Siehe Tab. 6.32	Apollo

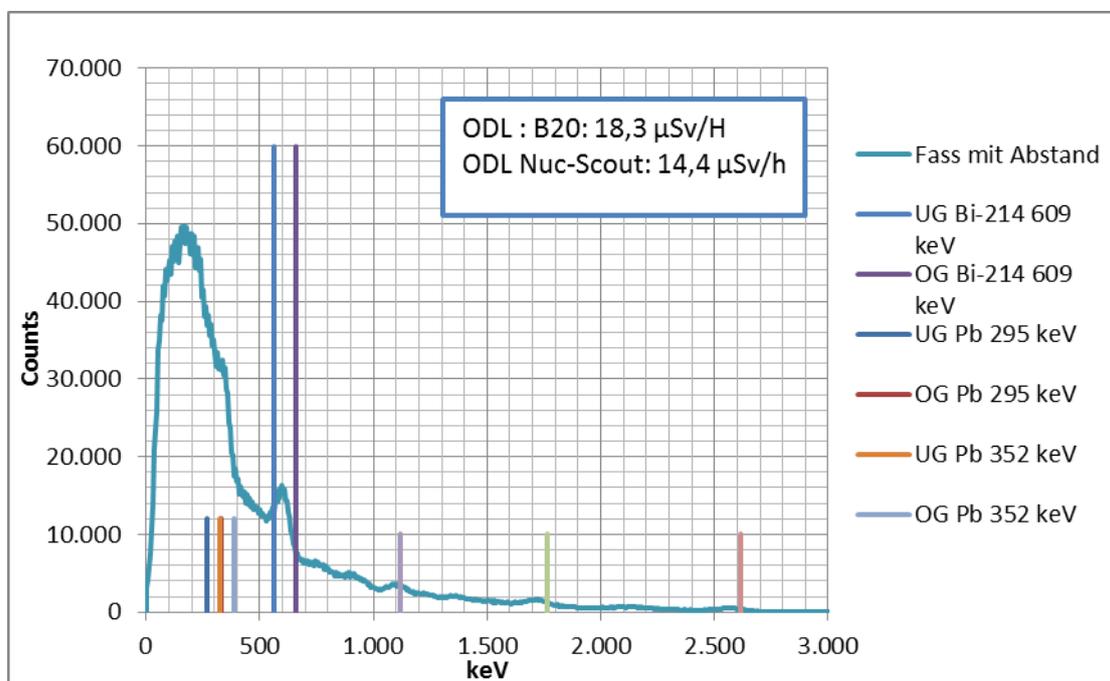


Abb. 6.98 Gamma-Spektrum vom „Fass Rückstände (Objekt 13)“ (Nuc-Scout, Fass mit Abstand)



Abb. 6.99 Polaris-H (l)/Apollo (r): Die überlagerten Gamma-Bilder vom Fass Rückstände (Objekt 13)

Mit der Polaris-H Kamera / der Apollo Kamera gelang es, aus 3 bzw. 2 Metern Entfernung und in nur 13 bzw. 9,5 Minuten Messzeit unter Nutzung des gesamten Energiebereichs von 250 bis 1500 keV jeweils ein aussagekräftiges Gamma-Bild zu liefern (Abb. 6.99).

Die Erkennung einer inhomogenen Aktivitätsverteilung im Fass war für beide Kameras unproblematisch. Die Lokalisierung des Aktivitätsmaximums im unteren Drittel des Fasses war deckungsgleich zu den zuvor getesteten Kameras. Die Zählstatistik ist bei beiden Kameras, insbesondere bei der Apollo-Kamera mit einer gegenüber der Polaris H vier Mal größeren Detektormatrix, ausgezeichnet.

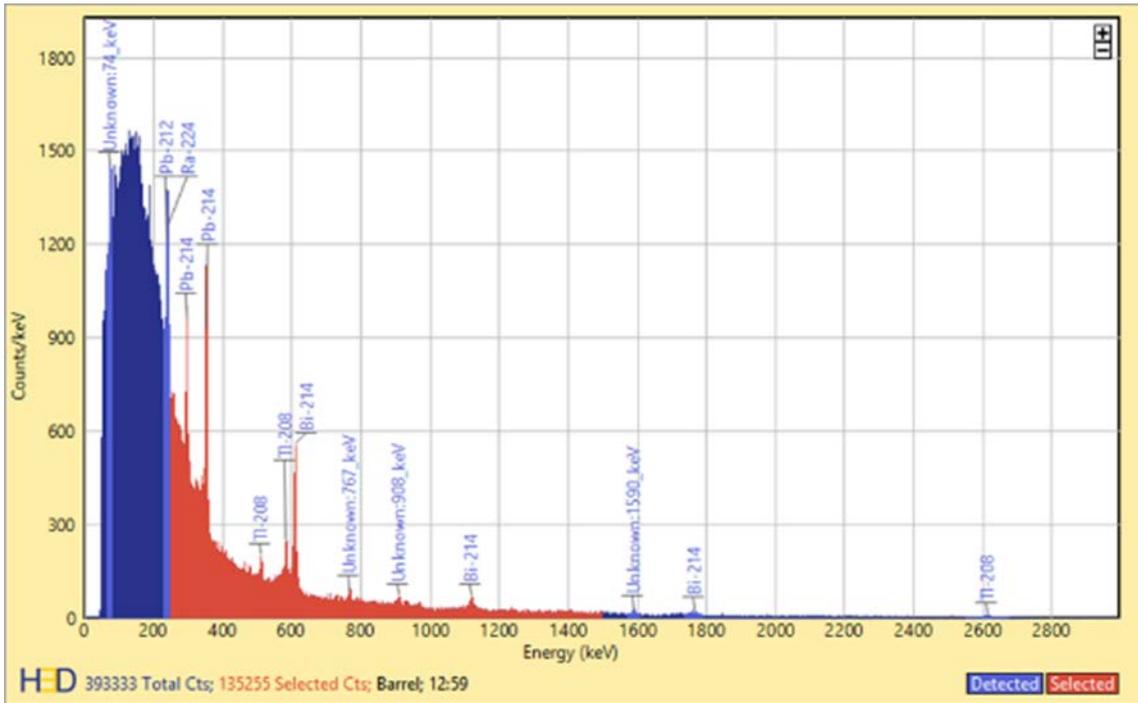


Abb. 6.100 Das dem Gammabild (Abb. 6.99) zugeordnete Gamma-Spektrum der Polar-H Kamera

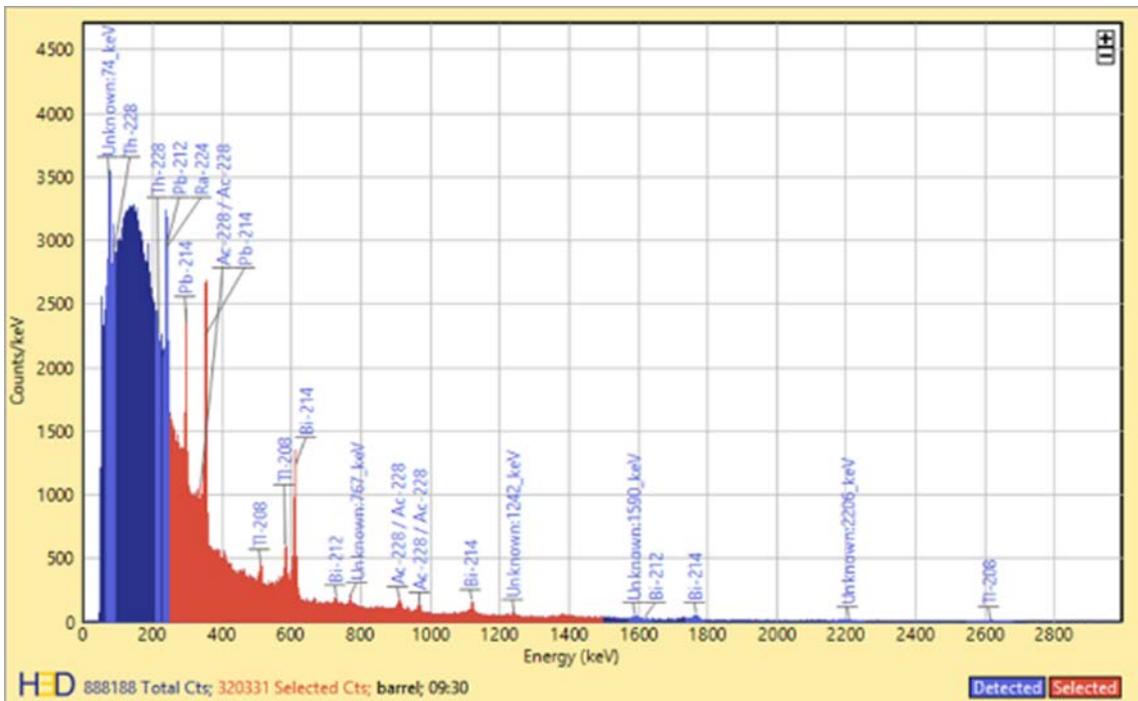


Abb. 6.101 Das dem Gammabild (Abb. 6.99) zugeordnete Gamma-Spektrum der Apollo Kamera

Wie aus Abb. 6.100 und Abb. 6.101 ersichtlich, können die bereits mit dem Nuc-Scout gefundenen Nuklide der U-238 und Th-232 Reihe (Abb. 6.98) sehr gut in den Gamma-Spektren der Polaris-H und der Apollo wiedergefunden werden.

Die bei den H3D Kameras mögliche nuklidspezifische Visualisierung kann neue Möglichkeiten bei der Aufklärung von Mechanismen der Scale-Bildung an Anlagenteilen eröffnen (Abb. 6.102).

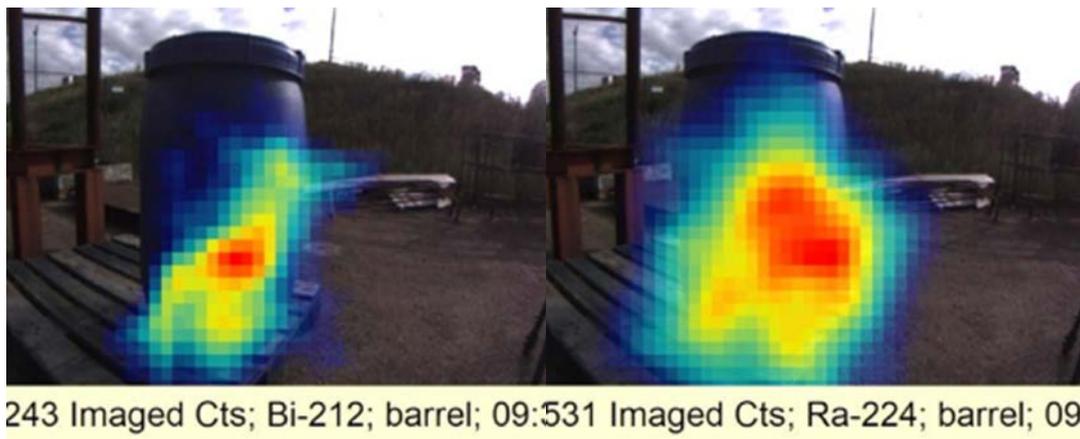


Abb. 6.102 Nuklidspezifische Gamma-Visualisierung (Apollo von H3D)

Zwar bedingt eine nuklidspezifische Visualisierung weniger Counts für die Bildgebung, mit der Auswahl zusätzlicher Nuklide aus den natürlichen Zerfallsreihen kann jedoch die Zählstatistik verbessert werden.

6.5.5 Weitere Tests

Bei weiteren Einsätzen der oben aufgeführten Gamma-Kameras wurden diverse Anlagenteile untersucht. Insgesamt standen 13 Anlagenteile für die Untersuchungen zur Verfügung, die entweder im ausgebauten Zustand oder im Betriebszustand mit den Gamma-Kameras vermessen wurden. Neben der Visualisierung der Aktivitäten von Scale im Reinjektionsfilter wurden Aktivitätsverteilungen in Verdampfern ebenso wie in Rohrleitungen untersucht.

Der Versuch, das Gamma-Feld ausgedehnter Objekte in der Totale darzustellen, führte trotz einer sehr langen Messzeit von über einer Stunde aufgrund der niedrigen Count-Rate von 2,01 cps nur zu einer unpräzisen Darstellung der Aktivitätsverteilung im Inneren des Anlagenteils mit Artefakten außerhalb des Objekts. Erst die Verringerung des Abstands auf < 1 m erbrachte bei einer zweiten Messung mit einer Messzeit von ca. 0,5 h annähernd aussagekräftige Informationen über mögliche (innenwandige) Kontaminationen.

Bei ausgedehnten Objekten besteht die Problematik einer korrekten Visualisierung der ortsabhängigen Dosisleistung des Objekts mit einer Gamma-Kamera darin, dass aufgrund der nicht einheitlichen Entfernung aller Objektteile ohne Abstandskorrektur eine verfälschte Dosisleistungsverteilung visualisiert wird. Aufgrund des geringsten Abstands zum Objekt sieht die Kamera die Mitte des Objektes als Zentrum der höchsten Aktivität. Das Abstandsgesetz dominiert hier die Varianz der Dosisleistungswerte.

Dieses Problem tritt selbstverständlich bei allen vermessenen Objekten und bei allen Kameras auf, gewinnt aber mit zunehmender Größe des zu vermessenden Objekts an Bedeutung. Prinzipiell lösen lässt sich dieses Problem mit einem vorgesetzten Fächerkollimator und softwaregestützter Entfernungskorrektur. Ein Fächerkollimator verringert jedoch die Effizienz der Detektion und macht die Gamma-Kamera unhandlicher und schwerer.

Interessanterweise zeigt aber die nuklidselektive Darstellung der Aktivitäten der typischen Scale bildenden Nuklide mittels der H3D-Kameras am ausgedehnten Objekt das erwartete signifikante Aktivitätsmaximum. Dieses Aktivitätsmaximum kann dahingehend interpretiert werden, dass bei dieser Messung auf einzelne nuklidspezifische Gamma-Linien fokussiert wurde und nicht der den überwiegenden Teil der Dosis ausmachenden Compton-Untergrund subsummiert wurde. Mit der spektroskopischen Auflösung des Detektorsystems ergab sich somit eine verbesserte Lokalisierung des Dosisleistungsmaximums auf Objektebene. Einschränkend ist zu erwähnen dass die Zahl resultierender Impulse (530), die für das Bild verwendet werden, bei der energiedispersiven Darstellung deutlich geringer und damit der Fehler der Messung höher ist. Vorteilhaft für den Einsatz der H3D Kamera ist es, dass beide Bilder aus einer Aufnahme erzeugt werden.

Bei der Betrachtung identischer Objekte mit den beiden H3D-Kameras aus fast identischer Perspektive fiel auf, dass die Aktivitätsmaxima auf Objektebene an unterschiedlichen Punkten lokalisiert wurde. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Visualisierungen ein und desselben Objekts beruht auf den unterschiedlich großen Detektorkristallen der beiden Kameras. Während die Polaris-H mit einem 6 cm^3 großen Detektorkristall nur über 1711 visualisierte Counts zur Bildgebung der Messung verfügte, konnte die Apollo mit einem 24 cm^3 großen Detektorkristall 7867 Counts in jeweils einheitlichen Messzeiten zur Visualisierung nutzen.

Betrachtet man die beiden reinen Gamma-Bilder Abb. 6.103 zeigt sich, dass die Gamma-Visualisierung durchaus eine Frage der Zählstatistik sein kann.

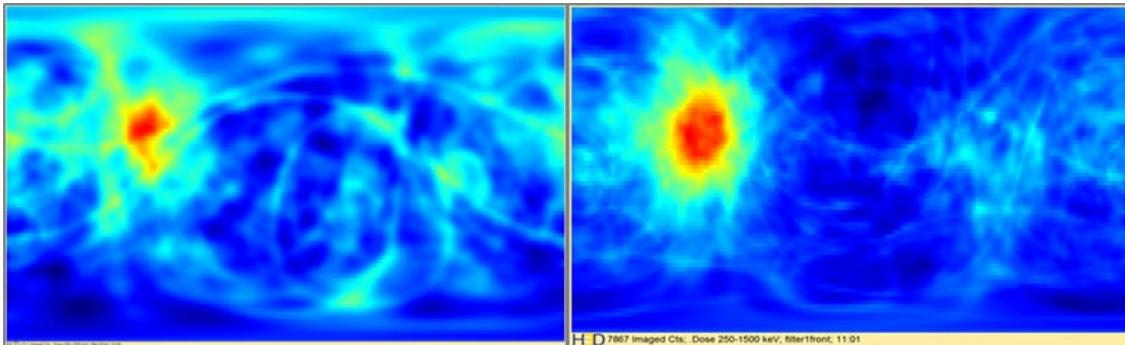


Abb. 6.103 Vergleich der reinen Gamma-Bilder

Bei Detailaufnahmen eines Objektes in Frontalansicht mit der Polaris-H und der Apollo Kamera in einem Abstand von 0,7 m wurden zunächst nicht erklärbare Artefakte, auch außerhalb des sichtbaren Bereichs der Kamera erkannt.

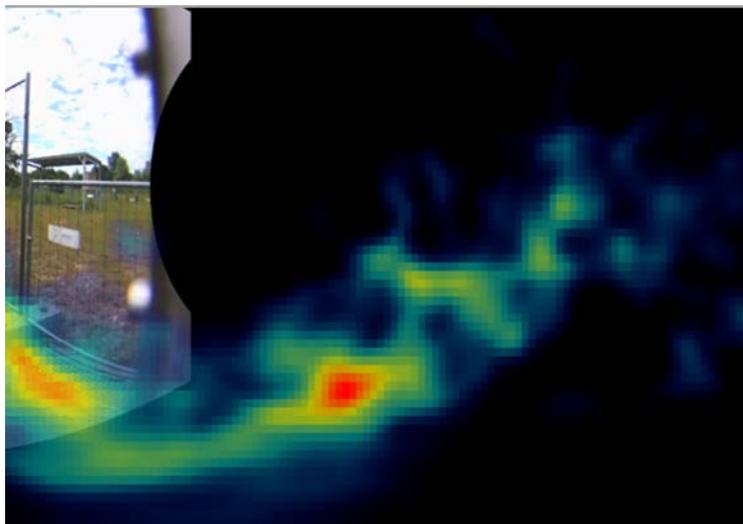


Abb. 6.104 Gamma-Bild der Kameras mit zunächst nicht erklärbaren Artefakten

Unter Nutzung des High-Resolution Visualisierungsmodus in der H3D Auswertesoftware konnte die Lokalisierung der die „Artefakte“ verursachenden Quellen aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass von benachbart positioniertem Bauteil ein deutliches Gamma-Signal emittiert wurde welches als solche zunächst nicht erkannt worden.

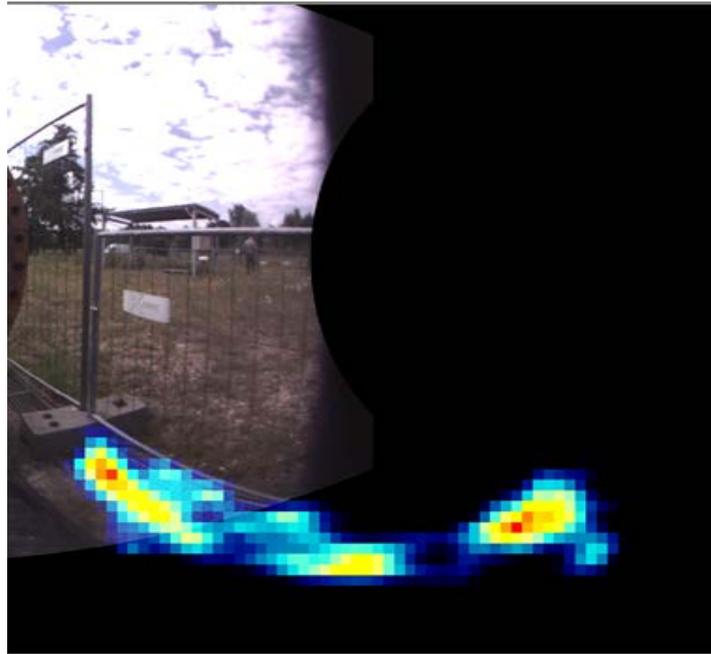


Abb. 6.105 Zunächst nicht als NORM-Quelle erkanntes Bauteil in der High-Resolution Visualisierungsansicht

Diese nicht vorhersehbare Situation zeigt sehr gut, dass eine Gamma-Kamera versteckte Kontaminationen visualisieren kann. Möglich wurde dies durch die 4π -Messgeometrie, die es dem Gamma-Detektor erlaubt, auch hinter die Kamera zu sehen. Durch die „Fischaugenoptik“ der Gamma-Detektion stellen sich seitliche, gerade Linien als geschwungen dar. Diese zufällige Entdeckung zeigt aber auch, dass in komplexen radiologischen Umgebungen keine einfachen Verhältnisse hinsichtlich der Zuordnung von Gamma-Aktivitäten herrschen.

Aufgrund der je nach eingesetztem Kamera-Typ notwendigen unterschiedlichen Vorbereitungsarbeiten und Messzeiten konnten an einem Einsatz der jeweiligen Gamma-Kamera unterschiedlich viele Objekte vermessen werden. Die beschriebenen Tests wurden mit allen drei Kameratypen durchgeführt und kamen so in Betracht für eine vergleichende Darstellung der Ergebnisse. Die Resultate von Messungen mit nur einem Kameratyp erbrachten keine prinzipiell neuen Erkenntnisse.

6.5.6 Bewertung und Empfehlungen zum Einsatz von Gamma-Kameras in der NORM-Industrie

Mit einer sehr umfassenden Marktbetrachtung und der Evaluierung der Einsatzmöglichkeiten bildgebender Verfahren von drei Kameramodellen mit Erfassung derer technischer Spezifikationen sowie dem Einsatz unter Feldbedingungen wurden wertvolle Kenntnisse zum Einsatz von Gamma-Kameras in NORM-Industrien gewonnen. Im Folgenden werden die allgemeinen und gerätespezifischen Bewertungen zusammenfassend dargestellt.

6.5.6.1 Allgemeine Bewertungen

- Die in der NORM-Industrie vorherrschenden recht geringen Dosisleistungen erfordern lange ‚Belichtungszeiten‘ (geräteabhängig, teilweise über 1 Stunde).
- Kommerziell erhältliche Gamma-Kameras sind für den Einsatz in der Kerntechnik konzipiert und nicht für die Visualisierung von NORM-Nukliden optimiert (geräteabhängig).
- Messungen zur Visualisierung der räumlichen Verteilung von Dosisleistungen an ausgedehnten Anlagenteilen müssen aus größeren Abständen (einige Meter) durchgeführt werden. Kann aus dieser Entfernung in angemessenen Zeiten (max. 1 Stunde) aufgrund einer zu geringen Empfindlichkeit der Kamera kein aussagekräftiges Gamma-Bild erhalten werden, ist der Einsatz einer Gamma-Kamera nicht zielführend.
- Große Bauteile können über die im Material erzeugten Compton-Photonen einen deutlichen Beitrag zur Dosis liefern und können daher Hot Spots „überstrahlen“.
- Die visualisierten Aktivitäten von gammaaktiven Nukliden werden durch das Abstandsgesetz bestimmt. Gamma-Kameras mit integrierter Entfernungskorrektur der am Ort des Detektors gemessenen Gamma-Aktivitäten sind z. Zt. nicht verfügbar. Eine Abstandskorrektur erfordert gegenwärtig eine aufwendige Offline-Nachbearbeitung durch externe Software. Somit ist die Erstellung von detaillierten Karten der Strahlungsintensität (Dosisleistung) an Anlagenteilen nach dem gegenwärtigen Stand der Technik nicht ohne weiteres möglich.
- Aussagekräftige, quantitativ korrelierbare Visualisierungen der Dosisleistung eines räumlich ausgedehnten Objektes werden nur dann erhalten, wenn der durch das geräteabhängige Messfeld (FOV) vorgegebene Messabstand bedeutend größer als

die horizontale oder vertikale Objektausdehnung ist. Andernfalls dominiert das Abstandsgesetz bei der quantitativen Visualisierung der Gamma-Feldstärken von Objekten.

- Es sind Kenntnisse zum Nuklidvektor erforderlich (in Geothermieranlage nur teilweise bekannt, Ausnahme: Pb-210-Kontaminationen)
- Der Betriebsablauf wird bei den Messungen mit Gamma-Kameras nicht oder sehr wenig beeinflusst.

6.5.6.2 Gerätespezifische Bewertungen

Im Folgenden werden die aufgrund der bei der Durchführung von Tests in einer Geothermieranlage gesammelten Erfahrungen gerätespezifische Bewertungen der getesteten Gamma-Kameras hinsichtlich ihrer Eignung zur radiologischen Charakterisierung von Anlagen in der NORM-Industrie aufgeführt.

6.5.6.2.1 Cartogam von Canberra

Die Cartogam Kamera vom Pinhole-Typ entstammt aus einer früheren Generation der Gamma-Kameras. Die Handhabung der Kamera wird durch das hohe Gewicht von 15 kg erschwert. Die große Masse der Kamera kann jedoch anwendungsbedingt durch eine wirksame Geräteabschirmung der nicht kollimierten Photonen von Vorteil sein. Die Pinhole Kamera punktet durch einen weiten zur Visualisierung verfügbaren Energiebereich 50 keV - 2 MeV. Die Empfindlichkeit der Cartogam-Kamera ist gemäß Datenblatt um den Faktor 60 niedriger als bei der Polaris-H (Cs-137). Dies hat erheblich längere Messzeiten zur Folge. Das optische Bild ist durch die gemeinsame Nutzung einer CCD-Matrix für die visuelle Detektion und Gamma-Detektion nur schwarz-weiß und wenig kontrastreich. Die Softwareumgebung zur Auswertung der Messungen entspricht dem Zeitpunkt der Entwicklung des Systems.

6.5.6.2.2 iPIX von Canberra

Gamma-Kameras, die sich im nuklearen Bereich (für den sie entwickelt wurden) bewährt haben, sind nicht immer für den NORM-Bereich geeignet. Für die iPIX gilt gemäß einem Hinweis von Canberra, dass bei einer sehr niedrigen Dosisleistung der Anlagenteile die Anwesenheit aller Nuklide der U-238 Zerfallsreihe, die teilweise im hochenergetischen

Bereich emittieren, in der Maske der Kamera eine starke Compton-Streuung im niederenergetischen Bereich (Bereich der besten Detektoreffizienz) verursachen. Die niederenergetischen Photonen der natürlichen Radionuklide wurden durch diesen Compton-Anteil überlagert. Das dadurch bedingte ungünstige statistische Verhältnis zwischen Compton- und Photo-Effekt (Photonen mit Richtungsinformation) erschwert die computergestützte Berechnung des resultierenden Gamma-Bildes. Eine nuklidspezifische Visualisierung ist bei dieser Kamera nicht möglich. Bei hohen Dosisleistungen am Detektor (ab ca. 1 $\mu\text{Sv/h}$ am Detektor), d. h. mit entsprechend niedrigen Abständen und ausreichenden Messzeiten (ca. 30 Minuten) ist die Kamera auch bei NORM-Rückständen erfolgreich (siehe Beispiel Fass). Unter Berücksichtigung der o. g. konstruktiven Besonderheiten ist diese Gamma-Kamera nur eingeschränkt tauglich für einen Einsatz in der NORM-Industrie.

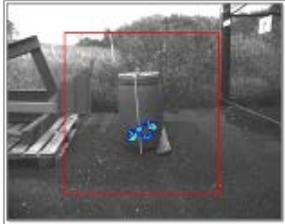
6.5.6.2.3 Polaris-H und Apollo von H3D

Die modernen Kameras entsprechen dem Stand der Technik. Als Quantensprung in der Gamma-Kameraentwicklung kann die Nutzung der Compton-Photonen zur Gewinnung von Richtungsinformationen bezeichnet werden. Weitere Pluspunkte sind die 4π (360°) Geometrie des Gamma-Sichtfeldes (FOV), die mögliche Echtzeit-Spektroskopie und die damit verbundene Darstellung nuklidspezifischer Gamma-Bilder sowie die Möglichkeit der Verwendung von editierbaren Nuklidbibliotheken. Nuklidspezifische Gamma-Bilder können beispielsweise den Prozess der Scale-Bildung in Anlagenteilen visualisieren. Nachteilig bei den getesteten Modellen ist die Untergrenze der optischen Detektion von 250 keV: Ra-226 (186 keV) kann nicht visualisiert, wohl aber spektrometrisch gemessen werden. Dieser Nachteil wurde bei den 2018'er Modellen bereits behoben.

6.5.6.2.4 Tabellarischer Überblick

Einen tabellarischen Überblick über die Testergebnisse der im Rahmen des Vorhabens eingesetzten Gamma-Kameras gibt Tab. 6.36.

Tab. 6.36 Zusammenfassender Vergleich der getesteten Gamma-Kameras

	iPIX (Canberra)	Cartogam (Canberra)	Polaris-H/Apollo (H3D)
Objekt /Zeit	Nov. 2015	April 2016	Juni 2016
Fass Nr. 13			
Optisches Bild/ Gamma Bild			
Eigen- schaften	+ Empfindlichkeit - Störung der Richtungsinformation durch Bildung von Compton-Photonen in Maske bei Anwesenheit von hochenergetischen natürlichen Nukliden	+ gute Abschirmung des Detektors gegen Compton-Photonen - Gewicht - Empfindlichkeit (lange Belichtungszeiten)	+ γ -spektroskopische Infos + hohe Empfindlichkeit durch Nutzung der Compton- Photonen + keine kodierte Maske oder Pinhole für Richtungsinformation notwendig + FOV: 2π (179°) + 50 keV-3 MeV (Spektroskopie), 250 keV-3 MeV (imaging)

6.5.6.3 Einschränkenden Bedingungen beim Einsatz einer Gamma-Kamera

Ein erfolgreicher Einsatz einer Gamma-Kamera zur radiologischen Charakterisierung einer Geothermie-Anlage stellt aufgrund der gegebenen Nuklidvektoren spezifische Anforderungen an die technischen Leistungsparameter der Kamera. Wertvoll ist eine hohe Detektoreffizienz im Bereich der zu detektierenden natürlichen Radionuklide sowie eine nuklidselektive Detektion. Dies kann offensichtlich zurzeit nur von den H3D-Kameras, die auch den Compton-Anteil zur Gamma-Bildgebung nutzen, gewährleistet werden.

Prinzipielle Einschränkungen sind zu erwarten, wenn die zu dokumentierenden Kontaminationen in der Größenordnung der Hintergrundstrahlung vorliegen. Auch durch eine Verlängerung der Aufnahmezeiten der Gamma-Kamera ist durch das gegebene Signal-Rausch-Verhältnis keine Qualitätsverbesserung mehr erreichbar.

Dem Ziel einer radiologischen Charakterisierung einer komplexen Anlage im NORM-Bereich aus größeren Entfernungen mit einer Gamma-Kamera steht entgegen, dass aufgrund des Abstandsgesetzes die Dosisleistungen am Detektor der Kamera sehr schnell mit zunehmender Entfernung abnehmen. Aussagekräftige Bilder aus größeren Entfernungen könnten nur durch eine noch nicht bei den getesteten Kameras umgesetzte Entfernungskorrektur erhalten werden.

6.6 AP7: Nuklidspezifische Messung inwandiger Kontaminationen unter Einsatz rohrgängiger Detektorsysteme

Die investitionsintensivsten Anlagenteile von Geothermiekraftwerken sind die Produktions- und Reinjektionsbohrungen. Durch inwandige, zum Teil radioaktive Anlagerungen (sogenannte Scale) in der Verrohrung der Reinjektionsbohrung, kann die Rückführung des Thermalwassers behindert werden, wodurch es zu Einschränkungen des Kraftwerksbetriebs kommen kann. Um das Ausfallrisiko dieser Anlagenteile zu reduzieren, sollte deren Funktionalität in einem besonderen Maße überwacht werden. Weiterhin müssen diese Ablagerung beim Rückbau der Anlage gegebenenfalls strahlenschutz- und entsorgungstechnisch berücksichtigt werden. Die Überwachung der Scaleentwicklung bzw. deren Identifizierung in der Reinjektionsbohrung ist dabei mit Hilfe rohrgängiger Detektoren möglich.

Die Industrie, z. B. für die Lagerstätten erkundung, bietet eine Vielzahl unterschiedlicher geophysikalischer Messverfahren an (Abb. 6.106), die sich grundsätzlich für die Messung/Identifizierung von Scale eignen. Zur Erfassung der Scaleentwicklung werden jedoch aufgrund deren radioaktiver Eigenschaften (Emission von γ -Strahlung) nur die sogenannten Gamma-Ray Sonden³ (GR-Sonden) zur Messung der natürlichen Gammastrahlung betrachtet. Infolge des radiologischen Ungleichgewichtes in der Reinjektionsbohrung zwischen den Mutternukliden (Uran und Thorium) und deren Töchtern (insbesondere Radium mit seinen Folgeprodukten) ist, mit Blick auf die sich gegenüber den typischen Anwendungsfelder ergebenden Messwerte, insbesondere auf die korrekte Interpretation der Detektorsignale zu achten.

³ Gamma-Ray (GR); auch GR Logging Tool oder kürzer GR-Tool

Die Messung der natürlichen γ -Strahlung dient häufig der Bestimmung der Lithologie. Sie liefert somit ein charakteristisches Tiefenprofil, welches zur Teufen-Korrelation herangezogen werden kann. Natürliche radioaktive Elemente kommen in unterschiedlicher Konzentration in den meisten Gesteinen vor. Neben Ka-40, welches vor allem in bestimmten Tonmineralien zu finden ist, stammt die natürliche γ -Strahlung im Gestein vor allem aus den instabilen Isotopen der Uran- und Thorium-Zerfallsreihen.

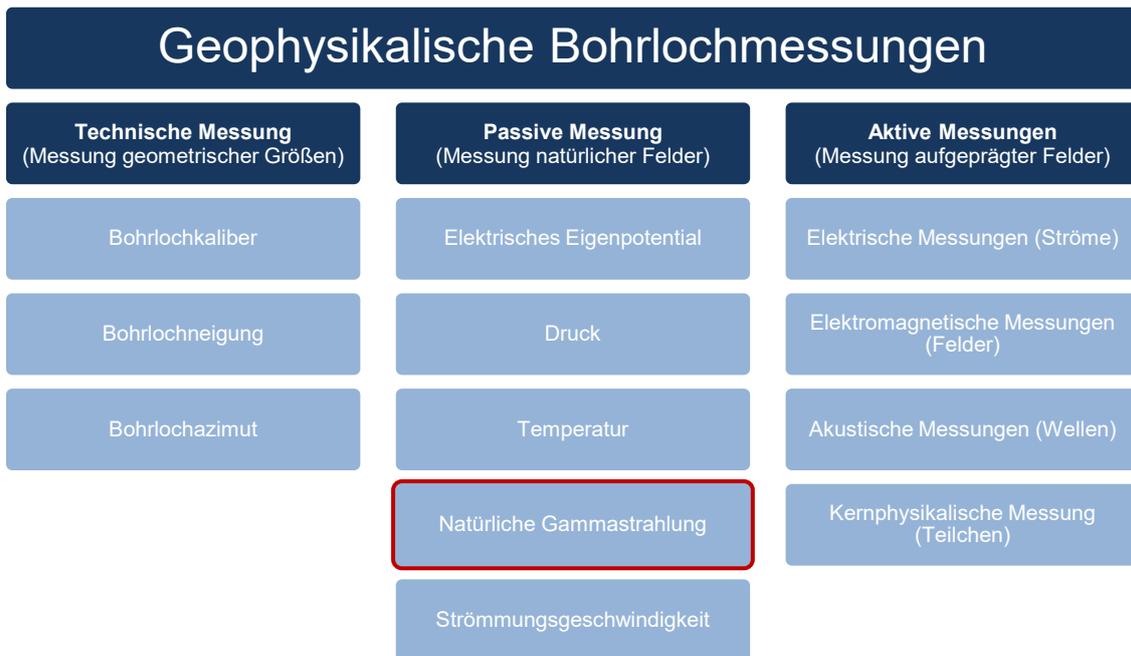


Abb. 6.106 Übersicht geophysikalischer Messverfahren für die Bohrlochmessung /ZSC 05/

6.6.1 Kernphysikalische Voraussetzungen für den Einsatz von GR-Sonden

In der Natur kommen neben dem Zerfall des K-40 Isotops, drei weitere natürliche Zerfallsreihen vor (U-238, U-235 und Th-232), deren Elemente in Folge des radioaktiven Zerfalls unter anderem γ -Strahlung emittieren. Durch die Messung dieser γ -Strahlung (auch γ -Quanten oder Photonen) lassen sich Rückschlüsse auf die Gesteinszusammensetzung und deren Herkunft ziehen. Die emittierte γ -Strahlung, genauer deren Energie, ist nuklidspezifisch und ermöglicht daher bei entsprechender Messung, die Identifikation

der radioaktiven Elemente. Im Gegensatz zur α - und β -Strahlung besitzt nur die γ -Strahlung ausreichend Energie, um größere Strecken im Gestein und Bohrlochfluid zurückzulegen und somit von einem Detektor erfasst zu werden⁴.

Die Messung der γ -Strahlung erfolgt je nach Anwendungsgebiet in der Regel mit Szintillationsdetektoren, die unter Einwirkung der γ -Strahlung (s. Kapitel 6.6.1.1) elektrische Ausgangssignale liefern. Diese Signale können als einfache Zählrate (counts per second - cps) oder durch die energieproportionale Impulshöhe (Spektrum) registriert werden. Die aufgezeichneten Impulse sind dabei mit einem natürlichen statistischen Fehler behaftet. Das heißt, es ist praktisch ausgeschlossen trotz gleicher Randbedingungen (Strahlungsquelle, Detektor, Geometrie, ...) zwei identische Messergebnisse zu bekommen /ZSC 05/.

6.6.1.1 Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie

Bei der Detektion bzw. der späteren Auswertung von Messsignalen sind folgende Wechselwirkungen von γ -Strahlung und Materie (z. B. Szintillationskristall) von besonderer Bedeutung:

Photoeffekt: Das Photon (γ -Quant) überträgt die gesamte Energie auf ein Hüllenelektron.

Compton-Effekt: Das Photon wird an einem Hüllenelektron elastisch gestreut.

Paarbildung: Das Photon konvertiert im Kernfeld in ein Elektron-Positron-Paar.

Bei dem **Photoeffekt** überträgt ein γ -Quant seine gesamte Energie [E_γ] auf ein Elektron [e] aus einer (meist inneren) Atomschale, sodass dieses Elektron das Atom mit der kinetischen Energie $E_e = E_\gamma - E_{KL}$ verlässt (E_{KL} - Bindungsenergie des Elektrons auf der Schale). Der entstandene unbesetzte Elektronenzustand wird durch ein Elektron wiederbesetzt, wobei charakteristische Röntgenstrahlung bzw. Auger-Elektronen emittiert werden. Sowohl das zunächst erzeugte schnelle Elektron als auch die Auger-Elektronen werden in einem nicht zu kleinen Festkörper (Detektor) vollständig abgebremst; ebenso

⁴ Die α - und β -Strahlung wird in unmittelbarer Nähe vom zerfallenden Atom absorbiert, und erreicht somit nicht den Detektor und steht zur Nuklididentifizierung nicht zur Verfügung.

wird die Röntgenstrahlung im Allgemeinen absorbiert, sodass im Ergebnis die gesamte Energie des ursprünglichen γ -Quants im Festkörper (Detektor) verbleibt und dadurch den sogenannten Photopeak (im Spektrum) erzeugen.

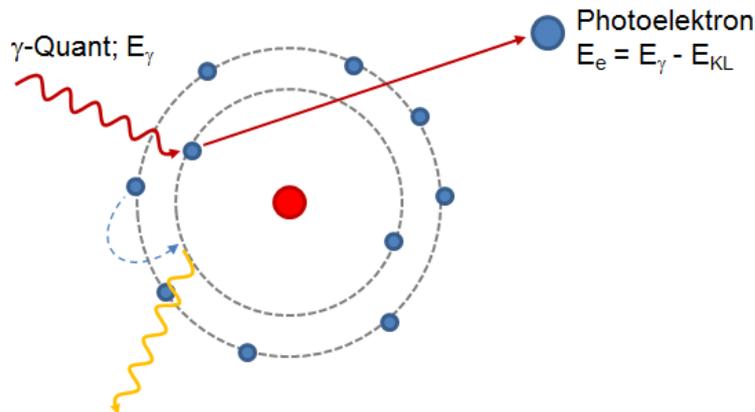


Abb. 6.107 Schematische Darstellung des Photoeffekt

Bei dem **Comptoneffekt** wird das einfallende γ -Quant an einem fast freien Elektron der äußeren Atomschale gestreut ($E_\gamma \gg E_B$). Aus Energie- und Impulssatz lässt sich die im Vergleich zum Ausgangsphoton geringere Energie des gestreuten γ -Quants in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden γ -Quants und dem Streuwinkel θ berechnen. Der maximale Energieübertrag auf das Elektron, welcher der Comptonkante entspricht, wird bei Rückwärtsstreuung erreicht ($\theta = 180^\circ$). Da die Energie vom Streuwinkel abhängt, entsteht ein kontinuierliches Spektrum, welches an der Comptonkante abbricht. Mittels folgender Gleichung lässt sich die zur Comptonkante zugehörige maximale Energie des Comptonphotons berechnen.

$$E_{Compton} = \frac{2 \epsilon E_\gamma}{1 + 2\epsilon} \quad (6.62)$$

mit

$$\epsilon = \frac{E_\gamma}{m_e c_0^2} \quad (6.63)$$

Ein Compton-gestreutes γ -Quant kann aus dem Festkörper (Detektor) entweichen, wobei in diesem Fall nicht die gesamte Energie des primären γ -Quants absorbiert wird. Es

ist weiterhin möglich, dass ein γ -Quant erst nach Rückstreuung aus dem Abschirmmaterial in den Detektor gelangt und dort vollständig absorbiert wird; dies führt zur "Backscatter"-Linie im Spektrum (Abb. 6.109).

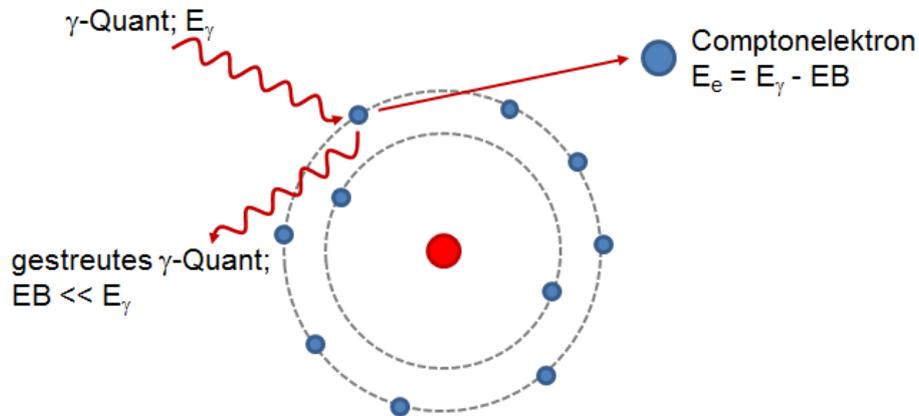


Abb. 6.108 Schematische Darstellung des Comptoneffekt

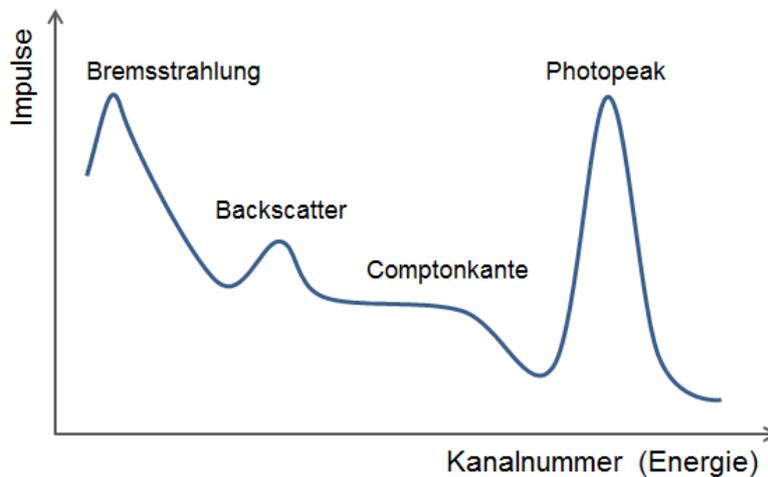


Abb. 6.109 Ideales Spektrum

Paarbildung setzt bei einer Energie von $E_\gamma = 1,022 \text{ MeV}$ ein, da diese Energie der doppelten Ruhemasse eines Elektrons entspricht. Sowohl das Elektron als auch das Positron geben ihre kinetische Energie im Festkörper (Detektor) ab. Durch **Paarvernichtung** entstehen zwei γ -Quanten mit einer Energie von jeweils 511 keV . "Escape"-Linien im γ -Spektrum treten dadurch auf, dass eines der Vernichtungsquanten (oder beide) den Detektor ohne weitere Wechselwirkung verlassen. Wenn der beschriebene Prozess im Abschirmmaterial stattfindet, kann eines der Vernichtungsquanten in den Detektor gelangen, was zur sogenannten **Annihilationsline** führt. In der Regel spielt dieser Prozess erst bei Energie größer

3 MeV eine Rolle, sodass er bei der Betrachtung von natürlicher Radioaktivität von untergeordnetem Interesse ist /HEN 01/.

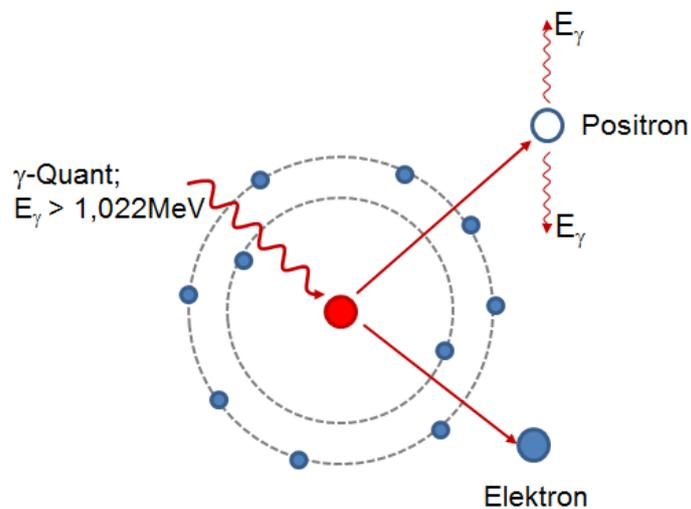


Abb. 6.110 Schematische Darstellung der Paarbildung

6.6.1.1.1 Detektoraufbau

Die Messung der γ -Strahlung erfolgt überwiegend mit Szintillations- oder Halbleiterdetektoren (Tab. 6.37). Unter Einwirkung der γ -Strahlung liefert der Detektor ein elektrisches Ausgangssignal, welches als statistische Folge von Ladungsimpulsen anliegt und ausgewertet werden kann.

Halbleiterdetektoren werden häufig aus einem Silizium- oder Germaniumkristall hergestellt, welche in der Regel gekühlt werden müssen. Sie sind empfindlicher und teurer als Szintillationsdetektoren, weisen dafür aber eine deutlich bessere Energieauflösung auf (Abb. 6.111). Szintillationsdetektoren können aufgrund ihres Materials in organische und anorganische Szintillatoren unterschieden werden, wobei die anorganischen Szintillatoren als Kristalle eingesetzt werden.

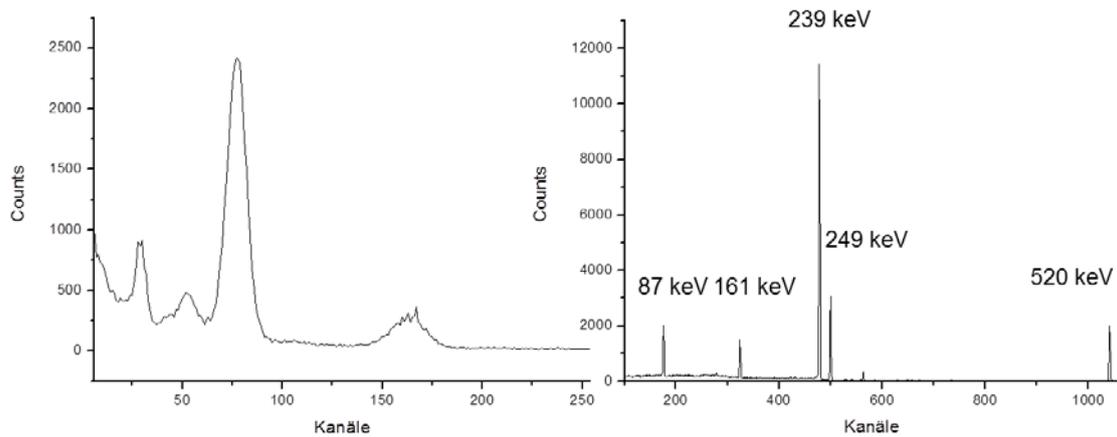


Abb. 6.111 Spektrum von ^{77}As mit Szintillationsdetektor (NaJ-Kristall, links) und Halbleiterdetektor (High Purity Germanium (HPGe), rechts) /GRS 12/

Natriumjodid-(NaJ)-Kristalle (anorganischer Szintillator), die durch den Einbau von Thallium (Tl) fluoreszenzfähig gemacht werden, sind bei den Szintillationsdetektoren aufgrund ihrer guten Nachweiswahrscheinlichkeit sehr weit verbreitet. Das zeitliche Auflösungsvermögen liegt für Szintillationsdetektoren bei ungefähr 10^{-9} s und wird im Wesentlichen durch die Abklingzeit des Szintillationsmaterials und die Durchlaufzeit des Photoelektronenvervielfachers (Photomultiplier) bestimmt. Szintillatoren aus NaJ-Kristallen haben hygroskopische Eigenschaften und müssen daher besonders vor Feuchtigkeit geschützt und verkapselt werden. Aufgrund der großen Verbreitung von Szintillationsdetektoren bei GR-Logging Tools, werden im weiteren Verlauf im Wesentlichen Szintillationsdetektoren beschrieben.

Tab. 6.37 Zusammenstellung verschiedener Detektortypen /KOL 09/

		Detektor	Kühlung	Lichtausbeute*	Abklingzeit [ns]
Germanium	GE(Li)	Halbleiter	Ja		
Silizium	Si(Li)	Halbleiter	Ja		
Lanthanchlorid	LaCl ₃	Szintillator	Nein		
Cäsiumjodid	CsJ(Tl)	Szintillator	Nein	0,40	1000
Lanthanbromid	LaBr ₃ (Ce)	Szintillator	Nein	165	16
Natriumjodid	NaJ(Tl)	Szintillator	Nein	100	230
Bismutgermanat	BGO	Szintillator	Nein	0,15	300

* bezogen auf NaJ-Kristall

6.6.1.1.2 Messprinzip Szintillationsdetektor

Durch ionisierende γ -Strahlung wird der Szintillationskristall zur Emission von Licht angeregt. Die Atome eines Szintillators werden durch die Wechselwirkung mit geladenen Teilchen angeregt. Im Fall von γ -Strahlung erfolgt dies durch den Photoeffekt und den Comptoneffekt (weniger durch Paarbildung) und strahlen ihrerseits die Energie in Form von Lumineszenzlicht wieder ab (Abb. 6.112).

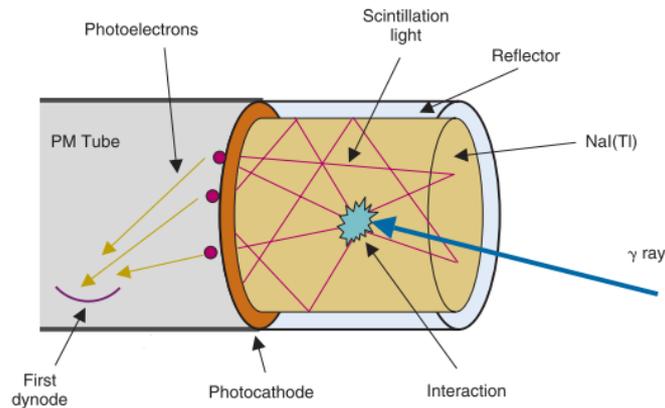


Abb. 6.112 Typische Anordnung eines NaI-Kristalls in einem Szintillationsdetektor /CHE 12/

Durch den Photoelektronenvervielfacher (Photomultiplier) und diverse Verstärker wird anschließend dieses Licht in ein elektronisch messbares Signal umgewandelt (Abb. 6.113). Dabei ist von entscheidender Bedeutung, dass die vom Szintillator abgestrahlte Lichtintensität, bei vollständiger Absorption der γ -Quanten im Detektor, proportional zur Energie der einfallenden Strahlung ist. Je nach Anwendung kommen dabei unterschiedliche Detektormaterialien und -typen zum Einsatz.

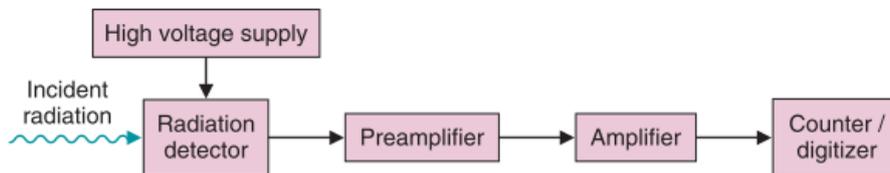


Abb. 6.113 Prinzipielle Darstellung der elektronischen Komponenten eines Strahlungsdetektors /CHE 12/

6.6.1.1.3 Szintillatoren

Die Aufgabe von Szintillatoren innerhalb eines Detektors ist es, mit der zu detektierenden Strahlung in Wechselwirkung zu treten und diese in Form von „Lichtimpulsen“ an einen Photomultiplier weiterzugeben. Als Szintillatoren werden anorganische Kristalle, organische Plastik- oder Flüssigszintillatoren oder Gas-Szintillatoren verwendet. Dabei muss der Szintillationsmechanismus in den verschiedenen Materialien unterschieden werden. So basieren die anorganischen Szintillatoren auf der Lumineszenz als Gittereigenschaft der Kristalle, während in organischen Szintillatoren eine An- und Abregung der Moleküle stattfindet. Bei Gas-Szintillatoren entsteht das Szintillationslicht durch Stöße der sekundären, geladenen Teilchen mit den Gasatomen.

Die Anforderungen an einen Szintillator sind vor allem eine hohe Lichtausbeute, gute Lichtleitung (geringe Selbstabsorption), lineare Abhängigkeit des Szintillationslichts von der deponierten Energie und eine gute Zeitauflösung. Die Transparenz für das eigene Lumineszenzlicht wird durch die Dotierung mit Aktivatorzentren erreicht. Unter guter Lichtausbeute versteht man die effiziente Umwandlung der Anregungsenergie der Teilchen in Lumineszenzlicht.

Für den Energienachweis von γ -Quanten sind anorganische Kristalle vorzuziehen, da sie eine größere mittlere Ordnungszahl Z haben und es dadurch häufiger zum Photoeffekt kommt /CHE 12/.

Die An- und Abregung der Moleküle in organischen Szintillatoren liegt in der Größenordnung von Nanosekunden (10^{-9} s). Plastikszintillatoren haben eine Abklingzeit von ca. 10^{-8} s. Dagegen findet bei Festkörpern, wie Natriumjodid, die An- und Abregung durch Gitterschwingungen in deutlich größerer Zeitkonstante von bis zu 10^{-4} s statt.

6.6.1.1.4 Photomultiplier

Abb. 6.114 zeigt den klassischen Aufbau eines Photomultipliers (Photoelektronenvervielfacher). An der Photokathode werden durch den Photoeffekt Elektronen herausgeschlagen und durch eine anliegende Spannung zur ersten Dynode beschleunigt⁵. Dort

⁵ In der Regel werden durch 10 Lichtblitze ca. 1 bis 3 Photoelektronen erzeugt /CHE 12/.

schlagen sie mehrere Sekundärelektronen aus der Oberfläche, die nun zur zweiten Dynode hin beschleunigt werden. Eine Vielzahl von Dynoden ist hintereinandergeschaltet und so geformt und geometrisch angeordnet, dass möglichst wenige Elektronen verloren gehen. Jede Dynode wird durch einen Spannungsteiler auf ein höheres Potential gebracht als ihre Vorgängerdynode. Die durch die Beschleunigung gewonnene Energie wird beim Auftreffen der Elektronen auf die Dynoden zum Erzeugen weiterer freier Elektronen genutzt. So wird die Elektronenanzahl mit einem material- und spannungsabhängigen Verstärkungsfaktor pro Dynode vervielfältigt und an der Anode in proportionale Stromimpulse umgesetzt.

Jedes auftreffende Elektron löst ca. 3 bis 6 Sekundärelektronen aus dem Dynodenmaterial. Somit werden die Elektronen bei einer Potentialleiter von 10 Dynoden und einem Dynodenfaktor von 6, um den Faktor 6^{10} ($\sim 6 \cdot 10^7$) verstärkt. Das Potentialgefälle entlang der Dynodenkette wird üblicherweise über einen Spannungsteiler angelegt /CHE 12/.

Die Stromimpulsmessung entspricht im Prinzip dem Zählen der Elektronen, die an der Anode ankommen. Die Proportionalität kann durch eine schwankende Zahl an Lichtquanten im Kristall, unterschiedliche Quantenausbeute an der Photokathode, inhomogene Oberflächen und schwankende Elektronenvervielfältigung gestört werden. Dies führt zu einer Linienverbreiterung im Spektrum, die in der Größenordnung von etwa 10 % der γ -Energie liegt. Wenn man ein Signal an einer mittleren Dynode abnimmt, ist das Signal zwar weniger verstärkt, dafür vermeidet man aber mögliche Sättigungseffekte. Die Linearität zwischen der Intensität des einfallenden Lichts und der Amplitude des ausgehenden Spannungsimpulses ist damit besser erfüllt.

Die am Photomultiplier angelegte „Beschleunigungs-Spannung“ (Hochspannung / Voltage) steuert die Verstärkung des durch das Photon aus der Photokathode herausgelösten Elektrons. Bei sehr hohen Spannungen kann auch ohne Eingangssignal (Photoelektron) ein Signal gemessen werden (Rauschen). Wird die Spannung darüber hinaus erhöht, kann es zu Schädigungen am Photomultiplier kommen. In der Regel liegen zwischen Kathode und Anode Spannungen von 1 – 2 kV an. Ein handelsüblicher Photomultiplier hat ca. 10 – 14 Stufen (Dynoden), d. h. zwischen den einzelnen Dynoden beträgt die Potentialdifferenz ca. 50 – 150 V.

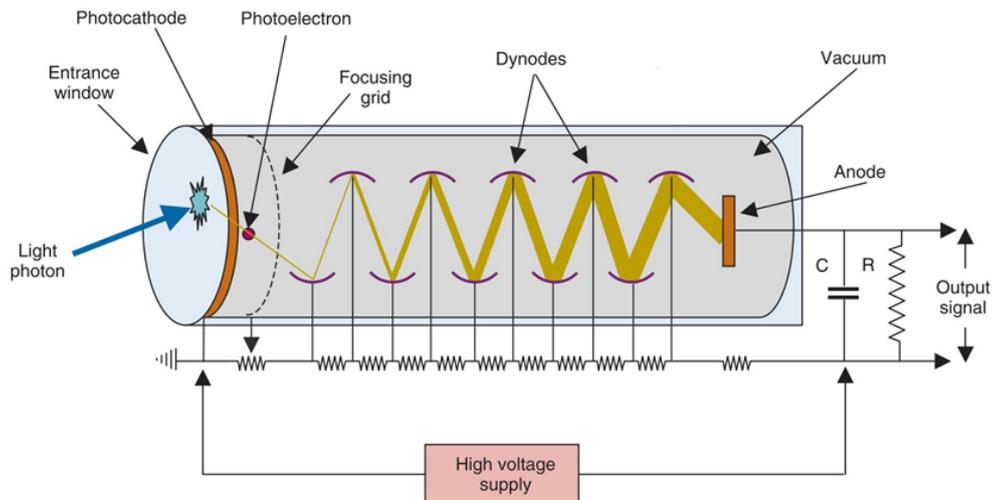


Abb. 6.114 Schematische Darstellung eines Photomultiplier /CHE 12/.

6.6.1.1.5 Signalverarbeitung – Vorverstärker

Um die kurzen Stromimpulse des Photomultipliers zu messen, wird ein ladungsempfindlicher Vorverstärker benutzt, in dem die Stromimpulse in Spannungsimpulse umgewandelt werden. Dabei ist es wichtig, dass die Impulshöhe proportional zur Energie der einfallenden Strahlung ist.

Der Vorverstärker ist idealerweise im Gehäuse des Photomultipliers integriert. Dies hat den Vorteil, dass der Abstand bzw. die Kabellänge zwischen Detektor und Vorverstärker minimiert ist, um ein schwaches Signal bestmöglich zu registrieren.

6.6.1.1.6 Signalverarbeitung – Hauptverstärker

Im Hauptverstärker (Amplifier) werden die Impulse weiter verstärkt, sodass sie anschließend eine Amplitude von einigen Volt besitzen. Bei zu hohen Verstärkungsfaktoren kann es passieren, dass der Hauptverstärker in Sättigung geht und die Impulse nicht mehr differenziert werden. Die Ausgangssignale sollten also eine maximale Spannungsamplitude nicht überschreiten. Die übliche maximale Spannungsamplitude liegt bei ca. 10 V. Unerwünschte Nebeneffekte können zudem durch statistische Schwankungen im Detektor selbst oder in den Widerständen entstehen. Durch Differentiation und Integration über eine geeignete Zeitspanne werden statistisch streuende Schwankungen gemittelt und die Signale werden zur weiteren Verarbeitung geformt. Die Zeitkonstante der Differentiation und Integration wird als „shaping time“ bezeichnet (z. B. 0,5 – 10 μ s) und gilt gleichermaßen für die Differentiation wie für die Integration. Bei der Wahl der

„shaping time“ ist darauf zu achten, dass sie zum einen genügend groß gewählt wird, um die maximale Amplitude innerhalb dieser zu erreichen. Andererseits sollte sie möglichst klein sein, um die Totzeit zu minimieren, innerhalb der kein weiteres Ereignis registriert werden kann. Dies ist der Fall, wenn zwei Ereignisse so kurz nacheinander stattfinden, dass der erste Impuls noch nicht komplett abgeklungen ist, wenn der zweite eintrifft. Das geformte Signal kann am unipolaren Ausgang des Verstärkers abgegriffen werden. Durch eine weitere Differentiation des unipolaren Signals entsteht zusätzlich das bipolare Ausgangssignal, das den Nulldurchgang an der Stelle des Maximums bzw. Minimums des unipolaren Signals hat.

6.6.1.1.7 Signalverarbeitung – Vielkanalanalysator (MCA)

Das Impulshöhenspektrum des Photomultipliers enthält die Zeitinformation der einfallenden Quanten und das vollständige Energiespektrum. Jeder Spannungsimpuls am Ausgang des Hauptverstärkers besitzt eine Amplitude, die proportional zur einfallenden Strahlungsenergie ist. Der Analog-Digital-Wandler (ADC) wandelt die Amplitude des Impulses in eine zu ihr proportionale digitale Zahl. Diese Zahl wird in einem Vielkanalspeicher als Adresse eines Speicherplatzes, nämlich als Kanalzahl interpretiert. Der Inhalt des Speicherplatzes wird jeweils beim Eintreffen eines Pulses an diese Adresse bzw. mit dieser Amplitude um den Wert Eins erhöht. Demnach ist der Vielkanalspeicher eine Anzahl von Zählern, die einzeln vom ADC angesteuert werden. Zusammen mit dem AD-Wandler bildet der Vielkanalspeicher den Vielkanalanalysator (Multi Channel Analyzer; MCA). Die mehrfache Wiederholung der Addition eines Digitalwertes ergibt die Zählrate über der Kanalzahl oder die Häufigkeit der Impulse über der Impulshöhe, was als Impulshöhenspektrum bezeichnet wird. Eine Energiekalibrierung der Kanalzahlen ermöglicht die Umwandlung in ein Energiespektrum. Während der Digitalisierung eines analogen Signals im ADC und während der Speicherung im Vielkanalspeicher kann kein weiteres Signal registriert werden, sodass diese Zeitdauer als Totzeit (dead time) gilt. Bei hohen Zählraten kann die Totzeit bis zu mehreren Prozent der Echtzeit (real time) anwachsen, was zu vermeiden ist.

6.6.1.1.8 Signalverarbeitung – Einkanalanalysator (SCA)

Das bipolare Ausgangssignal des Hauptverstärkers wird auf einen Einkanalanalysator (Single Channel Analyzer; SCA) gegeben, der die Funktion der Signaldiskriminierung hat, wodurch es möglich ist nur γ -Quanten ausgewählter Energien zu registrieren. Durch die Wahl zweier Schwellenwerte (lower level / upper level), kann ein Impulshöhenfenster

gewählt werden. Liegt die Amplitude eines Impulses innerhalb des gewählten Fensters, wird ein Normimpuls erzeugt, der am Ausgang des SCAs zur Verfügung steht.

6.6.1.2 Detektoreigenschaften

Aufgrund unterschiedlicher Anwendungsfelder und Bauweisen, unterscheiden sich Detektoren häufig in ihren Eigenschaften. Entsprechend des geplanten Anwendungsfeldes muss aufgrund der jeweiligen Detektoreigenschaften ein passendes Modell gewählt und entsprechend seiner Bauweise kalibriert werden. Im Folgenden werden wesentliche Detektoreigenschaften kurz beschrieben und erläutert.

6.6.1.2.1 Effizienz

Die Effizienzkurve beschreibt die Nachweiswahrscheinlichkeit (Empfindlichkeit) eines Detektors abhängig von der vorgegebenen Geometrie und der Strahlungsstärke (Nuklid). Mit der Wahrscheinlichkeit für den Photoeffekt bei höheren Energien der Quanten sinkt die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors. Diesen Verlauf beschreibt die relative Effizienzkurve. Die Effizienz $[E_{ff}]$ ist wie folgt definiert:

$$E_{ff} = \frac{m}{m_0} \quad (6.64)$$

wobei m die Zahl der registrierten Impulse (Zählrate) ist und m_0 die Anzahl der in den Detektor einfallenden Teilchen.

Zur Bestimmung der **relativen Effizienzkurve** betrachtet man eine radioaktive Quelle mit verschiedenen, möglichst gut trennbaren und über den Nachweisbereich des Detektors verteilten Energielinien. Mit dem Verzweigungsverhältnis des radioaktiven Zerfalls bestimmt man die relative Effizienz. Bei der Ausbeute (Effizienz) eines Detektors unterscheidet man absolute und intrinsische. Die **absolute Effizienz** ist der Quotient Anzahl der registrierten Impulse zur Anzahl von Strahlungsquanten, die von der Probe emittiert werden. Die **intrinsische Effizienz** ist der Quotient aus Anzahl, der vom Detektor registrierten Impulse, zur Anzahl von Strahlungsquanten, die den Detektor treffen. Die Peak-Ausbeute ist der Quotient der Impulse, die zum Peak beitragen, zur Anzahl der Strahlungsquanten. Für die Ausbeute gilt: je größer, desto besser /PHI 06/.

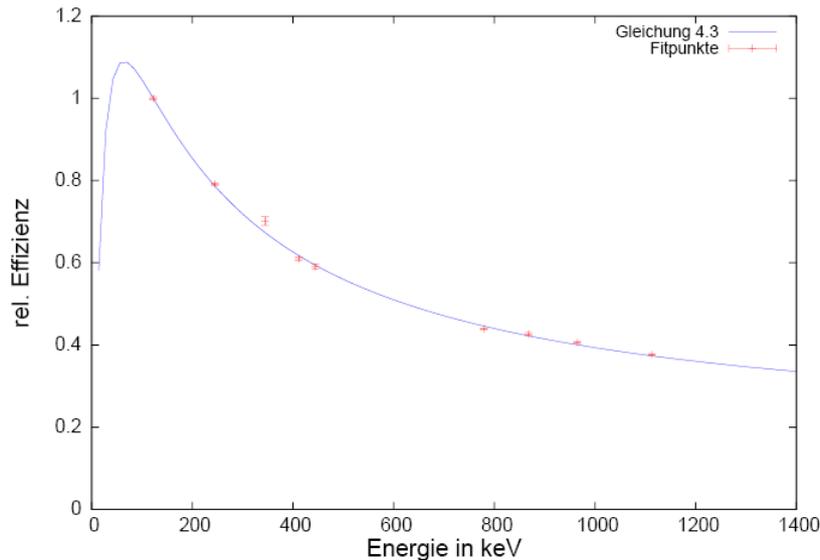


Abb. 6.115 Typische Effizienzkurve eines NaJ-Detektors /MÜL 12/

6.6.1.2.2 Totzeit

Die Totzeit (Dead Time) bezeichnet die Zeitspanne, die der Detektor benötigt um nach dem Nachweis eines Teilchens das nächste Teilchen nachweisen zu können und bestimmt somit die Zeitauflösung des Detektors. Ein Teilchen (γ -Quant), welches innerhalb der Totzeit auf den Detektor trifft, wird nicht registriert. Die Totzeit ist abhängig von der Detektorart und der angeschlossenen Elektronik, sie kann eine konstante Größe haben oder aber von der Teilchenenergie und/oder anderen Parametern abhängen. Bei manchen Detektoren verlängert sich die Totzeit, wenn innerhalb dieser, weitere Teilchen auf den Detektor treffen, wodurch sich die Zählrate weiter reduziert.

6.6.1.2.3 Integrationszeit

Die Zeit, innerhalb der die Gesamtpulse von der Sonde (Detektor) aufgezeichnet werden, ehe ein neues Zeitintervall beginnt. Insbesondere im Zusammenhang mit der Befahrung von Bohrlöchern ist das Verhältnis von Sondengeschwindigkeit (Teufgeschwindigkeit) und Integrationszeit ein wichtiger Parameter für die vertikale Auflösung. Für die meisten Gamma-Ray Sonden liegt die Integrationszeit bei 1 – 2 Sekunden. Das Zeitfenster ist häufig vom Nutzer über die Software einstellbar, und damit im engeren Sinne keine Eigenschaft eines Detektors. Je geringer die Integrationszeit ist, desto größer ist (im Falle einer Bohrlochsonde) die vertikale Auflösung. Die zu wählende Integrationszeit wiederum ist, mit Blick auf die Zählstatistik, im Wesentlichen davon abhängig, wie viele Impulse der Detektor in der

gewählten Integrationszeit erfasst. Die Anzahl der messbaren γ -Quanten hängt sowohl von den Eigenschaften des Detektors, der Geometrie sowie der den Detektor umgebenden Quelle ab.

6.6.1.2.4 Energieauflösung

Die Energieauflösung ist der kleinste Abstand zweier Energien, bei dem zwei Photopeaks innerhalb eines Spektrums noch getrennt ausgewertet werden können. Sie entspricht etwa der Halbwertsbreite jeden Peaks. Die Energieauflösung FWHM (%)⁶ lässt sich wie folgt berechnen:

$$FWHM [\%] = \frac{\Delta E}{E_\gamma} \quad (6.65)$$

wobei ΔE die Peakhalbwertsbreite ist und E_γ die Photopeakenergie (Abb. 6.116).

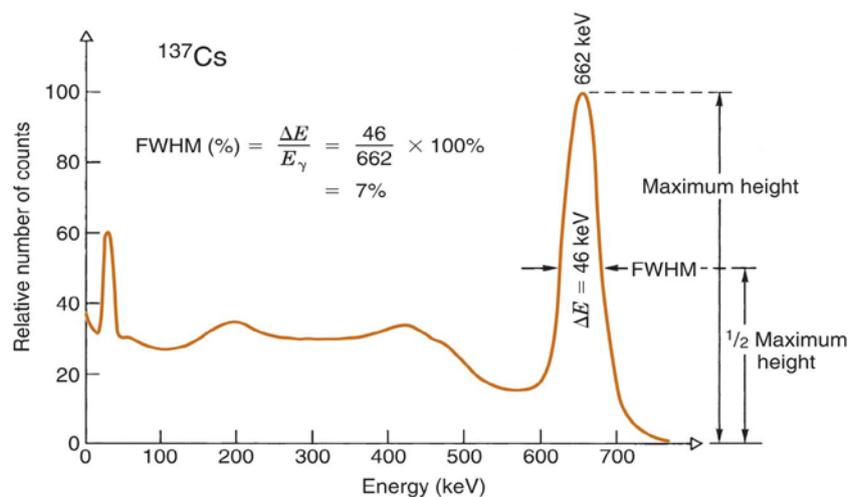


Abb. 6.116 Berechnung der Energieauflösung eines NaJ(Tl) Detektors für ^{137}Cs 662-keV γ -Strahlung /CHE 12/

Aufgrund der geringeren Energieauflösung von Szintillationsdetektoren gegenüber Halbleiterdetektoren (Abb. 6.111) sind Szintillationsdetektoren daher vor allem dort geeignet, wo die Art des Nuklids bekannt ist und es vorwiegend um die mengenmäßige Bestimmung des Nuklides geht. Um die Energieauflösung des Detektors auszunutzen, muss

⁶ Full Width at Half Maximum; FWHM

die Auflösung, d. h. die Anzahl der Kanäle für die Registrierung des Spektrums, passend gewählt werden. Für einen Messbereich 0 – 3 MeV oder 0 – 4 MeV sind z. B. bei einem Halbleiterdetektor 4096 bzw. 8192 Kanäle sinnvoll; bei einem Szintillationsdetektor genügen in der Regel, aufgrund der geringeren Energieauflösung, 512 oder 1024 Kanäle.

In einem NaJ-Kristall werden ca. 40 Lichtquanten pro keV Strahlungsenergie erzeugt; in einem Ge-Detektor entstehen ca. 300 Elektronen pro keV Strahlungsenergie. Daher weisen Halbleiterdetektoren eine deutlich bessere Energieauflösung auf als Szintillationsdetektoren.

6.6.1.2.5 Energiekalibrierung

Die Energiekalibrierung bestimmt den Zusammenhang zwischen Kanalnummer des Detektors und der zugehörigen Energie für die Einstellung der Verstärkerparameter. Die Energie-Kalibrierung erfolgt mit Hilfe der Gammaenergien bekannter Nuklide. Man bestimmt den Kanal des Vielkanalanalysators mit der höchsten Zählrate im Photopeak und ordnet diesem Kanal die Energie des Photopeaks zu. Die Impulshöhe (Kanalnummer) entspricht meist linear der Photonenenergie, sodass zwei Gammalinien als Kalibrierungspunkte ausreichen, um die Zuordnung Kanalnummer zu Energie für das gesamte Spektrum zu erhalten. Unter Umständen genügen auch bekannte Gammaenergien aus dem gewöhnlichen Strahlungshintergrund wie z. B. die Linie des K-40 bei 1461 keV und die Annihilationslinie von Positronen aus der sekundären **kosmischen Strahlung** bei 511 keV.

6.6.1.3 Signalauswertung

Bezüglich der Signalauswertung werden bei GR-Sonden im Wesentlichen zwei Methoden unterschieden (Entstehung der Signale siehe Kapitel 6.6.1.1.1). Während bei der **Gesamtimpulsauswertung** sämtliche detektierte Impulse unabhängig von der Photonenenergie gezählt werden (siehe z. B. gAPI-Messung Kapitel 6.6.1.3.4), wird bei der **Spektroskopie** jeder Impuls entsprechend seiner Photonenenergie aufgenommen und registriert (Abb. 6.117) /MWE 13/. Allgemein lassen sich die folgenden Messprinzipien unterscheiden:

Integrale Messung: Der Detektor zählt alle Ereignisse (z. B. Gammaimpulse) oberhalb einer bestimmten Energieschwelle (z. B. 100 KeV).

Spektrale Messung: Der gesamte Energiebereich des Energiespektrums der Strahlung wird über eine große Anzahl von Einzelkanälen gemessen und entsprechend gezählt.

Selektive Messung: In Kanälen (Energiefenster; Region of Interest - ROI) werden selektiv charakteristische Energiebereiche der Strahlung analysiert (z. B. K-, Th-, U-Kanal); entspricht im Wesentlichen einer Kombination aus integraler und spektraler Messung.

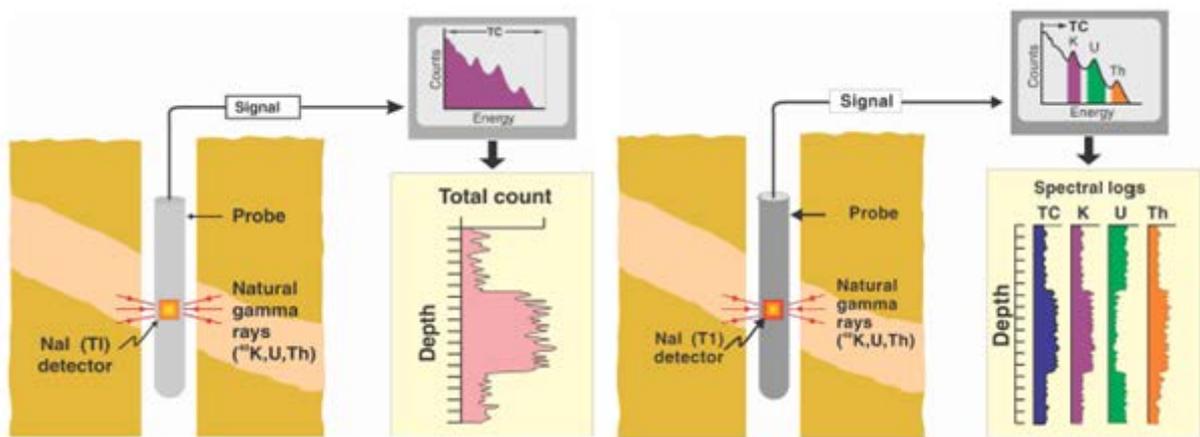


Abb. 6.117 links: Aufnahme sämtlicher Impulse ohne Differenzierung der Photonenenergie; rechts: Aufnahme eines Energiespektrums inklusive selektiver Messung typischer ROIs /MWE 13/

6.6.1.3.1 Gesamtimpulsmessung

Bei der integralen Gammamessung werden die Impulse über den gesamten Energiebereich z. B. 0,1-3 MeV berücksichtigt und ggf. in das internationale Standardmaß (gAPI-Einheiten) umgerechnet.

$$GR(cps) \rightarrow GR(gAPI) \quad (6.66)$$

Diese Einheit bezieht sich, wie in Kapitel 6.6.1.3.4 beschrieben, auf einen Betonblock mit 4 % Kalium (Monazit), 24 ppm Thorium (Glimmer) und 13 ppm Uran (Radium). Der Aktivitätsunterschied zwischen dem beschriebenen radioaktiven Block und einem von Beimengungen freien Block entspricht 200 API-Einheiten.

Mit Hilfe der integralen Gammamessung (Gesamtimpulsmessung) lässt sich in Kombination mit anderen Bohrlochmessgrößen eine lithologische und stratigraphische Gliederung des Bohrprofils auf der Grundlage charakteristischer Aktivitäten der Gesteine erstellen. Diese Interpretation beruht im Wesentlichen auf der Abschätzung des Tongehaltes mit Hilfe des GR-Index auf der Grundlage des bekannten funktionalen Zusammenhangs zwischen Tongehalt und natürlicher Aktivität. Darüber hinaus können Unregelmäßigkeiten in Form von lokal sehr hohen Impulsraten identifizieren werden, die dann in einem weiteren Schritt genauer untersucht werden müssten.

Hinweis: Bei der Gesamtimpulsmessung ist es nicht möglich die Quelle der Impulse zu identifizieren, hierzu sind spektroskopische Messungen mit einer kalibrierten Sonde notwendig. Auch eine API-kalibrierte Sonde gibt lediglich Hinweise auf eine mögliche Zusammensetzung der durchteuften Gesteinsschichten. Welches Gestein/Nuklid dabei welchen Anteil an den registrierten Impulsen hat, lässt sich nicht nachweisen. Mit Blick auf die Geschichte der API-Einheit sowie deren Anwendungsgebiet hat diese Einheit jedoch ihre Stärken und Berechtigung (siehe hierzu Kapitel 6.6.1.3.4).

6.6.1.3.2 Einheit gAPI

Bei einem GR-Log wird die natürliche Radioaktivität (γ -Strahlung) der durchteuften Gesteinsformationen registriert und teufenabhängig aufgezeichnet. Diese wird hauptsächlich durch den Zerfall von $Ka-40$ und radioaktiven Elementen der Uran- und Thorium-Zerfallsreihen verursacht. Zur Detektion werden in der Regel Szintillationszähler mit NaJ-Kristallen verwendet. Da die erwähnten radioaktiven Elemente besonders in Tonmineralien auftreten, zeigt das GR-Log in der Regel die Lage von Gesteinsschichten mit erhöhtem Tonmineralgehalt durch erhöhte Messwerte an /AMM 93/.

Aufgrund unterschiedlicher Bohrlochgeometrien, und sich damit zum Teil stark ändernden Randbedingungen, kann mit Hilfe einer GR-Sonde nicht direkt auf die natürliche Gammastrahlung des Wirtsgesteins geschlossen werden. Die zum Teil großen Schwankungen der Detektorsignale können z. B. aufgrund unterschiedlicher Geometrien im Bohrloch zustande kommen ohne direkt mit dem Wirtsgestein zu korrelieren, darüber hinaus weisen GR-Messsysteme häufig eine unterschiedliche Sensibilität gegenüber der γ -Strahlung auf, z. B. verursacht durch unterschiedliche Kristallgrößen und -materialien oder unterschiedlicher Photomultiplier. Daher kann es vorkommen, dass zwei GR-Sonden in der gleichen Formation möglicherweise unterschiedliche Zählraten/Impulse messen. Grundsätzlich sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen /BEL 59/:

- Spezifische Aktivität der Wirtsformation (Photonen / Sekunde und Gramm),
- Spezifische Aktivität des Bohrlochfluid, der Verrohrung (z. B. Scales) sowie des Zementmantels,
- Eigenschaften des Detektors und des Zählsystems,
- Position des Detektors im Bohrloch,
- Dichte des Fluid im Bohrloch,
- Durchmesser des Bohrloches,
- Stärke und Dichte der Verrohrung und Zementmantels,
- Dichte der Wirtsformation,
- Relative Konzentration der radioaktiven Elemente (Uran, Thorium und Kalium) im Wirtsgestein.

Der physikalische Zusammenhang kann mit der folgenden Formel ausgedrückt werden.

$$dI = A \epsilon \beta(r) \Omega(r) \rho dV \quad (6.67)$$

Dabei entspricht dI dem Signal des Detektors auf ein radioaktives Element, welches sich in einem definierten Volumen dV mit der Dichte ρ und der Entfernung r vom sensiblen Teil des Detektors befindet. A entspricht der Anzahl der emittierenden γ -Photonen pro Sekunde und Gramm Material, $\Omega(r)$ beschreibt den Anteil der emittierenden Photonen, die in Richtung des sensitiven Teil des Detektors austreten, $\beta(r)$ berücksichtigt die Absorption und Streuung der Photonen, die zwischen Volumen dV und Detektor auftritt und ϵ gibt die Effizienz des Detektors an, d. h. ϵ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein auf den Sensor eintreffendes Gammaphoton einen zählbaren Impuls erzeugt /BEL 59/.

Insbesondere der Faktor β ist im großen Maße von der Energie des Teilchens, der Entfernung sowie dem Material zwischen Quelle und Sensor abhängig. Aufgrund der Abschirmung durch das Bohrlochfluid und der Verrohrung wurden bei der Entwicklung der gAPI Einheit lediglich Photonen mit einer Energie von mehr als 0,1 MeV berücksichtigt.

Tab. 6.38 Zerfallseigenschaften von Uran, Thorium und Kalium /BEL 59/

	Zerfälle pro Sekunde und Gramm	Anzahl an Photonen pro Zerfall	Anzahl Photonen pro Sekunde und Gramm (>0,1MeV)	Mittlere Energie der Photonen in MeV
U ⁽⁺⁾	1,23x10 ⁴	2,24	2,8x10 ⁴	0,8
Th ⁽⁺⁾	4,02x10 ³	2,51	1,0x10 ⁴	0,93
K	31,3	0,11	3,4	1,46

(+) im Gleichgewicht

Aufgrund eines fehlenden einheitlichen Standards bei der Auswertung von GR-Logs, die vorwiegend in der Öl- und Gasindustrie durchgeführt werden, wurden das American Petroleum Institut (API) Mitte des letzten Jahrhunderts damit beauftragt, einen einheitlichen Messstandard zu entwickeln, um die Ergebnisse verschiedener GR-Logs vergleichbar zu machen. Als ein Ergebnis dieser Standardisierung wurde im Juni 1959 die gAPI (auch API) Einheit eingeführt und ein entsprechendes Verfahren zur Kalibrierung dieser Sonden entwickelt /BEL 59/, welches bis heute insbesondere in der Öl- und Gasindustrie angewendet wird (Abb. 6.118).

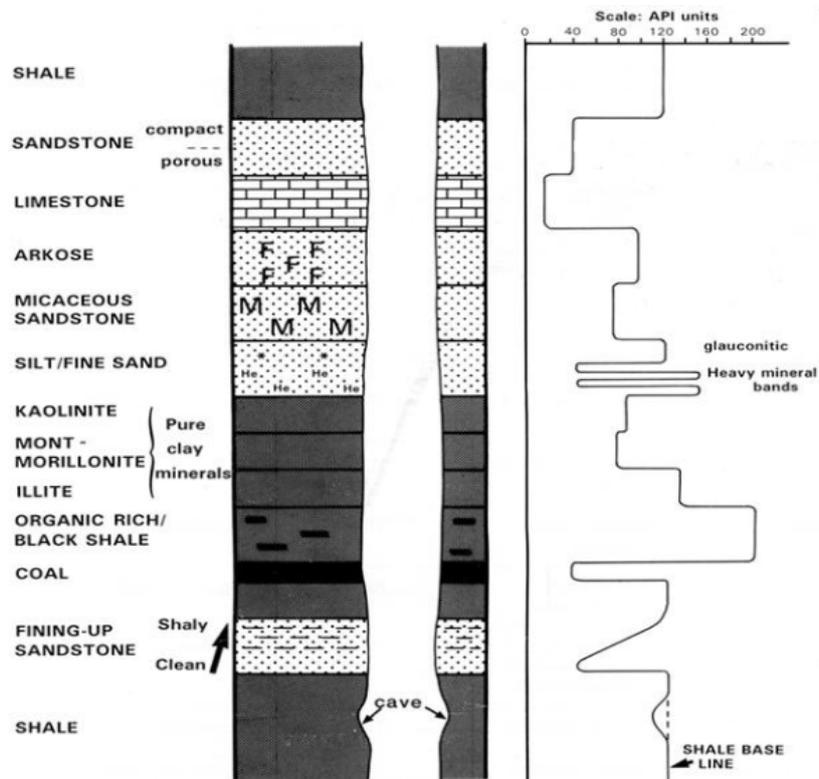


Abb. 6.118 Typisches Bohrerlochprofil mit entsprechender API Einheit /RID 02/

Im Rahmen der Einführung der einheitlichen Messeinheit „API Gamma Ray Unit“ (gAPI) beschloss die Kommission die Herstellung eines Kalibrierungsbohrloches, um eine praktische und zuverlässige Kalibrierung unterschiedlicher Sonden zu ermöglichen. Dieses Kalibrierungsbohrloch (calibration pit) wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Houston errichtet und ist bis zum heutigen Zeitpunkt in Betrieb /LIU 11/. Das Bohrloch besteht im Wesentlichen aus zwei Zonen unterschiedlicher Aktivität. Zone 1 ist praktisch nicht radioaktiv (cold), wohingegen die Zone 2 entsprechend der Zusammensetzung (Uran, Thorium, Kalium) eines durchschnittlichen Schiefergesteines zusammengestellt wurde und somit radioaktiv (hot) ist. Die Aktivität der Zone 2 wurde jedoch gegenüber der natürlich vorkommenden durchschnittlichen Schieferaktivität⁷ verdoppelt (Uran = 13 ppm; Thorium = 24 ppm; Kalium = 4 %), um statistische Abweichungen besser auszugleichen (siehe Abb. 6.119; API-Kalibrierung). Eine gAPI-Einheit ist definiert als 1/200 des Unterschiedes zwischen Zone 1 und Zone 2.

$$I_1 - I_2 = A_1 \varepsilon_1 k_1 - A_2 \varepsilon_2 k_2 = 200 \text{ gAPI} \quad (6.68)$$

Mit k_1 und k_2 als Proportionalitätskonstanten. Daraus ergibt sich für jede kalibrierte Sonde, bei Vernachlässigung energetischer Effekte, für eine bestimmte Formation mit der Aktivität A die folgende Reaktion I:

$$I = Ak \frac{200}{A_1 k_1 - A_2 k_2} \text{ gAPI} \quad (6.69)$$

Bei der Kalibrierung wird die Differenz der aufgezeichneten Impulse (abhängig von der Bauform, Kristallgröße, etc.) zwischen den Schichten der maximalen und minimalen Aktivität auf 200 API festgelegt. Entsprechend der gewählten Aktivität der Zone 2 (doppelte Aktivität eines durchschnittlichen Schiefers) ist daher bei einer Feldmessung für einen durchschnittlichen Schiefer ungefähr 100 gAPI zu erwarten /BEL 59/.

⁷ Analyse von 200 natürlichen Schiefergesteinen ergab die folgende Zusammensetzung:
Uran = 6ppm; Thorium = 12ppm; Kalium = 2%

1% = 10^{-2} = 10 000 ppm = 1 Teil pro Hundert
1‰ = 10^{-3} = 1 000 ppm = 1 Teil pro Tausend
= 10^{-6} = 1 ppm = 1 Teil pro Million

Durch dieses Vorgehen ist davon auszugehen, dass 1 gAPI für jede Sonde, entsprechend des sondenspezifischen Kalibrierungsfaktors, einer unterschiedlichen aber konstanten Anzahl von Impulsen entspricht. Die Anzahl der registrierten Impulse wird dabei aufgrund der zufälligen radioaktiven Zerfallsprozesse zwischen einzelnen GR-Logs derselben Sonde im selben Bohrloch immer variieren (statistische Schwankungen).

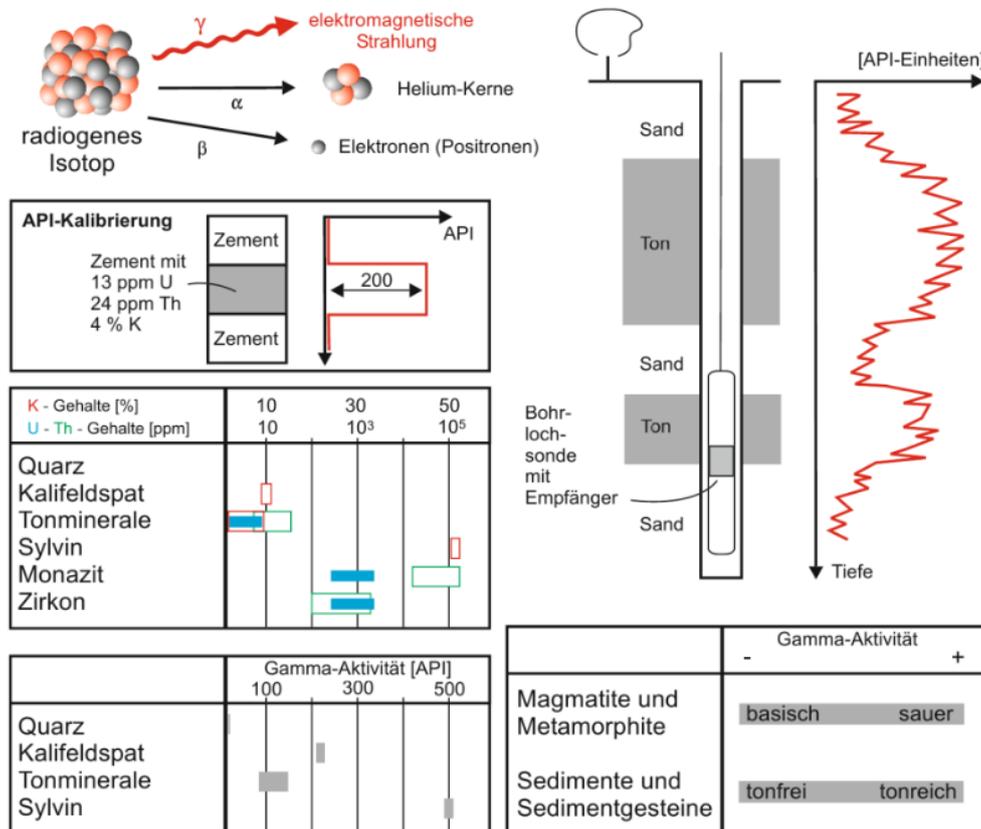


Abb. 6.119 Kalibrierung der Messsonde nach American Petroleum Institut und Messmethodik einer Bohrloch GR-Sonde /SEB 14/

Die API-Kalibrierung dient der Vergleichbarkeit von GR-Messungen weltweit sowie der Korrektur von unterschiedlichen Detektoreigenschaften (z. B. Empfindlichkeit). Die Kalibrierung einer Sonde, insbesondere „im Feld“, kann auch mit einer Gammaquelle (z. B. Cs-137) bei bekanntem API-Wert in einem definierten Abstand r vom Detektor erfolgen.

Eine differenzierte Unterscheidung, welches radioaktive Element zu einer entsprechenden Reaktion der Sonde (i.d.R. counts per second) führt, ist nicht möglich. Dadurch ist der Gebrauch eines solchen Systems bzw. der gAPI-Einheit stark von dem Anwendungsbereich abhängig und speziell für die **Charakterisierung** von Scale in den Reinjektionsbohrungen von Geothermieanlagen nur bedingt geeignet.

Tab. 6.39 Zusammensetzung verschiedener Gesteine /SIE 96/ im Vergleich zu dem API-Kalibrierungsstandard in Houston

	gAPI	Zusammensetzung			spezif. Aktivität [Bq/kg]
API-Kalibrierung	200	4,0	K ¹	[%]	
		24,0	Th ²	[ppm]	
		13,0	U ³	[ppm]	
Saure Magmatite		3,2	K	[%]	997
		12,6	Th	[ppm]	52
		3,5	U	[ppm]	44
					1093
Magmatite		2,8	K	[%]	872
		3,9	Th	[ppm]	16
		1,5	U	[ppm]	19
					907
Basische Magmatite		0,6	K	[%]	187
		1,9	Th	[ppm]	8
		0,8	U	[ppm]	11
					206
Ultrabasite		0,004	K	[%]	1
		0,4	Th	[ppm]	2
		0,05	U	[ppm]	1
					4
Sandstein	50-55	1,48	K	[%]	461
		1,7	Th	[ppm]	7
		1,6	U	[ppm]	20
					488
Tonstein		2,8	K	[%]	876
		12,2	Th	[ppm]	50
		3,7	U	[ppm]	24
					950
Carbonate		0,31	K	[%]	97
		1,1	Th	[ppm]	5
		1,8	U	[ppm]	23
					125

	gAPI	Zusammensetzung			spezif. Aktivität [Bq/kg]
Böden		1,68	K	[%]	523
		10,3	Th	[ppm]	42
		3,2	U	[ppm]	40
					605
¹ Monazit; ² Glimmer; ³ Radium					

6.6.1.3.3 Spektroskopie

Durch eine spektroskopische Auswertung der Sondenimpulse lassen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der radioaktiven Wirtsgesteine ziehen. Dabei werden die detektierten Impulse entsprechend ihrer Energie ausgewertet und den entsprechenden Nukliden zugeordnet. Jedes lokale Maximum im Spektrum (Photopeak) entspricht dabei der maximalen Energie eines charakteristischen Quants. Der Photopeak wird entsprechend der Namensgebung durch den Photoeffekt im Szintillator oder Halbleiter ausgelöst. Wird mit einer kalibrierten Sonde z. B. der Co-60 Zerfall gemessen, so bildet sich im Spektrum im Bereich von 1121 keV und 1259 keV jeweils ein Photopeak aus.

Aufgrund der großen Anzahl an Nukliden, deren Photopeakenergien zum Teil in gleichen Größenordnungen liegen, können sich Photopeaks auch überlagern und somit „unsichtbar“ werden. Eine genaue Identifizierung ist dann häufig nur über das Vorhandensein von radioaktiven Zerfallsprodukten (Töchtern) möglich. Hierfür sind fundierte Kenntnisse der Zerfallsketten notwendig (Stichwort: Halbwertszeit; Gleichgewicht) sowie eine Einschätzung der allgemeinen Randbedingungen. Zusätzlich kommt es durch die Überlagerung der jeweiligen Compton-Energie sowie der Rückstreuung insbesondere in den niedrigen Energiebereichen zu einer Aufsummierung von Impulsen, die eine spezielle Identifikation von Nukliden im niedrigen Energiebereich erschwert (Abb. 6.120).

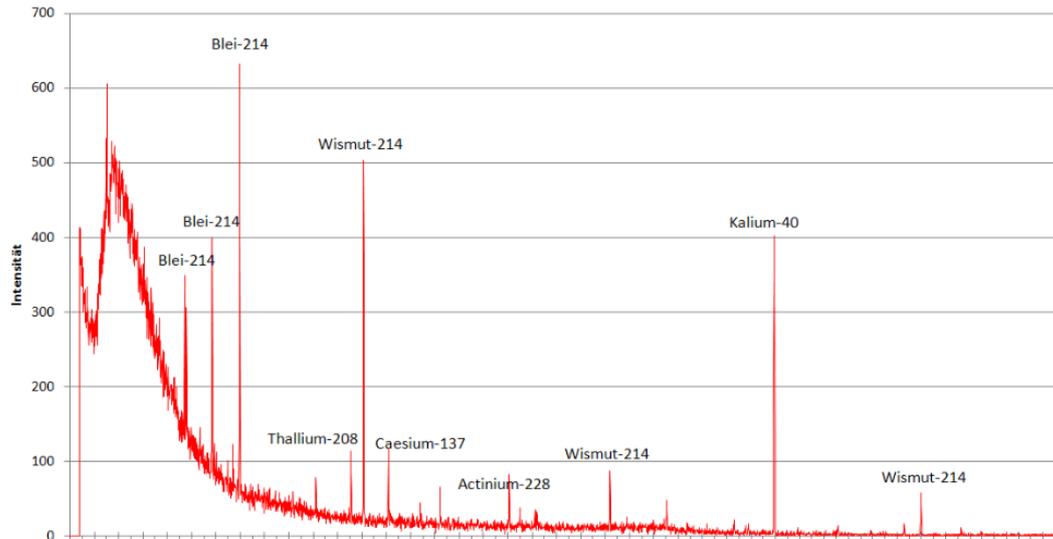


Abb. 6.120 Spektrum einer In-Situ-Messung mit nachträglicher Identifizierung einiger Radionuklide /HLN 17/

Neben der Unterscheidung und Identifizierung unterschiedlicher Nuklide lässt sich zudem der Uran-, Thorium- und Kaliumgehalt bestimmen. Wie bei der Gesamtimpulsmessung ist auch hier eine Kalibrierung der Sonde von großer Bedeutung, wobei insbesondere die Geometrie einen großen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Die Auswertung eines Gammaskpektrums (Messwert) aus einem Bohrloch bedarf daher einer sehr genauen Beurteilung der im Bohrloch vorherrschenden und sich zum Teil stark verändernden Randbedingungen, da diese großen Einfluss auf die Signalverarbeitung und damit den Messwert haben können.

6.6.1.3.4 Energiebereich

Durch geeignete Wahl der Detektorspannungsversorgung oder Berücksichtigen eines Offsets lässt sich der durch den Detektor erfassbare Energiebereich wählen. Zur Identifizierung von NORM Nukliden wird dabei in der Regel ein Energiebereich zwischen 0,1 MeV und 3 MeV erfasst.

Aufgrund der Überlagerung verschiedener Nuklide mit ihren entsprechenden Spektren (Photopeak, Compton-Effekt, Rückstreuung, Untergrundrauschen) ist eine verlässliche Identifikation von Photopeaks für Energie < 0,1 MeV kaum möglich (z. B. Pb-210 mit 46 keV). Für Photopeak-Energie > 1,2 MeV ist eine Identifikation häufig schwierig, da mit der Wahrscheinlichkeit für den Photoeffekt, bei höheren Energien der Quanten, die

Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors sinkt (siehe Kapitel 6.6.1.2.1 zum Thema Effizienz) und daher auch die Anzahl der registrierten Impulse. Durch die Wahl einer entsprechend langen Integrationszeit können auch die höher energetischen Quanten erfasst werden.

Insbesondere durch die etwas geringere Energieauflösung von Szintillationsdetektoren gegenüber Halbleiterdetektoren können sich Photopeaks ähnlicher Energie gegenseitig überlagern und somit im Spektrum „unsichtbar“ werden (z. B. Pb-212/300keV; Pb-214/295 keV oder Ra-224/241keV; Pb-214/242keV). Durch die Analyse eines breiten Energiebereiches ist es mithilfe von Mutter- und Tochternukliden jedoch ggf. möglich, auch diese Nuklide zu identifizieren.

Eine spezielle Form der Auswertung eines Spektrums bezgl. der Nuklid-Identifikation erfolgt mithilfe der sogenannten Region of Interest (ROI). Die Peaks werden dabei durch Aufsummieren der Kanalinhalt innerhalb der markierten Bereiche ausgewertet (Peakintegration). Von dem Brutto-Integral wird ein Wert abgezogen, der als Peakuntergrund (background) berechnet wird, sodass die Netto-Peakfläche für die Auswertung übrig bleibt. Der Nettowert dividiert durch die Messzeit ergibt die Zählrate in cps, welche für die quantitative Bestimmung der Probenaktivität eines Nuklids zu Grunde gelegt wird. (Abb. 6.121).

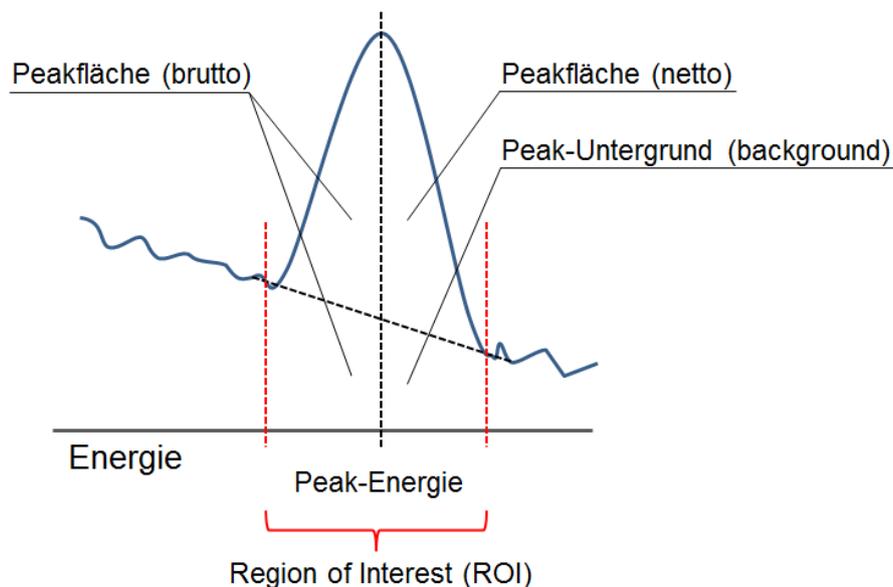


Abb. 6.121 Peakauswertung in einer ROI

Die folgende Tabelle (Tab. 6.40) zeigt die relative Auftretenswahrscheinlichkeit sowie die durchschnittliche Anzahl an freigesetzten Photonen für bestimmte Energieintervalle für die sich im Gleichgewicht befindliche Uran- und Thorium-Reihe und dem Kalium Zerfall.

Tab. 6.40 Spektrale Zusammensetzung der emittierten Gamma Strahlung der Uran- und Thorium Zerfallsreihe sowie von Kalium /BEL 59/

Energie [MeV]	Uran-Zerfall		Thorium-Zerfall		Kalium-Zerfall	
	Anzahl an Photonen pro Zerfall	Auftretenswahrscheinlichkeit in [%]	Anzahl an Photonen pro Zerfall	Auftretenswahrscheinlichkeit in [%]	Anzahl an Photonen pro Zerfall	Auftretenswahrscheinlichkeit in [%]
0,1-0,3	0,38	17	0,61	24	---	---
0,3-0,5	0,43	19	0,27	11	---	---
0,5-0,7	0,52	23	0,39	16	---	---
0,7-0,9	0,12	5	0,23	9	---	---
0,9-1,1	0,06	8	0,38	15	---	---
1,1-1,3	0,28	13	---	---	---	---
1,3-1,5	0,09	4	0,03	1	0,11	100
1,5-1,7	0,05	2	0,21	9	---	---
1,7-1,9	0,22	10	0,03	1	---	---
1,9-2,1	---	---	---	---	---	---
2,1-2,3	0,07	3	---	---	---	---
2,3-2,5	0,02	1	---	---	---	---
2,5-2,7	---	---	0,35	14	---	---
Summe	2,24	100	2,51	100	0,11	100

6.6.1.3.5 Messbereich gAPI-Einheit

Die Verwendung der gAPI-Einheit im Zusammenhang mit dem Bohrlochmonitoring von Geothermieanlagen ist lediglich qualitativ möglich. Die geforderten Messbereiche der GR-Logging Sonden orientieren sich gewöhnlich an den Uran- und Thorium-Konzentrationen von Gesteinen. Nach gegenwärtigem Kenntnisstand sind mindestens zwei Messbereich bzw. Sondentypen (0 – 1000 gAPI sowie 0 – 2000 gAPI) gebräuchlich, die jedoch in keiner Weise die beobachteten maximal gAPI-Werte von über 40.000 gAPI abdecken, die durch evtl. inwandige Rohranlagerungen (Scale) entstehen können.

Die Verwendung der gAPI-Einheit und die damit verbundene Interpretation der Gesteinszusammensetzung lassen sich nicht auf die Analyse von Scale übertragen. Die Interpretation der Messwerte muss daher möglichen Uran oder Thorium-Anomalien sowie mögliche radioaktive Kontaminationen durch Scale berücksichtigen. Zusätzlich ist beim Auftreten auffälliger hoher gAPI-Werte zu klären, bis zu welchem gAPI-Wert die Sonde in der Lage ist, die entsprechenden Impulse zu verarbeiten. Da der gAPI-Wert keine Zuordnung der Quelle ermöglicht, ist im Einzelfall zu prüfen, ob durch die Befahrung mit einer SGR-Sonde die Ursache der hohen Impulse geklärt werden kann.

6.6.1.3.6 Vertikale Auflösung der Sonde

Die Zählung der detektierten Impulse erfolgt pro Zeitfenster Δt , wodurch sich in Abhängigkeit von der Sondengeschwindigkeit v (Teufgeschwindigkeit) die Statistik der Messkurve sowie die vertikale Auflösung verändert. Für kleine Δt kommt es somit zu großen statistischen Schwankungen aber einer hohen vertikalen Auflösung. Bei großen Δt nimmt die statistische Schwankung ab, geringmächtige Schichten werden allerdings aufgrund der geringen vertikalen Auflösung nicht erkannt. Insgesamt kommt es durch die Teufgeschwindigkeit zu einer Verschiebung der Messkurve in Fahrtrichtung. Fahrgeschwindigkeit und Zählrate/Impulsrate des Messsystems werden meist so aufeinander abgestimmt, dass eine vertikale Auflösung von 30 – 50 cm erreicht wird /LfU 90/.

Brauchbare Messergebnisse werden gemäß /ZSC 05/ für kernphysikalische Messungen (z. B. Gammastrahlung) bei einer Sondengeschwindigkeit von ca. 15 cm s^{-1} erzielt, dabei beträgt die vertikale Auflösung (abhängig von der Größe des Szintillationskristalls) ca. 25 – 30 cm. Die horizontale Untersuchungstiefe wird stark durch den Rohrverbau und die Gesteinsformation (insbesondere deren Dichte) beeinflusst und beträgt ca. 15 – 20 cm, die detektierte γ -Strahlung stammt dabei zu 90 % aus diesem Bereich.

6.6.1.4 Fehlerbetrachtung

Um den zählstatistischen Fehler eines GR-Logs in einem akzeptablen Bereich von 5 % zu halten, bedarf es einer bestimmten Anzahl von Impulsen. Entscheidendes Kriterium der zählenden radiometrischen Messung ist die Integrationszeit eines Messzyklus (siehe auch Kapitel 6.6.1.2.3) und damit die Gesamtzahl registrierter Impulse im Messintervall. Die Gesamtzahl der detektierten Impulse ist demnach das entscheidende Kriterium für die Festlegung der Integrationszeit. Für den Einsatz einer GR-Sonde bestimmt diese Integrationszeit gleichzeitig die Fahrgeschwindigkeit der Sonde im Bohrloch und das

Auflösungsvermögen, d. h. die minimale Mächtigkeit einer noch zu erkennenden Schicht (siehe Kapitel 6.6.1.3.6).

6.6.1.4.1 Statistische Schwankungen bei Zählungen/Messungen

Der Zerfall radioaktiver Substanzen unterliegt statistischen Schwankungen. Zählt man bei konstanter mittlerer Strahlungsintensität während einer bestimmten Zeit T die Detektorimpulse, so erhält man bei n -facher Wiederholung der Messung, die um einen Mittelwert N schwankenden Ergebnisse N_1, N_2, \dots, N_n . Als Maß für die Schwankungen benutzt man die Standardabweichung S (auch mittlerer quadratischer Fehler der Einzelmessung genannt). Die Anwendung der Statistik auf solche Prozesse ergibt die Formel

$$S = \sqrt{N} \quad (6.70)$$

Der relative Fehler S/N der Zählungen wird also umso kleiner, je mehr Impulse gezählt werden, d. h. je größer in der Regel die Messzeit T gewählt wird (oder je stärker die Quelle).

6.6.1.4.2 Der Nulleffekt/Hintergrundstrahlung

Auch wenn alle radioaktiven Quellen aus der Umgebung eines Detektors entfernt werden, zählt dieses dennoch eine gewisse (geringe) Zahl an Impulsen. Sie wird durch die kosmische Strahlung (Höhenstrahlung) oder einer allgemeinen Hintergrundstrahlung sowie durch Spuren radioaktiver Substanzen im Detektor verursacht. Dieser Nulleffekt wird gemessen, bevor das radioaktive Präparat an seinen Platz gebracht wird und bei allen nachfolgenden Messungen von der Gesamtimpulszahl abgezogen.

6.6.2 Anwendungsfelder und Einsatzbedingungen eines GR Logging Tools

Der Einsatz von GR-Logging Tools findet vor allem als geophysikalisches Verfahren in der Exploration Anwendung. Das Arbeitspaket 7.2 umfasst die Betrachtung der Anwendungsfelder und Einsatzbedingungen von GR-Logging Tools und setzt sich dabei mit möglichen Fehlerquellen auseinander, die zu einer Fehlinterpretation der Signale führen können.

6.6.2.1 Gamma-Ray Sonden

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Anwendungen von GR-Detektoren z. B. in Laboren oder der allgemeinen Umgebungsüberwachung, müssen GR-Detektoren bei der Anwendung in der Bohrlochphysik spezielle Randbedingungen berücksichtigen. Die GR-Detektoren werden in sogenannte GR-Sonden (GR-Logging Tools) verbaut (Abb. 6.122), die zum Teil extremen und wechselhaften Randbedingungen (Druck, Temperatur, Umgebungsmedium) in Bohrlöchern ausgesetzt sind. In Tab. 6.41 sind einige bekannte Hersteller von Bohrlochsonden aufgeführt.



Abb. 6.122 Messkopf einer geöffneten Bohrlochsonde (Unirad) /KRU 11/

Tab. 6.41 Bekannte Hersteller von Gamma-Ray Sonden

Terraplus Inc.	www.terraplus.ca
Weatherford	www.weatherford.com
Antares	www.antares-geo.de
Halliburton	www.halliburton.vom/wireline
Schlumberger	www.slb.com
Semmlogging	www.semmlogging.com
Hotwell	www.hotwell.at
Canberra	www.canberra.com
Baker Hughes	www.bakerhughes.com

Die GR-Messung dient der tiefenabhängigen Registrierung der natürlichen Radioaktivität. Die mit der Gamma-Sonde gemessenen Ereignisse pro Zeiteinheit, d. h. die Impulsrate (cps), ist dabei im Wesentlichen abhängig von den folgenden Randbedingungen:

- Strahlungsaktivität der Gesteinsformationen sowie ggf. Anlagerungen in der Verrohrung (Geothermie),
- Ansprechschwelle des Detektors und Empfindlichkeit der Messsonde (Größe und Art des Szintillators, Sondenkonstruktion),
- Bohrlochdurchmesser, Art der Spülung, Art und Stärke (Abschirmung) der Verrohrung,
- Verhältnis Sondendurchmesser zu Bohrlochdurchmesser (Kaliber) sowie der Lage der Sonde im Bohrloch (zentrisch, exzentrisch).

6.6.2.2 Anwendungsfelder / Fehlerquellen

Der Einsatz von GR-Logs bietet sich als geophysikalisches Verfahren der Exploration an, bedarf aber einer kritischen Auseinandersetzung mit möglichen Fehlerquellen. Auch wenn ein radiologisches Gleichgewicht in alten Gesteinen i. d. R. vorausgesetzt werden kann, so gibt es dennoch Ungleichgewichte innerhalb der Zerfallsreihen. Insbesondere muss eine Berücksichtigung radiologischer Ungleichgewichte bei künstlich (anthropogen) verursachten Ablagerungen, wie sie in Produktions- oder Reinjektionsbohrungen verschiedener Industriezweige beobachtet werden, stattfinden.

Gespräche mit verschiedenen Anwendern haben übereinstimmend ergeben, dass die Interpretation von Messsignalen von GR-Log Sonden ein hohes Maß an Sachverstand erfordert. So können z. B. hohe Radon Aktivitäten (z. B. in Form eines konvektiven Zustroms mit dem Grundwasser) als Eigenaktivität des Wassers über die Radon-Zerfallsprodukte mittels der GR-Sonde nachgewiesen und fälschlicherweise als Uran-Aktivität bewertet werden. Hierbei bietet es sich an, wenn vorhanden, die im Spektrum enthaltenen Informationen zu nutzen.

6.6.2.3 Handling

In der Regel befindet sich die Messstation (Winde, Sonde und Steuereinheit) in einem hierfür geeigneten Transporter. Von der Bearbeitungsstation wird sowohl die Winde gesteuert als auch die Ergebnisse der Sonde in Echtzeit geprüft (Abb. 6.123).

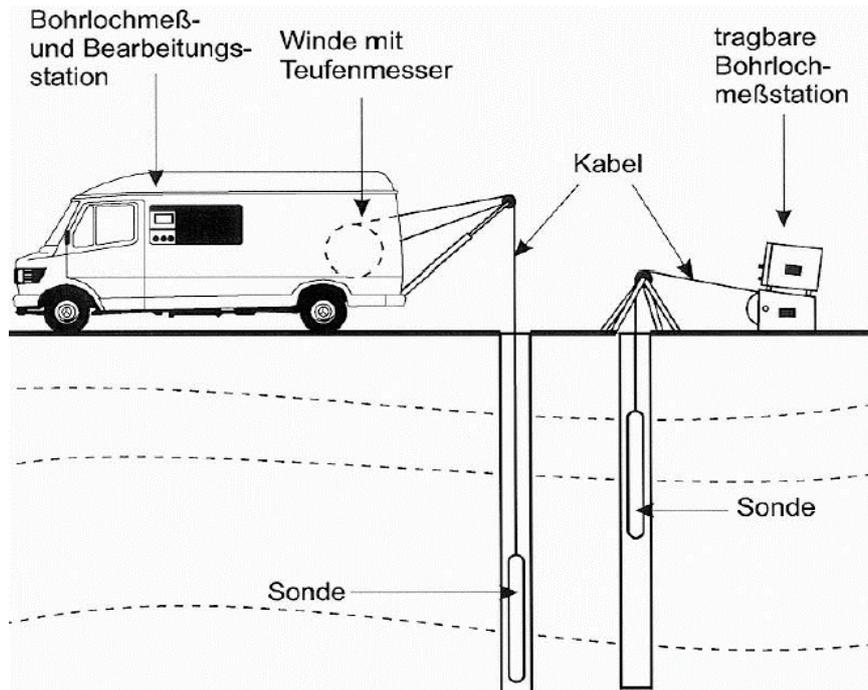


Abb. 6.123 Grundsätzliches Messaufbau der Geophysik /ZSC 05/

Kommt es in Folge der Befahrung des Bohrloches zu außergewöhnlichen Messsignalen, so ist der Operator in der Lage, direkt auf diese zu reagieren. Dies kann z. B. eine wiederholte Befahrung des Rohrabschnittes oder eine Reduzierung der Teufgeschwindigkeit sein. Über das Verbindungskabel ist es zudem möglich evtl. Einstellungen an der Sonde vorzunehmen, um z. B. auf eine mögliche Temperaturdrift zu reagieren.

Gewöhnlich ist die Zugänglichkeit der Bohrung gegeben, sollte jedoch im Vorfeld der Durchführung und Planung einer Messkampagne mit dem durchführenden Unternehmen besprochen werden.

Ein grundsätzlich zu beachtender Punkt bei der Verwendung von Bohrloch-Messtechnik ist die Rückholbarkeit der verwendeten Sonden im Falle eines Sondenverlustes. Vor Befahren eines Bohrloches sollten daher das Risiko bzgl. eines Sondenverlustes und die damit verbundenen Risiken bzgl. der Funktion der Bohrung geprüft und abgeschätzt werden.

6.6.2.4 Temperatureinfluss

Sowohl Szintillator-Kristalle als auch die angebauten Photomultiplier zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit ihrer Effizienz bzw. Verstärkung. Durch die Erwärmung

der Messsonde kommt es zu einer „Verschiebung“ des Signals, dem sogenannten Temperaturdrift. Dadurch wird im Wesentlichen die Energiekalibrierung der Sonde verändert, und die Impulse den „falschen“ Kanälen zugeordnet. Um diesen Effekt zu korrigieren gibt es verschiedene Ansätze:

1. Versuch, die Messtechnik zu kühlen bzw. zu isolieren, sodass die Messtechnik sich gegenüber der, bei der Energiekalibrierung der Sonde vorhandenen Temperatur, nicht wesentlich verändert.
2. Elektronische „Peak-Verfolgung“, dabei wird mit der Sonde vor und nach der Messung eine charakteristische Probe gemessen. Der Signal-Peak wird aufgenommen und per Software identifiziert. Ein entsprechender Algorithmus sorgt im Folgenden dafür, den sich langsam aufgrund der veränderten Temperatur verschiebenden Peak durch Anpassung der Verstärkerspannung an der zuvor definierten Position zu halten.
3. Mitführen einer definierten Quelle zur laufenden bzw. späteren Kalibrierung der Messergebnisse. Durch das Mitführen einer bekannten Quelle/Energie ist es möglich, das Signal auch nachträglich anhand der mitgeführten Energie zu interpretieren.

Nach Gesprächen mit Anwendern können die gängigen Sonden bis zu einer Temperatur von ca. 70 °C eingesetzt werden. Dadurch ist die Verwendung dieser Sonden in den meisten Bohrlöchern (insbesondere der Reinjektion) unproblematisch. Die Verstärkung des Detektorsignals, entsprechend der Umgebungstemperatur, wird bei entsprechender Aufenthaltszeit/Detektortemperatur im Bohrloch elektronisch angepasst, sodass die permanente oder zyklische Verwendung von Testquellen nicht notwendig ist. Eine elektronische Temperaturkompensation stabilisiert das Detektorsignal für den vorgesehenen Temperaturbereich des Einsatzes auf eine maximale zulässige Abweichung innerhalb derer ein Peak von der verwendeten Nuklid-Identifizierungs-Software sicher erkannt wird.

6.6.2.5 Temperaturschock

Aufgrund einer zu schnellen Erwärmung bzw. Abkühlung des Szintillationskristalls kann dieser beschädigt werden. In der Folge muss der Kristall in der Regel ausgetauscht werden, wodurch erhebliche Kosten entstehen können. Eine allgemeine Faustregel besagt, dass die Temperaturveränderung des Kristalles unter 5 °C pro Stunde liegen sollte, um eine Beschädigung zu vermeiden. Bei Fluidtemperaturen von 100 °C und mehr bedeutet dies einen erheblichen Zeit- und damit verbundenen Kostenaufwand. Im Gegensatz zu

der in der Faustregel genannten Temperaturanpassung sind z. B. die BICRON® Kristalle von Saint-Gobain mit einer maximalen Temperaturanpassung von 3 °C pro Minute erheblich robuster.

Laut Anwendern und Herstellern von Sonden ist die Gefahr eines Temperaturschocks in der Regel gering, sofern die Fluidtemperaturen bekannt und im Vorfeld berücksichtigt werden. Weitaus häufiger werden die in den Sonden verbauten Kristalle durch mechanische Stöße beschädigt.

6.6.2.6 Signalübertragung

Die Signale der GR-Sonden werden heutzutage digital übertragen, sodass bezüglich der Kabellänge kein Einfluss auf das Signal zu erwarten ist. Eine Verschiebung des Spektrums bzw. der Impulse aus einem gewählten ROI heraus, ist dadurch nicht zu erwarten. Lediglich die Zuordnung der Teufe kann in Zusammenhang mit der Länge des Sondenkabels zu Abweichungen führen, die bei der Beurteilung der ggf. mobilen Scale-Entwicklung zu Abweichungen führen kann.

6.6.2.7 Einfluss Bohrlochgeometrie und -fluid

Die γ -Strahlung der Formation wird auf dem Weg zum Detektor (Bohrlochgeometrie) sowie beim Durchgang durch die Spülung (Fluid) beeinflusst und ggf. reduziert.

In Abhängigkeit dieser beiden Parameter (Bohrlochgeometrie und Bohrlochfluid) sowie der verwendeten Sonde ist eine Korrektur des gemessenen Sondensignals notwendig, um auf die „wahre“ Aktivität des Umgebungsgesteins schließen zu können. Die Servicefirmen verwenden für diese Korrektur empirisch ermittelte Korrekturfunktionen, Abb. 6.124.

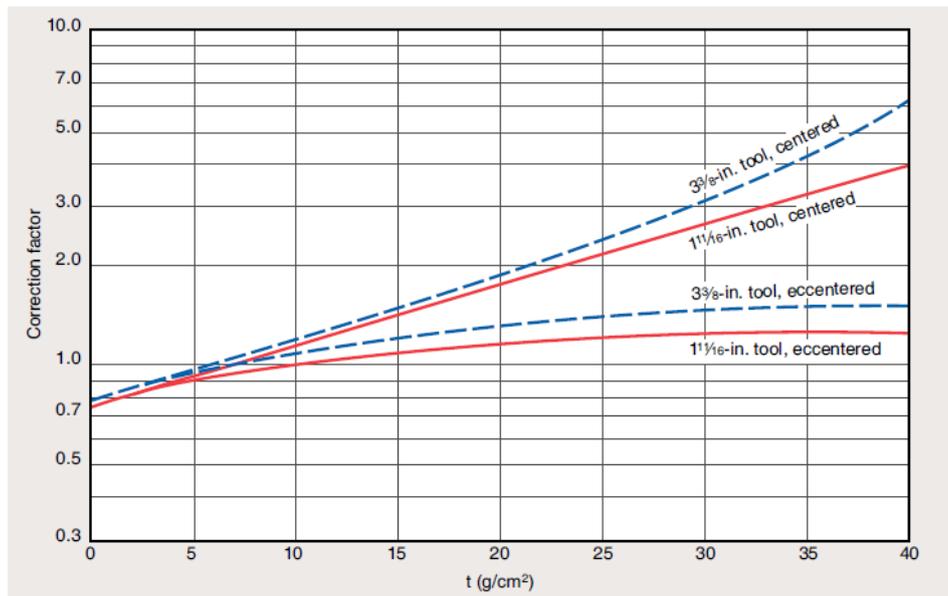


Abb. 6.124 Korrekturfunktion in Abhängigkeit der Fluidichte /SCH 09/

6.6.3 Feldversuche

Die in der Beschreibung des Vorhabens vorgesehenen Feldversuche konnten in der geplanten Form nicht sinnvoll durchgeführt werden. Im Wesentlichen lag dies an der Verfügbarkeit der Reinjektionsbohrungen in den Anlagen, die aufgrund von betriebsbedingtem Umbau und/oder nicht zu erwartender Laufzeiten keine Beprobung zuließen. Zudem hatte der für die Bohrlochmessung vorgesehene Partner bis ca. Mitte 2015 sein Messequipment in Indonesien und stand daher in dieser Zeit für Messungen nicht zur Verfügung.

Dem Zuwendungsempfänger war es jedoch möglich, im Rahmen einer Dichtigkeitsprüfung eine GR-Log Messung des LIAG zu begleiten (Göttingen).

Vorbereitung einer Messung, grober Ablauf:

- Austausch Serviceunternehmen (z. B. LIAG, Schulz Messtechnik, ...) mit Betreiber zu der möglichen Befahrung einer Reinjektionsbohrung, insbesondere bezüglich der zu erwartenden Randbedingungen in der geplanten Anlage (Tiefe, Fluidtemperatur, Zugänglichkeit der Bohrung für das Einbringen der Sonden, Systemdruck, ...)
- Festlegung des Tages, an dem die Messung stattfinden kann → Rückmeldung/Freigabe der Betreiber abwarten.

- Abstimmen mit dem Serviceunternehmen, ob Messkapazitäten für diesen Tag vorhanden sind.
- Organisation der Anreise, möglichst einen Tag vor der Messung.
- Dokumentation und Sicherung der durchzuführenden/durchgeführten Messung.
- Auswertung der Messdaten

Wünschenswert wäre es gewesen, die Befahrung einer inwandig kontaminierten Reinjektionsbohrung zur begleiten. Es muss beachtet werden, dass die Kosten für ein Ziehen von Pumpen oder ein Well-Killing möglicherweise noch über das Vorhaben getragen hätten werden können, nicht aber Ausfallzeiten oder gar Reparaturen durch verursachte Schäden. Darüber hinaus scheuen sich die Betreiber, laufenden Systeme abzufahren, da dies immer mit besonderen Beanspruchungen des Material einhergeht.

Abb. 6.125 illustriert die Ergebnisse von Gamma-Ray-Logs in den Reinjektionsbohrungen GPK 1 und GPK 3 der Geothermieanlage Soutz-sous-Forêts. Es sind in Teufen von etwa 1.500 m deutliche Fronten einer sich in die Tiefe fortsetzenden inwandigen Kontamination mit Radionukliden zu erkennen. Die extrem erhöhten gAPI-Werte geben keinerlei Hinweise auf Natur und nuklidspezifische Zusammensetzung der Anomalie.

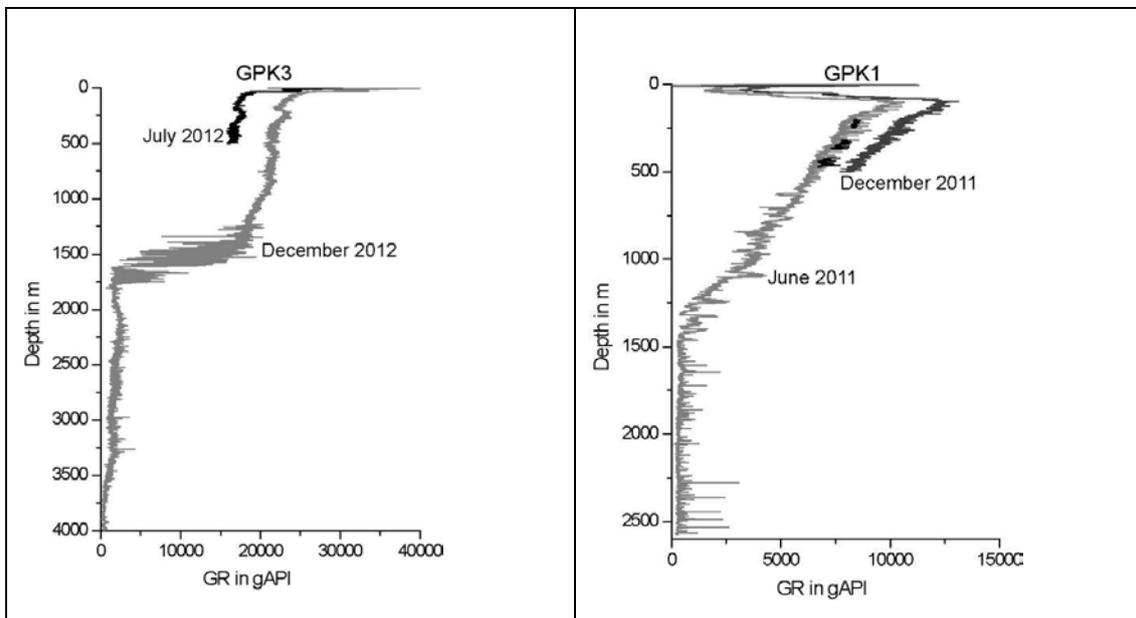


Abb. 6.125 Gamma-Ray-Logs Soutz GPK 1, GPK 3: Reinjection /SCH 13/

Kamerabefahrungen zeigten, dass es sich um inwandige Auflagerungen handelt.

6.6.4 Bewertung und Empfehlungen

Das abschließende Arbeitspaket 7.4 beinhaltet eine Neubewertung der Methodik der Gesamt- und spektralen GR-Logs vor dem Hintergrund einer möglichen inwandigen Kontamination von Rohrleitungen mit NORM und einer resultierenden Fehlinterpretation der ausgegebene gAPI-Werte. Es werden Grenzen des Verfahrens beschrieben und Empfehlungen für den Einsatz gemacht. Die Betreiber von Geothermieranlagen sowie die beauftragten Fachfirmen werden bezüglich möglicher Fehlerquellen sensibilisiert.

In den folgenden Kapiteln wird zusammenfassend auf einige ausgewählte Aspekte eingegangen.

6.6.4.1 Messtechnik zur Identifikation/Monitoring radioaktiver Scales in der Reinjektionsbohrung

Die Identifikation radioaktiver Scale in Bohrlöchern ist grundsätzlich möglich. Hierbei kommt insbesondere Messtechnik aus der Öl- und Gasindustrie bzw. der Exploration zum Einsatz. Der Bedarf in der Geothermie ist bislang zu gering, als das es hierfür spezielle Lösungen gibt. Die Verwendung etablierter GR-Log Systeme aus den benannten Industrien ist jedoch aufgrund der vorherrschenden Randbedingungen durchaus möglich.

6.6.4.2 Interpretation und Umgang mit den Messdaten (GR Log) aus dem Bohrlochmonitoring

Eine Verwendung der gAPI-Einheit erscheint mit Blick auf die quantitative Untersuchung der Bohrlochkontamination durch radioaktive Scales ungeeignet. Die Ursache hierfür liegt in der Entwicklung dieser Einheit für die Öl- und Gasindustrie Ende der 50er Jahre, mit dem Fokus der Identifikation spezieller Gesteinsschichten (siehe Kapitel 6.6.1.3.2). Grundsätzlich können solche gAPI-Logs jedoch dazu beitragen, wertvolle Informationen über den Verlauf einer Scale-Front zu gewinnen, wenn regelmäßige Messfahrten unternommen werden und insbesondere eine „Null-Messung“ direkt nach Fertigstellung der Reinjektionsbohrung als Vergleichsprofil vorliegt. Durch den Vergleich solcher Messprofile ist eine qualitative Beurteilung der evtl. fortschreitenden Scale-Ausbildung möglich.

Im Allgemeinen könnten daher die Ergebnisse von Sonden, die über eine entsprechende gAPI-Kalibrierung verfügen, dabei helfen, die Kontamination zumindest qualitativ vergleichbar zu machen, ohne dabei jedoch nuklidspezifisch die Quelle zu identifizieren.

Für den Fall der regelmäßigen Kontrolle von Injektionsbohrungen wäre es denkbar, das Prinzip der gAPI-Einheit auf die zu erwartenden Nuklide anzupassen. Zu diesem Zweck muss die Kalibrierung der Sonde auf die zu erwartenden Radionuklide entsprechend der zu erwartenden Aktivität angepasst werden. Dies könnte dann durch entsprechende Kalibrierstandards (nach dem Prinzip des Calibration-Pit in Houston) erfolgen. Ob eine solche Kalibrierung einen entsprechenden Mehrwert bringt, ist nicht abzusehen und hängt im Wesentlichen von der Verbreitung und Notwendigkeit solcher Untersuchungen ab. Für eine bessere Charakterisierung der Scale sollte auf SGR-Logs zurückgegriffen werden bzw. auf Laboranalysen der Scale.

6.6.4.3 Berücksichtigung von Synergieeffekten bei der Durchführung von Gamma-Ray Logs

Die wesentlichen Synergieeffekte bei der Durchführung von GR-Logs lassen sich durch eine gründliche Planung des Anlagenmonitorings erzielen. Der Aufwand und die Kosten solcher Messungen werden insbesondere dadurch optimiert, dass sie in den Zeiträumen stattfinden, in denen die Anlage planmäßig außer Betrieb ist. Hierin liegt sicherlich auch die größte Herausforderung, da solche Ausfallzeiten ggf. kurzfristig auftreten und damit die Verfügbarkeit von Serviceunternehmen zur Durchführung von GR-Logs schwierig sein kann.

6.7 AP8: Kontinuierliches Monitoring der Gamma-ODL

Die Zirkulation von Fluiden im geothermischen Reservoir und in den Kraftwerksanlagen setzt Prozesse in Gang, die in den obertägigen Systemen zu Korrosion und zu Mineralausfällungen führen können. Die Bildung fester Ablagerungen im System geothermaler Anlagen stellt ein wesentliches ökonomisches Risiko dar. Wie in zahlreichen weiteren NORM-Industrien (im Sinne von der StrSchV § 97 Anlage XII Teil A) treten im Prozessverlauf innenwandige Kontaminationen von Komponenten mit natürlichen Radionukliden auf. Damit geht, neben einer Verminderung der technischen Leistungsfähigkeit, unter Umständen eine Erhöhung des radiologischen Gefahrenpotentials einher.

Der Umgang mit übertägigen Ausfällungen erfordert mit Blick auf den Strahlenschutz geeignete Entscheidungsmessungen. Neben einer Überwachung zulässiger Strahldosen von Beschäftigten, sind Entscheidungen zur Wahl behördlicher akzeptierter Beseitigungs- oder Wiederverwertungsoptionen für Rückstände oder kontaminierte Teile zu treffen.

Mit Inkrafttreten des neuen Strahlenschutzgesetzes (StrlSchG) /SSG 17/ erfolgte eine Neuordnung des Rechts zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung. Tätigkeiten im Zusammenhang mit natürlicher Radioaktivität sind demnach als geplante Expositionssituationen zu behandeln, und eine Abschätzung der Exposition für die in Anlage 3 genannten Tätigkeitsfelder durchzuführen (§ 55 ff). Die Handhabung, insbesondere bei Wartungs- oder Reinigungstätigkeiten von Schlämmen und Ablagerungen bei der Gewinnung, Verarbeitung und Aufbereitung in der Tiefengeothermie, ist mit dem neuen StrSchG in die Anlage aufgenommen worden. Wer in derartigen Betriebsstätte eine Tätigkeit ausübt oder ausüben lässt, hat vor Beginn der Tätigkeit eine auf den Arbeitsplatz bezogene Abschätzung der Körperdosis durchzuführen. Ergibt die Abschätzung, dass die Körperdosis einen der Werte für die Einstufung als beruflich exponierte Person überschreiten kann, so hat der zur Abschätzung Verpflichtete der zuständigen Behörde die Tätigkeit schriftlich anzuzeigen. Als beruflich strahlenexponiert gilt, wer eine berufliche Exposition im Zuge der Tätigkeit mit einer effektiven Dosis von $> 1 \text{ mSv a}^{-1}$ erhält. Bislang unterlagen Arbeiten mit natürlich vorkommenden radioaktiven Stoffen (NORM) nach § 95 StrlSchV /SSV 17/, /BMU 01/ der Anzeigepflicht, wenn eine Dosisabschätzung über die Radon-222-Exposition oder die Körperdosis ein Überschreiten eines Wertes von 6 mSv a^{-1} nachweist. Personen, die anzeigebedürftige Arbeiten mit NORM ausüben, bei denen Jahresdosen über 6 mSv a^{-1} auftreten können, galten als beruflich strahlenexponierte Personen.

Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung, Verarbeitung und Aufbereitung aus der Tiefengeothermie sind Rückstände im Sinne des § 5 StrlSchG. Sie fallen als Materialien bei den in Anlage 1 genannten industriellen und bergbaulichen Prozessen an. Anfall, Lagerung, Transport, Verwertung und Beseitigung von Rückständen sind so durchzuführen, dass für Einzelpersonen der Bevölkerung der Richtwert der effektiven Dosis von 1 mSv im Kalenderjahr nicht überschritten wird. Beträchtliche Mengen $> 2.000 \text{ t a}^{-1}$ sind darüber hinaus bei der Behörde jährlich anzumelden und ein entsprechendes Rückstandskonzept zu erstellen. Nach § 95 (2) ebenso wie § 97 (2) der derzeit gültigen Strahlenschutzverordnung /BMU 01/ gelten als überwachungsbedürftig die in Anlage XII Teil A der StrlSchV aufgelisteten Rückstände. In dieser Liste sind unter 1 lediglich

„Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung, Verarbeitung und Aufbereitung von Erdöl und Erdgas“ aufgeführt und auch nur auf diese Herkunft beschränkt. Schlämme und Ablagerungen aus vergleichbaren Prozessen, wie sie bei der Gewinnung von Thermalwässern oder in Geothermieanlagen anfallen, sind in Anlage XII Teil A der StrlSchV nicht aufgeführt. Die notwendigen strahlenschutzrechtlichen Regelungen erwirkt die zuständige Behörde über den Auffangtatbestand § 102 der StrlSchV zur Überwachung von Materialien, die nicht Rückstände im Sinne der Anlage XII Teil A sind, aber bei deren Verwertung oder Beseitigung die Strahlenexposition von Einzelpersonen der Bevölkerung 1 mSv im Kalenderjahr überschreiten kann.

Sowohl Tätigkeiten als auch anfallende Rückstände des Betriebes von Anlagen der Tiefengeothermie sind im neuen StrSchG berücksichtigt. Durch eine Verordnungsermächtigung wird die Bundesregierung ermächtigt, eine entsprechende Rechtsverordnung zur Detaillierung der Umsetzung zu erlassen. Diese wird in Kürze als Verordnung zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung (Strahlenschutzverordnung – StrlSchV) in aktueller Version in Kraft treten.

Eine kontinuierliche Kontrolle der Strahlenexposition ist gegenwärtig nicht Bestandteil des Betriebs-Monitorings in Anlagen der Tiefengeothermie. Ein kontinuierliches Monitoring der Dosisleistung an Anlagenteilen kann jedoch frühzeitig Hinweise auf ein Anwachsen von Ablagerungen und damit verbundenen Reinigungsmaßnahmen oder den Austausch von Komponenten anzeigen. Die aktuelle Information zur Strahlenbelastung am Arbeitsplatz ist gleichzeitig eine vertrauensbildende Maßnahme und hilft, den für Beschäftigte unter Umständen unerwarteten Sachverhalt einer Strahlenexposition am Arbeitsplatz zu vermitteln. Gleichzeitig kann das Systemverständnis zum Verhalten des Reservoirs und der Anlage weiterentwickelt werden. Mit dem geförderten Thermalwasser gelangen gelöste Reservoirbestandteile an die Erdoberfläche. Die enthaltenen natürlichen Radionuklide tragen zu einem gut messbaren radiometrischen Messsignal bei, welches aufgezeichnet werden kann. Aus den mit hohem technischen und finanziellen Aufwand geförderten Thermalfluide können so ungenutzte geochemische Informationen gewonnen werden.

Ziel der Arbeiten des Arbeitspaket 8 war der Aufbau einer applikationsspezifischen „in-situ“ Messeinrichtung für ein online Monitoring der Umgebungs-Äquivalentdosisleistung und der Kontaktdosisleistung im Bereich oberirdischer Anlagenteile, die an die Gege-

benheiten der Geothermieranlage angepasst ist, jedoch ein hohes Maß an Erweiterbarkeit und Flexibilität aufweist. Die Entwicklung und der Einsatz neuartiger Messtechnologien unterstreicht das Bestreben der Verbundpartner, die Nutzung der Tiefengeothermie weiter zu entwickeln und zu optimieren.

Der Betrieb des Messsystems sollte es gestatten, die radiologische Messgröße Umgebungs-Äquivalentdosis $H^*(10)$ kontinuierlich an mehreren Anlagenstellen zu messen und die Übernahme von entscheidungsrelevanten Informationen in ein Betriebs-Monitoring vorbereiten. Das kontinuierliche Monitoring sollte permanent Information zum radiologischen Status unmittelbar an prominenten Kontaminationssenen (auch Kontaktdosisleistung) liefern und so den Arbeits- und Strahlenschutz des Betriebes fördern.

Der Aufbau einer geeigneten Messplattform sah die Ansteuerung und Datenakquise mehrerer Strahlungssensoren, installiert an Kontaminationsschwerpunkten des oberirdischen Anlagenteils vor. Entscheidend war, dass die Bedienoberfläche, die Grundstruktur der Gerätesteuerung und das Datenmanagement sämtlicher angeschlossener Komponenten (neben Strahlungssensoren auch Temperaturfühler, Gammaskpektrometer oder Regelungseinheiten) in einem einheitlichen System erfolgen kann, welches letztlich die für eine Übergabe von Informationen an das Betriebs-Monitoring erforderlichen Signale bereitstellen kann. Neben der Gesamtimpulsmessung war eine energieaufgelöste Erfassung des Messsignals mit nachgeschalteter Nuklidbestimmung vorgesehen.

Eine Dokumentation der sich inwändig auflagernden nuklidspezifischen Aktivität und Bestimmung der resultierenden Aktivitätskonzentrationen eines Bauteils bedarf einer entsprechenden Kalibrierung für die festzulegende Messgeometrie, wobei radiometrische und mineralogische Eigenschaften sowohl des Scale als auch des Bauteils selbst zu berücksichtigen sind. Im Verlauf des Vorhabens zeigte sich, dass an den ausgewählten Messpunkten kein nennenswerter Aufbau von Ablagerungen im Bauteil stattfindet.

Die Anlage Soutz-sous-Forêts wurde früh zu Beginn des Vorhabens in ihrer Form als Forschungsstandort abgebaut und eine vollständig neue Anlage zur kommerziellen Stromerzeugung errichtet. Entgegen der ursprünglichen Planung, die zunächst die Installation und den Betrieb des Systems in der Anlage Soutz-sous-Forêts vorsah, wurde daher das ODL-Messsystem in der Anlage Bruchsal in Betrieb gesetzt und betrieben. Aufgrund der nicht mehr gegebenen Verfügbarkeit der Anlage Bruchsal ab Mai 2017 wurde entschieden, die Komponenten des ODL-Messsystems in der Anlage Insheim erneut zu installieren und die Erfahrungssammlung dort fortzusetzen.

6.7.1 AP8.1: Radiometrische und mineralogische Messgrundlagen von NORM aus geothermaler Energiegewinnung

Für die Messung der Ortsdosisleistung an einem Ort x existieren keine physikalischen Messprinzipien, da die Dosisabschätzung auf einer ganzen Reihe von Annahmen beruhen muss.

Die tatsächliche Messgröße des Gerätes sind die registrierten Wechselwirkungen der ionisierenden Strahlung mit dem Material des Detektors. Diese können als „Impulse“ gezählt werden und gestatten es, auf der Basis entsprechender Kalibrierungen die erforderlichen abgeleiteten Messgrößen wie Aktivität oder Dosis zu berechnen. Aufgrund verschiedener Detektoreigenschaften oder der Anordnung Messobjekt zu Detektor verbietet sich der direkte Vergleich von Impulsen oder Impulsraten ohne Anwendung eines entsprechenden Kalibrierfaktors.

Im vorliegenden Bericht werden Messergebnisse zunächst als Dosisleistungen [$\mu\text{Sv/h}$, nSv/h] ausgegeben. Vergleiche mit gemessenen Ortsdosisleistungen sind nicht möglich. Im Vorhaben werden primär relative Änderungen von Messwerten betrachtet. Daher erfolgt für eine Veröffentlichung die Normierung auf Impulse oder aber der Verzicht auf die Einheit [Sv/h].

Neben der Messgröße-eigenen Bezugsgrößen wie der Normierung auf eine bestimmte Masse (Bq/kg) muss die Kalibrierung die strahlenphysikalischen Hintergründe der Messung berücksichtigen:

Emissionswahrscheinlichkeit eines Gamma-Photons

Eine Strahlenquelle einer bestimmten Aktivität beinhaltet eine diskrete Anzahl von radioaktiven Atomen, die spontan zerfallen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atomkern einer Anzahl gleich instabiler Kerne zerfällt, ist für jeden Kern gleich. Die Anzahl der Kernzerfälle pro Zeiteinheit wird als

Aktivität A in Bq ($1 \text{ Bq} = 1 \text{ Kernzerfall / s}$) (6.71)

bezeichnet.

Die Aktivität ist proportional der Anzahl der N vorhandener Atome:

$$A = \lambda * N \quad (6.72)$$

mit λ = Zerfallskonstante

Die Zerfallskonstante ist ein Maß für die Zerfallswahrscheinlichkeit. Als weitere Kenngröße hat sich die mittlere Lebensdauer eines Radionuklides eingebürgert, die die Zeit beschreibt, in der die Ursprungsaktivität auf den e -ten Teil zurückgegangen ist.

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (6.73)$$

Der Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit entspricht gleichzeitig der Abnahme der Anzahl N instabiler Atome:

$$A = -dN/dt$$

damit aus 1) und 2)

$$dN/dt = -\lambda * N$$

Zeitlich aufgelöst:

$$N = N_0 e^{-\lambda * t}$$

(Zerfallsgesetz)

N_0 ist die Menge der Kerne zum Zeitpunkt $t=0$.

Mit dem Zerfallsgesetz kann diese exponentielle Abnahme der Aktivität beschrieben werden.

Die Hälfte der ursprünglichen Anzahl instabiler Kerne ($1/2 N_0$) ist nach einer charakteristischen Zeit $T_{1/2}$ (Halbwertszeit) noch übrig:

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 e^{-\lambda * T_{1/2}}$$

und

$$\frac{1}{2}A_0 = A_0 e^{-\lambda * T_{1/2}} \quad (6.74)$$

$$\lambda * T = \ln 2, \quad \lambda = \frac{0,69}{T_{1/2}}$$

$$A = \lambda * N = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} * N$$

In einer Probe mit einer Aktivität von 10 Bq Ra-226 werden 10 Atome pro Sekunde in das Tochternuklid Rn-222 zerfallen und ionisierende Strahlung (Gammaquanten einer spezifischen Energie von 186 keV) emittieren. Diese Emissionen E_γ erfolgen mit den bestimmten Emissionswahrscheinlichkeiten von 3,59 % aller Zerfälle (0,0359). Aus der Gesamtprobe werden

$$E_\gamma [1/s] = A * H_\gamma$$

$$H_\gamma = \text{Emissionswahrscheinlichkeit für ein Gammaquant 186 keV (0,0359)}$$

abgegeben.

$$E_\gamma = 10 \text{ Bq} * 0,0359$$

Die Gesamtemission der Probe mit 10 Bq beträgt damit 0,359 Impulse / Sekunde.

Geometrie der Messung

Neben der eigentlichen Emission der Probe ist für den Nachweis der Strahlung die am Detektor ankommende Strahlung entscheidend. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein von einer Quelle ausgesendetes Teilchen den Detektor erreicht, wird bestimmt durch die Entfernung Detektor zur Quelle sowie die Detektor-Größe bzw. -Fläche. Ein emittiertes Teilchen wird in Entfernung r zum Ursprung eine kugelschalige Fläche von $4\pi r^2$ passieren können. Die entsprechende Teilflussdichte I ist

$$I = E_\gamma / 4\pi r^2$$

Mit zunehmendem Abstand von der Quelle verringert sich die Teilchenflussdichte um $1/r^2$, bekannt als Abstandsgesetz. Über das Abstandsgesetz kann in erster Näherung der Geometriefaktor g_p einer Messung abgeschätzt werden. Abb. 6.126 illustriert diesen Umstand: Eine Detektorfläche A in einer Entfernung r zum Ursprung der Strahlung „empfängt“ den diskreten Anteil $g_p = A/4\pi r^2$ der im Ursprung ausgesendeten Strahlung. Strenggenommen gilt diese Vereinfachung nur für punktförmige Strahlenquellen und für im Vergleich zur Detektorfläche große Abstände Quelle zu Detektor.

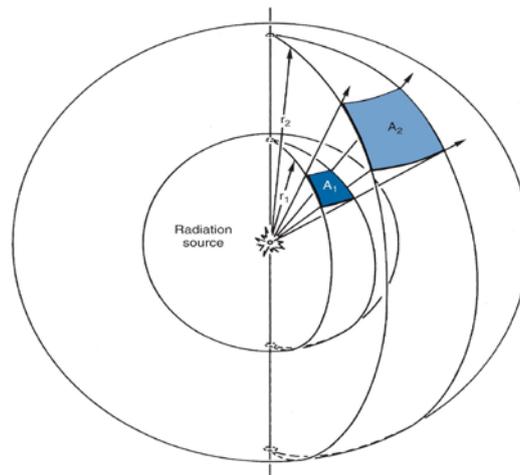


Abb. 6.126 Illustration des Abstandsgesetzes. Der Teilchenfluss verteilt sich im Fall r_2 auf eine größere Fläche A_2 (aus /CHE 12/)

Sowohl die Detektorfläche als auch Abstand und Orientierung des Detektors zur Strahlenquelle bestimmen daher über einen Geometriefaktor g_p die Effizienz des Strahlungsnachweises.

Für eine Quelle die sehr nahe zum Detektor positioniert wird ($r = 0$), wird zur Bestimmung des Geometriefaktors g_p bei Anwendung des Werts $A/4\pi r^2$ dieser „unendlich“. Treffender beschreibt $(1/2)(1 - \cos\theta)$ die Situation, bei der θ den Winkel zwischen der Zentralachse des Detektors und der Auflagefläche der Quelle darstellt (z. B. der Stirnfläche eines Detektors im Kontakt mit einem Messobjekt) und in der bei Kontakt zwischen Quelle und Detektor ($\theta = 90^\circ$) der Geometriefaktor $g_p = 1/2$ ist: Eine Hälfte des Partikelstromes kann von Detektor registriert werden, die andere Hälfte wird in genau entgegengesetzte Richtung emittiert.

Durch geeigneter Wahl der Orientierung Detektor zu Probe kann der Geometriefaktor g_p optimiert werden, indem der Winkel θ vergrößert wird.

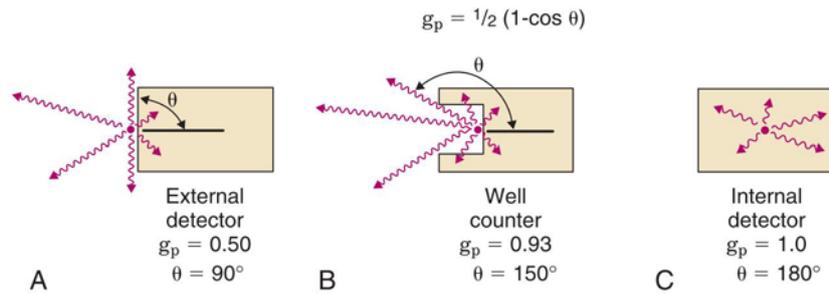


Abb. 6.127 Beispiele von Messgeometrien mit versch. Geometriefaktoren (aus: /CHE 12/)

Fall B in Abb. 6.127 beschreibt den Einsatz eines Bohrlochdetektors. Als reverser Fall kann die Positionierung der Probe in einer Marinelli-Ringschale bezeichnet werden, die bereits dem Ideal (Detektor in der Probe, Fall C) sehr ähnlich ist.

Ebenfalls wird deutlich, dass auch zwei, beidseitig der Probe positionierte Detektoren den Geometriefaktor verbessern können.

Absorption im Probenmaterial

Bei einer angenommenen isotropen Aussendung der Strahlung durch eine Quelle erfährt die emittierte Strahlung eine Schwächung im Probenmaterial. Insbesondere bei Gamma-Energie < 100 keV sind daher entsprechende Korrekturfaktoren für die Selbstabsorption zu ermitteln.

Intrinsische Detektor-Effizienz

Das eigentliche Messsignal für ein am Detektor ankommendes Photon resultiert aus der Wechselwirkung der Strahlung mit der Materie des Detektors. Die Ausbeute dieser Wechselwirkung wird als intrinsische Detektoreffizienz bezeichnet. Maßgeblich entscheidend sind Energie der Strahlung, Detektormasse und Dicke des Detektors (Weglänge der Strahlung im Detektor).

Die Zahl der Ionisationsereignisse der Photonen (Gamma- bzw. Röntgenstrahlung) ist im Vergleich zur Partikelstrahlung (Alpha und Beta-Strahlung) deutlicher geringer. Während die Ladungsträger der Alpha- und Betastrahlung (He-Kerne und Elektronen) schrittweise ihre Energie abgeben, bewirken bereits wenige Ionisationsereignisse bereits die

„Auslöschung“ des Photons. Die maximale Reichweite der Gammastrahlung ist abhängig von der Dichte des durchlaufenden Mediums und folgt dem exponentiellen Schwächungsgesetz:

$$I = I_0 \times e^{-\mu d} \quad (6.75)$$

I = geschwächte Strahlungsintensität

I_0 = ursprüngliche Strahlungsintensität

μ = Absorptionskoeffizient

d = Schichtdicke

Bei der Art der Wechselwirkung der Strahlung mit Materie werden drei grundsätzliche Prozesse der Absorption von Photonen unterschieden:

- Photoeffekt bei kleinen Photonen-Energien (vollständige Absorption in der Atomhülle)
- Comptoneffekt bei mittleren Photonen-Energien (Streuung in der Atomhülle)
- Paarbildungseffekt bei großen Photonen-Energien (vollständige Absorption im Coulomb-Feld)

Eine detaillierte Beschreibung dieser Prozesse beinhaltet Kapitel 6.6.1.1 (Wechselwirkung von γ -Strahlung mit Materie)

Je nach Energie und Detektormaterial (Ordnungszahl Z des Mediums) treten die Effekte dominierend oder untergeordnet auf (Abb. 6.128).

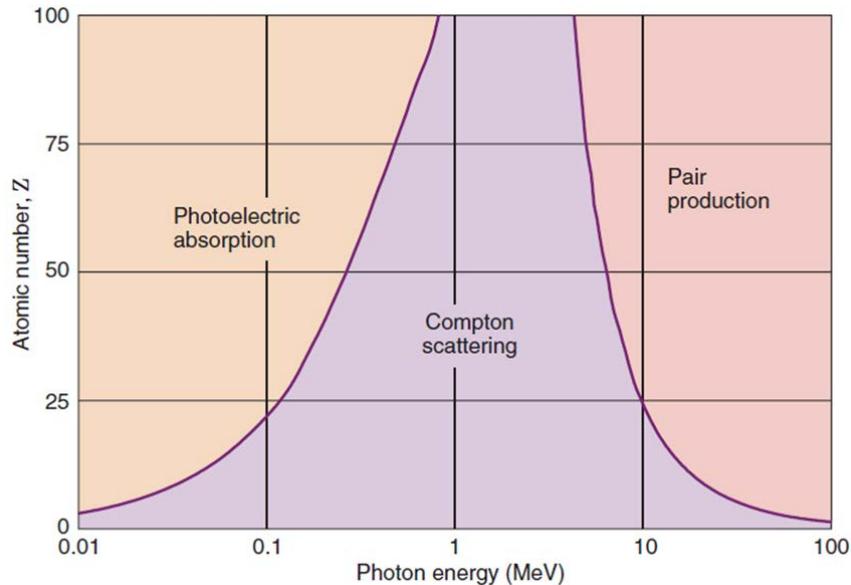


Abb. 6.128 Dominierende Wechselwirkungen der ionisierenden Strahlung mit dem Detektormaterial in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z (aus /CHE 12/)

Der **Photoeffekt** ist das gewünschte Ereignis im Detektor, da durch die Bildung des freiwerdenden Photoelektrons das Gamma-Quant vollständig vernichtet wird. Die Energie des Photoelektrons ist dabei gleich der Energie des ursprünglichen Gamma-Quants abzüglich der Bindungsenergie des aus inneren Schalen des Atomkerns herausgelösten Elektrons. Der Photoeffekt dominiert bei kleinen Energien der Photonen und hohen Ordnungszahlen Z des Materials des Detektors.

Beim **Comptoneffekt** hingegen werden Elektronen der äußeren Atomhülle herausgelöst und somit die Energie des Quants nur teilweise vernichtet. Das Quant wird sich mit einer verringerten Energie und abgelenkter Flugbahn weiter im Detektormaterial bewegen. Der Comptoneffekt dominiert bei mittleren Quantenenergien. Das abgelenkte Quant kann weitere Compton-Effekte verursachen bis seine Energie so niedrig geworden ist, dass es durch einen Photoeffekt vernichtet wird.

Die beim Comptoneffekt von Photon auf ein Hüllelektron übertragene Energie ist

$$E_{Elektron} = \frac{Y}{1+Y} E_{Photon} \quad \text{mit} \quad Y = \frac{E_{Photon}}{m_e c^2} (1 - \cos\theta) \quad (6.76)$$

$E_{Elektron}$ = Energie des Compton-Elektrons

E_{Photon} = Energie des γ -Quants

$m_e c^2$ = Ruhemasse des Elektrons

c = Vakuumlichtgeschwindigkeit

θ = Streuwinkel des Photons

Die Abgabe von Energie ist aufgrund der Streuwinkelabhängigkeit der Comptonphotonen stark von den Abmessungen und der Geometrie des Detektors abhängig: Für $\cos \theta = 1$ wird keine Energie übertragen, für $\cos \theta = 0$ wird die maximale Energie übertragen.

Der **Paarbildungseffekt** dominiert bei höheren Quantenenergien. Bei Detektormaterialien mit großen Ordnungszahlen Z und oberhalb von Photonenenergien > 10 MeV wird der überwiegende Teil der Energie in Paarbildungsprozessen absorbiert.

Das Quant wird im Atomkern vernichtet und in ein Elektron-Positron-Paar umgewandelt. Für diesen Vorgang ist eine Quantenenergie von mindestens

$$2 m_e c^2 = 2 \times 0,511 = 1,022 \text{ MeV}$$

erforderlich. Bei höherer Energie kann die Energie als kinetische Energie an das Elektron bzw. Positron übertragen werden.

$$E_{Elektron} + E_{Positron} = E_{Photon} - 2m_e c^2$$

Durch den Elektroneneinfang des Positrons werden wiederum 2 γ -Quanten mit je 511 keV abgegeben, die sich in einem Photoeffekt verbrauchen können, was wiederum von der Dichte und Geometrie des Absorbermaterials abhängt: Es können beide, eines oder sogar keines der Quanten in Sekundärprozessen vernichtet werden.

Gemäß des GRS Berichtes „Recherche zur Art, Aufkommen und Eigenschaften von NORM-Rückständen im Ausland, Abschätzung der Strahlenexposition der Bevölkerung bei der Deponierung bzw. Verwertung“ /FEI 10/ lassen sich Rückstände mit erhöhten Aktivitäten natürlich radioaktiver Stoffe (NORM) in Anlehnung an die derzeit gültige Stoffliste der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV, Anlage XII, Teil A) entsprechend ihres prozessbedingten Auftretens in 4 Hauptgruppen unterteilen.

Gruppe A: Rückstände aus der bergbaulichen Gewinnung und mechanischen Rohstoffaufbereitung

A1 Haldenmaterial und ähnliche Rückstände

A2 Feinstgemahlene (Stäube) Edukte / Produkte

A3 Schlämme und Stäube aus mechanischer Rohstoffaufbereitung

A4 Mineralische Rohstoffe

A5 Erze (Erze, Seifen, Imprägnierungen) oder organische/fossile Brennstoffe

Gruppe B: Rückstände aus chemischen Prozessen

B1 Inkrustierungen an von flüssigen oder gasförmigen Medien durchströmten Betriebsmitteln (Pb-Scales)

B2 Inkrustierungen an von flüssigen oder gasförmigen Medien durchströmten Betriebsmitteln Sulfat, Carbonat, Silicat-Scales)

B3 Fällungsprodukte, Schlämme und Stäube mit prozessbedingtem Uran-Überschuss

B4 Schlämme, Stäube und Fällungsprodukte mit prozessbedingtem Radium Überschuss

B5 Schlämme, Stäube und Fällungsprodukte mit prozessbedingtem Blei Überschuss

B6 Sonstige Rückstände aus der selektiven Wasseraufbereitung mit standort- oder prozessspezifischen Ungleichgewichten

Gruppe C: Rückstände aus thermischen Prozessen

C1 Stäube und Schlämme aus thermischen Prozessen

C2 Bodenaschen

C3 Metallische Schlacken (Oxydschlacken) der Erzverhüttung (einschl. Guss / Sinter / Formstücke und erwünschter Endprodukte)

C4 Silikatschlacken (einschl. Guss/Sinter/Formstücke und erwünschter Endprodukte)

C5 Endprodukte thermischer Brenn-, Glasier- und Frittungsprozesse

Gruppe D: NORM/TENORM aus nicht näher zu beschreibenden Prozessen

D1 Sonstiges/Kuriosa/Not yet defined (Feststoffe)

D2 Sonstiges/Kuriosa/Not yet defined (Flüssigkeiten)

Die in der Geothermie auftretende NORM werden der Gruppe B zugeordnet. In Folge der zum Teil stark mineralisierten Tiefenwässer kommt es im Wesentlichen durch chemische und physikalisch-chemische Prozesse zu Ablagerungen (Scales) an den Wänden der durchströmten Betriebsmittel (Rohre, Ventile, Pumpen, Filter, ...), die zur Anreicherung von natürlichen Radionukliden führen können.

Die hier zu betrachtenden Ablagerungen (Scales) unterscheiden sich aufgrund unterschiedlicher hydrogeologischer und geochemischer Bedingungen in der jeweiligen Lagerstätte oder generell an der Zusammensetzung der Stoffströme. Die folgenden Inkrustationsprozesse werden dabei unterschieden.

- Inkrustationen durch Fällung/diadoche Mitfällung gelöster Salze aus dem Lagerstätten- oder Prozesswasser und der Abscheidung an den Wänden durchströmter Medien bei Druck- und Temperaturänderungen beziehungsweise Änderungen des Chemismus des Wassers.

- Inkrustationen durch Abscheidung (plate-out) luftgetragener oder flüssigkeits-transportierter Partikel (Blei, Radon-Folgeprodukte). Nachfolgend kann es zu einer festen elektrochemischen Bindung der Radionuklide mit dem Material des durchströmten Betriebsmittels kommen.

Im weiteren Prozess kann NORM transportiert und verlagert werden, wobei auch die periodische Entfernung der Ablagerung als ein derartiger Transport angesehen wird. Die daraus resultierenden Schlämme werden den Rückstandsgruppen B3, B4 und B5 zugeordnet.

Inkrustierungen an, von flüssigen oder gasförmigen Medien durchströmten, Betriebsmitteln (B1: Pb-Scales; B2: Sulfat-, Carbonat-, Silicat-Scales)

In Abhängigkeit zum Beispiel vom Chemismus des Lagerstättenwassers, des Förderprozesses oder des Aufbereitungsvorgangs entstehen verschiedene Typen von Scales, die nach den jeweiligen chemischen Hauptkomponenten benannt sind.

- Weit verbreitet sind in den Öl- und Gasförderrevieren sowie im Rahmen der Wasserhebung des Steinkohlebergbaus die Scales vom Sulfat-Typ bzw. Baryt-Typ ($Ba/SrSO_4$), bei denen aufgrund der quantitativen Mitfällung von Radium hohe spezifischen Aktivitäten (Maximum Ra 226 + Ra 228 in Deutschland: 1.000 Bq/g) auftreten. Bei Zusammentreffen der i. d. R. Ba^{2+} -reichen, häufig hochmineralisierten Wässer mit SO_4^{2-} -haltigen Prozesswässern oder Oberflächenwässern kommt es zu einer Fällung der Erdalkalimetalle als Sulphate und zur diadochen Einbindung von Ra^{2+} im Kristallgitter des Radiobarytes ($Ba(Ra)_2SO_4$) oder des Radiocölestin ($Sr(Ra)_2SO_4$).
- Daneben kommen in Deutschland weitere Scales mit den Hauptkomponenten $CaCO_3$, CaF_2 , SiO_2 , PbS und Pb sowie Gemische davon vor /KOL 85/. Nach /LEH 01/ beträgt der Anteil an Sulfat-Scales in Fördersonden der niedersächsischen Erdöl- und Erdgasfelder („on shore“) 79 %. Weitere 13 % der Scales bestehen aus CaF_2 , 5 % sind Carbonat-Scales und 3 % bestehen aus PbS . 5 % der niedersächsischen Sulfat-Scales enthalten elementares Quecksilber.

Die Gemeinsamkeit aller Typen von Scales besteht in der Abwesenheit der Ausgangsnuklide der Uran-Radium-Reihe (U 238, U 234, Th 230) und der Thorium-Reihe (Th 232). Bei Sulfat-, Carbonat-, Fluorid- und Silikat-Scales werden zuerst die Isotope Ra 226 und Ra 228 mitgefällt, während bei den Blei-Scales das Pb 210 dominiert (Tab. 6.42).

Tab. 6.42 Typische Nuklidvektoren der Rückstandsgruppen B1 und B2

Gruppe	Nuklidvektor
B1, B2 *	<p>Sulfat-Scales: Ra226+ →gleiche spezifische Aktivität von Ra226, Rn222 und den kurzlebigen RnFP; „Nachwachsen“ von Pb/Po210 Ra228+ →gleiche spezifische Aktivität von Ra228 und Ac228. „Nachwachsen“ von Th228 nach „Fließgleichgewicht“</p> <p>Blei-Scales: Pb210++ →gleiche spezifische Aktivität von Pb210, Bi210 und Po210; ggf .ist standortspezifisch zu ermittelnder „Anteil“ an Ra226+ und/oder Ra228+ zu berücksichtigen</p> <p>Karbonat-, Silikat- und Fluorid-Scales: wie Sulfat-Scales</p>
* entspricht gem. StrSchV Anlage XII Teil A jeweils den Punkt 1.	

Als NORM-Rückstände treten die erfassten Substanzen der Gruppen B1 und B2 in Form von kontaminierten Anlagenteilen (Tubbingen, Pumpen, Ventile) in Erscheinung oder werden nach dem trockenen mechanischen Herauslösen aus dem Anlagenteil beschrieben (Scale-Scherben). Die mechanische Reinigung von Rohrleitungen mittels Hochdruck-Wasserstrahlverfahren führt zur Bildung von Schlämmen, die in den Gruppen B3 – B5 beschrieben werden.

Fällungsprodukte, Schlämme und Stäube mit prozessbedingtem Nuklidüberschuss (B3: Uran-Überschuss; B4: Radium-Überschuss; B5: Blei-Überschuss)

Kennzeichnend für die Rückstände der Gruppen B3 – B5 ist der mehr oder weniger lockere Lagerungszustand im Vergleich zu den festen Inkrustierungen der Gruppe B1 und B2. Hinsichtlich des Kristallisationsgrad der gefällten Verbindungen (infolge physikalisch-chemischer Prozesse) können sowohl vollkristalline als auch amorphe Strukturen auftreten. Abgelöste, umgelagerte oder re-suspendierte Inkrustierungen (in Form von Schlämmen abgelagert) werden den Gruppen B3 – B5 zugerechnet.

Alle Rückstände industrieller chemischer Reaktionsprozesse, die im weiteren Sinne innerhalb des Prozesses zur Sedimentation kommen, werden einer entsprechenden

Gruppe aus B3 – B5 zugeordnet, was sie von den im engeren Sinne innerhalb von Transportwegen entstehenden Rückständen der Gruppen B1 – B2 unterscheidet.

Für eine kontinuierliche Dokumentation des Scale-Wachstums mittels Gamma-Messungen ist es wesentlich, zu wissen, welche langlebigen Nuklide der natürlichen Zerfallsreihen (U-Ra, U-235, Th) bzw. deren Tochternuklide für Messungen am Anlagenteil signifikante Messsignale hervorrufen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass zwischen der Quelle und dem Messort die Gamma-Strahlung durch eine Abschirmung geschwächt wird

Die Schwächung der Gammastrahlung einer bestimmten Energie wird beeinflusst durch die Dichte ρ , die Ordnungszahl Z und das Atomgewicht A des Absorptionsmaterials. Um die außerhalb des Rohres gemessene Gammastrahlung zu bewerten, die von den Ablagerungen (Scales) an der Rohrwand ausgeht, sind materialtechnische Eigenschaften folgender Komponenten zu berücksichtigen:

- Rohr
- Scale
- Fluid

Während α - oder β -Strahlung mit einfachen Mitteln abgeschirmt und nicht außerhalb eines inwandig kontaminierten Bauteils gemessen werden kann, durchdringt die γ -Strahlung sowohl die Ablagerung als auch das Wandmaterial des Bauteils und wird in geschwächter Form außerhalb des Bauteils als Messsignal registriert.

Eine Schwächung der außerhalb des Bauteils registrierten Gammastrahlung innerhalb des Scale (Selbstabsorption) und dem Material der Rohrwandung muss somit in den Betrachtungen berücksichtigt werden.

Abb. 6.129 zeigt ein ideales Spektrum eines $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ -Scale, welches durch Ra-226 und seine Folgeprodukte dominiert wird. Trotz vergleichsweise schlechter Energieauflösung des NaJ-Detektorsystems sind charakteristische Peaks deutlich zu erkennen:

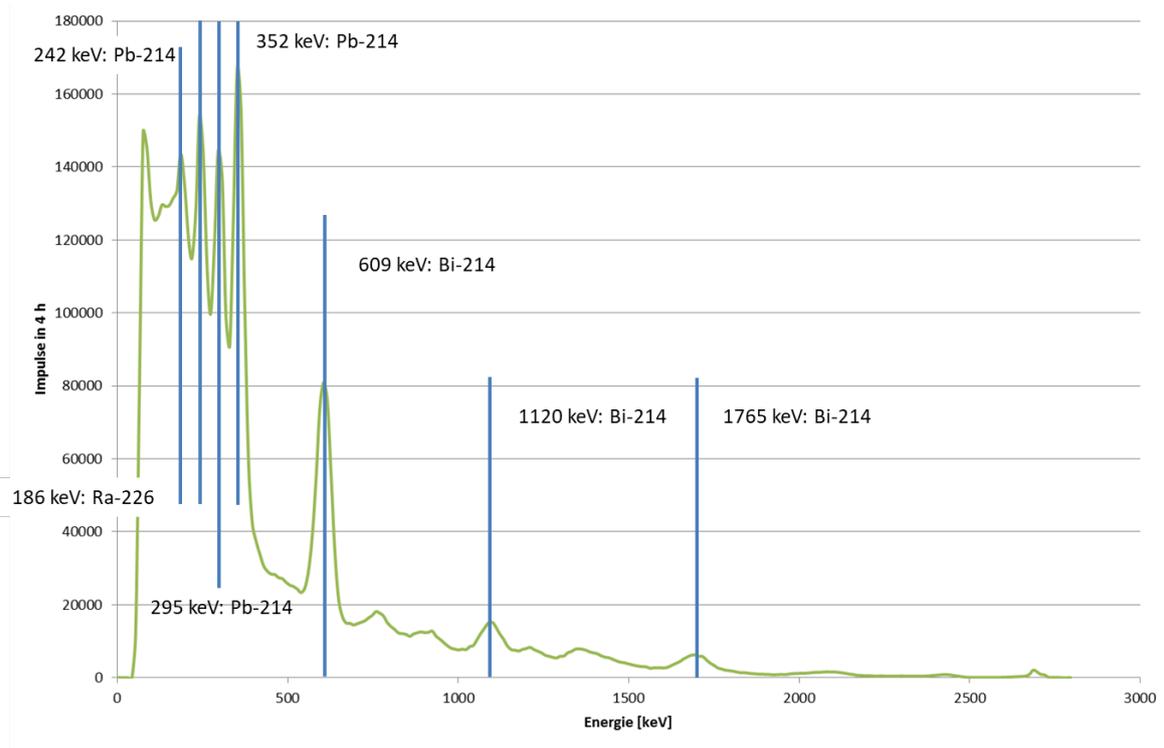


Abb. 6.129 NaJ-Gammaspektrum einer Ba(Ra)SO₄-ScaleProbe

Die zu erwartenden Ablagerungen in Anlagen der Tiefengeothermie beinhalten neben Radionukliden der U-238-Zerfallsreihe auch Radionuklide der Th-232-Zerfallsreihe (Ra-228 und Ra-224 nebst Folgeprodukten).

Die Überlagerung der Gammalinienpektren beider Zerfallsreihe zeigt, dass zahlreiche Liniendoubletten durch das NaJ-Detektorsystem nicht aufgelöst werden können (Abb. 6.130, Abb. 6.131)

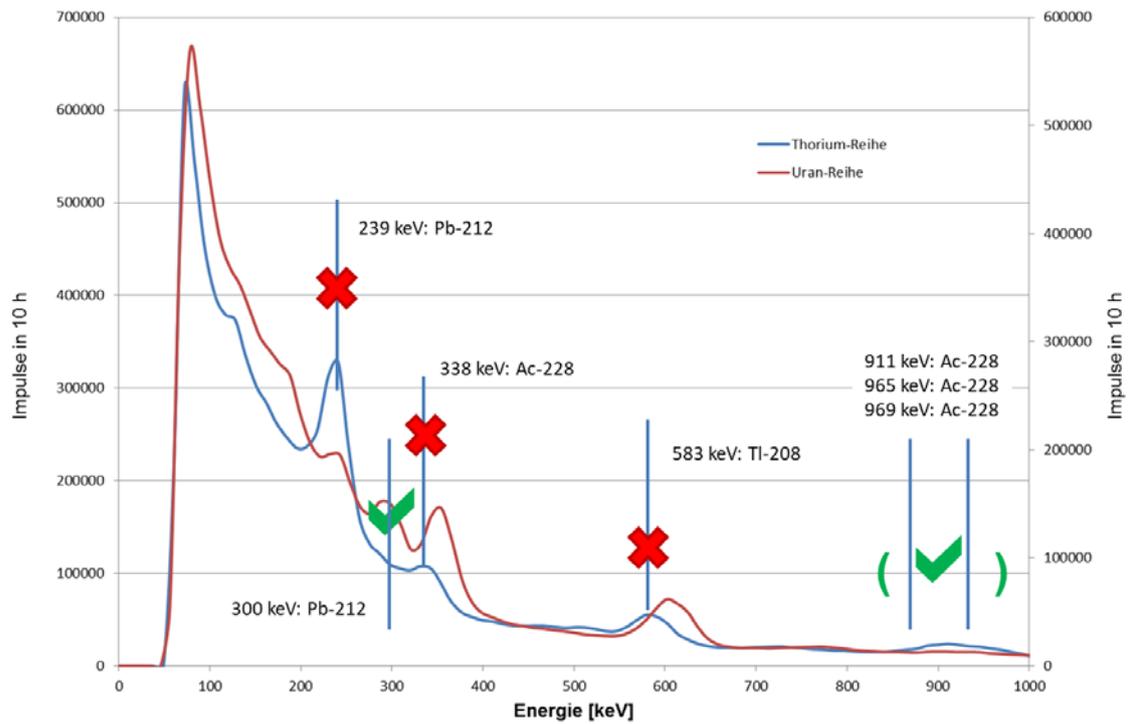


Abb. 6.130 Überlagertes Linienspektrum U-238 / Th-232 (bis 1000 keV)

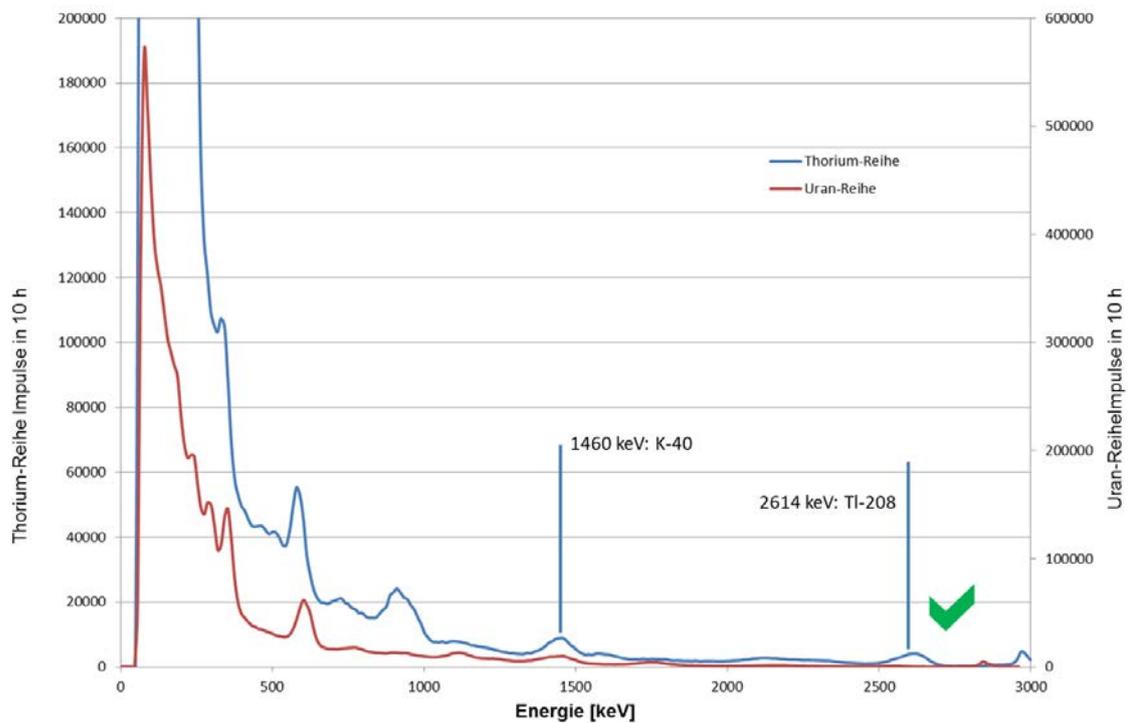


Abb. 6.131 Überlagertes Linienspektrum U-238/Th-232 (bis 3.000 keV)

Exkurs spezifische Aktivität

Die spezifische Aktivität bezeichnet nach StrSchV §3 (2) das Verhältnis der Aktivität eines Radionuklids zur Masse des Materials, in dem das Radionuklid verteilt ist. Bei festen radioaktiven Stoffen ist die Bezugsmasse für die Bestimmung der spezifischen Aktivität die Masse des Körpers oder Gegenstandes, mit dem die Radioaktivität untrennbar verbunden ist.

Zahlreiche Autoren bezeichnen jegliche Aktivitätsangabe (Gesamtaktivität, Teilaktivitäten oder Aktivität einzelner Radionuklide), die sich auf eine Gewichtseinheit beziehen, als spezifische Aktivität.

Die spezifische Aktivität eines Radionuklides ist aber definiert als

$$A_x = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} * \frac{N_A}{M_r} \quad (6.77)$$

mit

$A_x =$ Spezifische Aktivität eines Radionuklides x [Bq/g]

$T_{1/2} =$ Halbwertszeit von X [s]

$N_A =$ Avogadro – Konstante $\left[\frac{1}{\text{mol}} \right]$ (Teilchen pro Mol)

Die Avogadro-Konstante ist eine physikalische Konstante, die die Teilchenzahl N pro Stoffmenge n angibt. Sie beschreibt die Zahl der Teilchen (etwa Atome eines Elements oder Moleküle einer chemischen Verbindung) in einem Mol des jeweiligen Stoffes enthalten sind. Der Wert beträgt

$$N_A = 6,022140857 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$M_r =$ relative Atommasse von x $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$ (6.78)

Ist die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit und die Art des Radionuklides bekannt, kann demnach die Anzahl an vorhandenen Kernen bestimmt werden:

Dabei ergeben sich bei gleicher Aktivität „überraschende Unterschiede“, die zeigen, dass für einige Radionuklide durchaus auf der Wiegung der Masse beruhenden Messprinzipien angewendet können, für andere hingegen nur kernphysikalische Messmethoden den Nachweis ermöglichen:

$$10 \text{ Bq Uran-238 (T} = 4.5 \cdot 10^9 \text{ a)} \quad N = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m} = 0,0008 \text{ g}$$

$$10 \text{ Bq Polonium-214 (T} = 164 \cdot 10^{-6} \text{ s)} \quad N = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 8,39 \cdot 10^{-25} \text{ g}$$

Ein radioaktives Gleichgewicht ist also mit beträchtlichen Ungleichgewichten in Bezug auf die Teilchenkonzentrationen verbunden. Radionuklide mit kurzen Halbwertszeiten sind nur mit geringsten Stoffmengenmassen vorhanden.

6.7.2 AP8.2: Aufbau einer geeigneten Messplattform, Identifizierung geeigneter Sonden, Vorgaben für einen Einsatz

Auch die Übernahme von Messsignalen für ein kontinuierliches Monitoring der Gamma-Strahlung von Komponenten setzt eine entsprechend flexible, an die Erfordernisse vor Ort anpassbare Messplattform voraus. Ebenso wie bei der Konzeption der Radon-Monitoring-Stationen wurde das Data Acquisition and Control Module (DACM) als flexible und universelle Plattform für die Verwaltung verschiedenster Hardware wie Messfühler, Detektoren oder externer Operanden gewählt.

Durch Berücksichtigung des Funktionsblockes „Spektroskopie-Modul“ ist es möglich, verschiedene spektroskopische Detektoren hinsichtlich ihrer Eignung bzw. ihres zu erzielendem Informationsgewinns zu untersuchen. Hinsichtlich der Austauschbarkeit der verschiedenen Gamma-Sonden musste das DACM-Konzept weiterentwickelt werden. So sind für die verschiedenen Sonden verschiedene Kalibrier-Kennlinien erforderlich. Außerdem müssen die Hardware-Einstellungen des Spektrometers an die Ausgangssignale der Sonden angepasst werden.

Da das GM-Zählrohr nur digitale Impulse am Ausgang bereitstellt, kann dieses an einen zusätzlichen Zählengang (CNT) (Buchse) des DACM angeschlossen werden. Damit ist ein Parallelbetrieb zu den jeweils angeschlossenen spektroskopischen Sonden möglich. Eine weitere Buchse erlaubt den Anschluss der jeweils genutzten Sonde. Die NaJ-Sonde liefert am Ausgang negative Signalimpulse während CsJ- und CdZnTe-Sonde einen positiven Signalausgang besitzen. Deshalb wurde ein mechanischer Schalter als Bypass

zu einem internen Signalinverter geschaltet. Der Schalter muss sondenspezifisch in die richtige Position gebracht werden. Das Gerät ist gegen versehentliche falsche Polung geschützt.

Zur Verwaltung der verschiedenen Kalibrierungen wurden vier sogenannte „Virtuelle Spektrometer“ implementiert. Diese verwenden die gleiche Spektrometer-Hardware, können aber unabhängig konfiguriert und gesteuert werden. Somit kann für jeden Sonden-Typ eine eigene Einstellung hinterlegt und für die Messung verwendet werden. Für dieselbe Sonde können verschiedene Nuklid-Bibliotheken oder Effizienzkalibrierungen hinterlegt werden, die dann alternativ in den Messzyklus integriert werden können.

Für den Einsatz im Feld wurden komplette Messboxen entwickelt, die neben der Mess-Plattform die notwendige Infrastruktur für ein autonom arbeitendes Mess-System enthalten. Dazu gehören eine Heizung und die flexible Verbindungsstruktur zu den Sensoren und Sonden. Um eine zumindest vereinfachte Kontrolle und Aufzeichnung von Betriebszuständen der Anlage zu ermöglichen wurden sowohl die Master als auch die Slave-Stationen mit PT-100-Magnetkontaktthermometern ausgestattet. Diese wurden im Nahfeld der Detektoren an die Rohrleitungen angesetzt und liefern über die deutlichen Temperaturveränderungen Hinweise zum Status der Förderung.

Außerdem wurde in einigen Messboxen ein Mini-PC integriert, über den mit Hilfe eines LTE-Modems kommuniziert werden kann.

Der grundsätzliche Aufbau und die Kommunikationsstrecken der Messstationen sind in Abb. 6.132, Abb. 6.133 und Abb. 6.134 dargestellt:

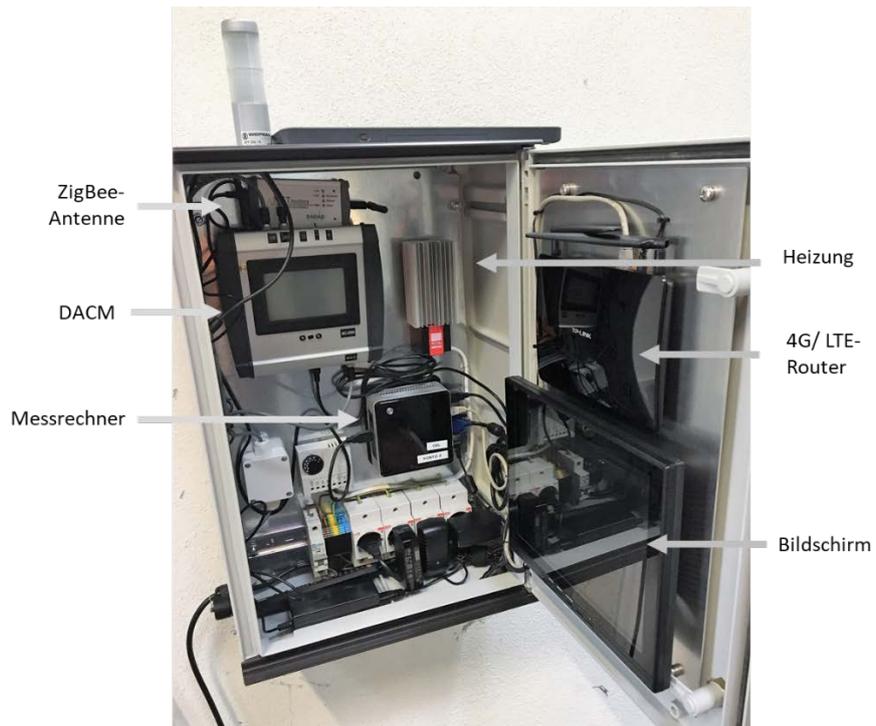


Abb. 6.132 Aufbau der Master-Messstation (Konto 2)



Abb. 6.133 Innenansicht der Slave-Station

 4G/ LTE 



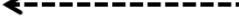
 ZigBee-
 Funkverbindung 



Abb. 6.134 Kommunikation der Master / Slave-Stationen mit angeschlossenen Detektorsonden (Konto 2 Bruchsal)

Die Flexibilität der Messplattform gestattet es, verschiedene Detektoren und Sensoren auf Eignung und Zuverlässigkeit zu prüfen.

Zwei Gruppen von Detektoren müssen unterschieden werden:

- Gesamtpulssonden (GM-Zählrohre, Proportionalzähler)
- Energiedispersive Szintillationsdetektoren

Folgende Detektoren wurden in die Prüfung berücksichtigt

- Proportionalzähler
- NaJ-Szintillationsdetektoren
- CsI-Szintillationsdetektoren mit PIN-Diode
- CdTe-Szintillationsdetektoren
- LaBr-Szintillationsdetektoren

6.7.2.1 Charakterisierung der verschiedenen Detektoren

Geiger-Müller (GM)-Zählrohr und Proportionalzählrohr

Durch Ionisation erzeugte Ladungsträger (Elektronen) können in einem durch Anode und Kathode aufgebautem elektrischem Feld eines Zählrohres „abgesaugt“ werden. Dabei ist die Zahl der erzeugten Elektronen für Teilchenstrahlung zudem proportional der von einfallenden Teilchen im Zählgas deponierten Energie. Dieser Vorgang wird ganz wesentlich durch die Höhe der angelegten Betriebsspannung kontrolliert.

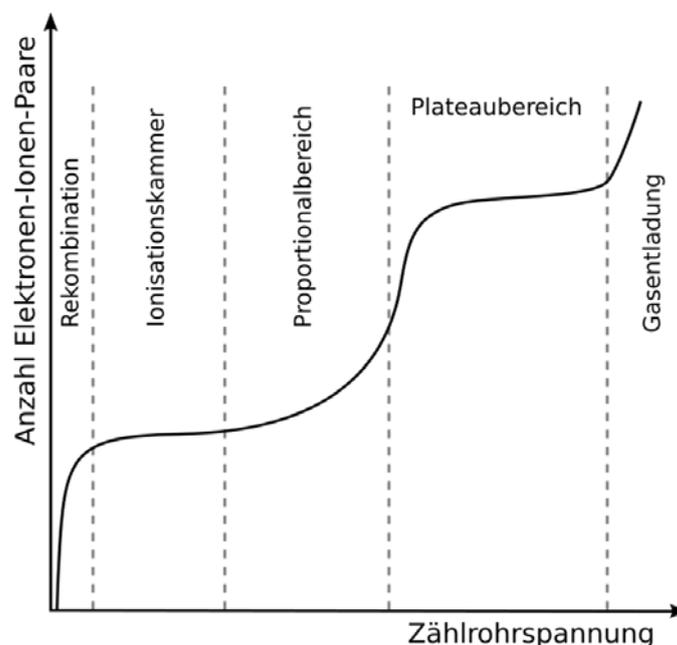


Abb. 6.135 Charakteristische Bereiche des Zählrohrbetriebes (aus: DooFi 17:53, 23 Dezember 2007 (UTC) - Eigenes Werk, Gemeinfrei, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3268259>)

Bei geringen Feldspannungen rekombiniert ein Teil der erzeugten Elektronen (Rekombinationsbereich) auf dem Weg zu Anode, sodass lediglich die Elektronen, die tatsächlich die Anode erreichen zum Zählsignal beitragen können. Dies wiederum ist abhängig von den Volumina der Zählrohre.

Bei höherer Spannung in der Größenordnung von 100 Volt werden alle durch Ionisation erzeugten Elektronen die Anode erreichen. Der messbare Stromimpuls ist damit proportional der Energie, die die Strahlung im Zählrohr abgegeben hat. In dieser Form bildet das Zählrohr eine Ionisationskammer.

Um die Energie eines Strahlungsteilchens vollständig zu erfassen, muss das einfallende Teilchen innerhalb des sensitiven Gasvolumens seine Energie vollständig abgeben, die Reichweite der Strahlung im Gas also kürzer als die Abmessung des Zählrohrs in Strahlenrichtung sein. Dies wird erreicht durch relativ große Zählrohre (bis zu etwa 1 m lang) und Gasfüllungen bis zu einigen Bar Überdruck.

Durch weiterer Erhöhung der Betriebsspannung werden die durch Ionisation im Zählgas erzeugten Elektronen in der hohen elektrischen Feldstärke dicht am Anodendraht so stark beschleunigt, dass sie selbst durch Zusammenstöße mit den Zählgasatomen weitere Elektronen auslösen und Elektronenlawinen verursachen. Dieser verstärkende Prozess findet nur unmittelbar im Nahbereich der Anode statt, sodass die Größe des gemessenen Stromimpulses unabhängig vom Ort der ursprünglichen Erst-Ionisierung und nach wie vor proportional der Energie der einfallenden Strahlung ist. Das Zählrohr wird im Proportionalbereich betrieben. Im Vergleich zur Ionisationskammer sind die Ionisationsimpulse leichter nachweisbar.

Durch weitere Erhöhung der Spannung wird der Plateaubereich der oben abgebildeten Charakteristik erreicht. In diesem bewirkt jedes einfallende ionisierende Teilchen eine selbständige Gasentladung, das heißt, auch jedes sekundär freigesetzte Elektron löst, bevor es die Anode erreicht, seinerseits mindestens ein neues Elektron aus. Zusätzlich wird Ultraviolettstrahlung erzeugt, die an entfernten Stellen des Zählrohres zur Ionisation führt, sodass die Entladung im gesamten Zählrohr stattfinden. Dieser Typ des Zählrohres wird als Geiger-Müller-Zählrohr bezeichnet. Eine durch ein einfallendes ionisierendes Teilchen ausgelöste Gasentladung ionisiert unabhängig von Art und Energie der auslösenden Strahlung. Dieser Vorgang kommt erst zum Erliegen, wenn die langsam radial nach außen wandernde Ionenwolke durch den Abstand nicht mehr in der im Feld beschleunigt werden kann und damit die Feldstärke zu gering ist. Um zu vermeiden, dass

beim Aufprall der Ionen auf die Rohrwand erneut der Gasentladung verursacht werden, wird ein sogenanntes Löschgas zum Füllgas zugesetzt.

Das GM-Zählrohr ist die einfache Möglichkeit zur Messung von Gammastrahlung. Die Sensitivität ist allerdings gering, da eine Wechselwirkung des Gases mit Gamma-Quanten nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit stattfindet. Eine energiespezifische Messung ist nicht möglich, da die Zählereignisse unabhängig von der deponierten Energie ausgelöst werden. Die gewählte Betriebsspannung ist so hoch, dass unabhängig von der Energie des anfänglichen Ereignisses der gemessene Strompuls immer die gleiche Höhe hat. Ein GM-Zählrohr ermöglicht es also nur, das einfallende Photon nachzuweisen, nicht aber dessen Energie zu bestimmen. Die Sensitivität des Zählrohres nimmt (wie bei allen Gamma-Detektoren) mit steigender Energie ab. Zur Bestimmung der Ortsdosisleistung ist die energetische Bewertung der Strahlung aber zwingend erforderlich, da die Dosis von der deponierten Energie abhängig ist. GM-Zähler werden daher mit verschiedenen dünnen Schichten (z. B. Kupfer) ummantelt, die eine energieselektive Absorption in niederenergetischen Bereichen bewirken. Dies ermöglicht eine ungefähre Linearisierung des Ansprechverhaltens.

Trotz des einfachen Wirkprinzips sind qualitativ hochwertige GM-Zählrohre relativ teuer. Sie erfordern die Bereitstellung einer Hochspannung. Als Detektorsignal stehen bereits Spannungsimpulse zur Verfügung, sodass die Weiterverarbeitung des Signals sehr einfach ist. Sie sind relativ unempfindlich gegenüber mechanischer Beanspruchung und zeigen kaum Einflüsse bezüglich Temperaturänderungen. Ihre Anwendung finden GM-Zählrohre in einfachen Personendosimetern und im Bereich hoher Strahlendosen. Am Markt steht eine Vielzahl verschiedener, je nach Anwendung in Form, Größe und Schirmung optimierter Typen von GM-Zählrohren zur Verfügung.

Im Vorhaben wurde ein Proportionalzählrohr der Firma Berthold Technologies (Niederdosisleistungs-Sonde LB 6360-H10) eingesetzt (Abb. 6.136)



Abb. 6.136 Niedrigdosisleistungs-sonde LB6360-H10 (Fa. Berthold)

Das Zählrohr ist insbesondere geeignet für Niederdosisleistungsmessungen in einem Dosisleistungsbereich zwischen 30 nSv/h – 20 mSv/h. Es deckt einen Energiebereich zwischen 35 keV – 1,3 MeV ab.

Die Sonde enthält die Funktionseinheiten:

- Energiekompensiertes Proportional-Zählrohr
- Hochspannung für das Proportionalzählrohr (Hochspannungs-Einstellung intern oder über externe Steuerspannung)
- Verstärker-Diskriminatorschaltung.

Die Messimpulse der Sonde werden als „Counts“ an einen Zählengang des DACM übergeben und als integrale Summe im Integrationsintervall registriert.

Natrium-Jodid (NaJ)-Kristall mit Sekundärelektronenvervielfacher

Wirkprinzip

Im Bereich der energiewahligen Messung von Gamma-Strahlung sind Szintillationssonden mit NaJ-Kristall am weitesten verbreitet. Zwischen den auf den Detektor treffenden Gamma-Quanten und dem Kristall bestehen verschiedene Wechselwirkungen. Für den in dieser Applikation interessierenden Energiebereich sind insbesondere der Photoeffekt und die Compton-Streuung von Bedeutung. Bei ersterem wird die Energie des Gamma-Quants vollständig zum Kristall transferiert während dies beim Compton-Effekt nur teilweise erfolgt. Bei einer monoenergetischen Strahlung ist im Energie-Spektrum ein ausgeprägtes Kontinuum links des Photopeaks (voller Energie-Transfer) zu beobachten. Bei Quellen mit mehreren Emissionslinien sind die Photopeaks niederenergetischer Isotope dem Compton-Kontinuum höherenergetischer Isotope überlagert. Auch beim NaJ-Kristall ist eine ausgeprägte Abhängigkeit der Wechselwirkung von der Energie des Gamma-Quants zu beobachten. Im unteren Energiebereich erfolgt eine Absorption durch die erforderliche Verkapselung des Kristalls (meist Aluminium). Die hier genannten Umstände führen schließlich zur charakteristischen Form eines NaJ-Spektrums.

Signalgewinnung und Aufbereitung

Die Signalgewinnung erfolgt bei NaJ-Detektoren in einem mehrstufigen Prozess. Zunächst wird die bei einer Wechselwirkung absorbierte Energie vom Szintillationskristall

in Lichtquanten gewandelt. Diese erzeugen mittels photoelektrischen Effekts (Photokathode) freie Elektronen in einem Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier - PMT). Diese werden dann in einem elektrischen Feld beschleunigt und generieren beim Auftreffen auf eine Dynode eine Vielzahl weiterer Elektronen. Durch eine Kette von Dynoden wird somit eine sehr hohe Verstärkung des Signales bewirkt. Der so generierte Stromfluss wird in der Regel als Spannungsimpuls über einem Widerstand abgegriffen. Dieses besitzt ein definiertes Signal/Rausch Verhältnis und kann elektronisch einfach weiterverarbeitet werden. Die Anzahl der generierten Lichtquanten und damit auch die Höhe des Spannungsimpulses sind proportional der transferierten Gamma-Energie.

Spektrometrische Auflösung und Zähleffizienz

Im Wesentlichen limitieren zwei Prozesse die spektroskopische Auflösung eines NaJ-Detektors. Einerseits unterliegt die Anzahl der bei einer Interaktion generierten Lichtquanten, andererseits auch die Anzahl der generierten freien Elektronen in der Photokathode einer statistischen Streuung. Die Streuungen bei der Generierung der Sekundärelektronen an den Dynoden sind weniger signifikant. Gute Detektoren erreichen eine Auflösung von 6 bis 7 Prozent (FWHM bei 662keV) bezogen auf die Lage des Peaks im Spektrum. Das definierte gute Signal-/Rauschverhältnis ermöglicht die Messung bis in den Bereich der Röntgenstrahlung (<50keV). Auch große NaJ-Kristalle können relativ preiswert hergestellt werden. Das Material besitzt zudem eine hohe mittlere Ordnungszahl, sodass eine relativ starke Wechselwirkung mit Gamma-Quanten besteht. Dies führt zu einer guten Zähleffizienz (Abb. 6.137) und für große Detektoren zu einem guten Photopeak/Compton-Verhältnis. Praktisch bedeutet dies einen geringeren Untergrund für die Bewertung der Zählimpulse innerhalb der Photopeaks und damit eine niedrigere Nachweisgrenze für einzelne Emissionslinien.

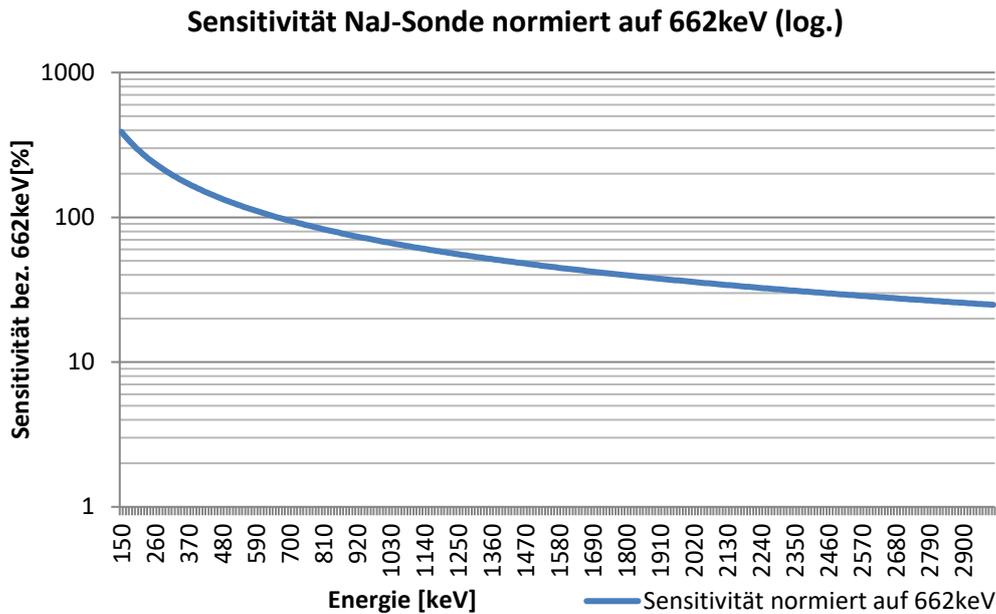


Abb. 6.137 Effizienzkurve eines NaJ-Detektors, normiert auf 662 keV

Umgebungseinflüsse und Einsatzgrenzen

NaJ-Detektoren unterliegen einem signifikanten Einfluss der Umgebungstemperatur. Sowohl die Lichtausbeute des Kristalls als auch die Verstärkung des PMT zeigen eine relativ komplexe Abhängigkeit von der Temperatur. Dadurch verschiebt sich das Spektrum ohne Kompensation bei höheren Temperaturen nach links, wobei dieser Zusammenhang nur im Bereich oberhalb von etwa 10 °C relativ linear verläuft. Die eingesetzten NaJ-Sonden von SARAD sind mit einer elektronischen Temperaturkompensation ausgestattet. Diese kompensiert die Spektren-Verschiebung im Bereich von 10 bis 30 °C hinreichend. Eine geringe Drift kann aufgrund des später verwendeten Analyseverfahrens akzeptiert werden, da die Peak-Identifikation die Peaks im Spektrum zuverlässig identifiziert und auch leicht ausgewanderte Peaks korrekt gefittet werden können.

PMTs sind empfindlich gegenüber magnetischen Feldern. Die Elektronen im Vakuum werden durch magnetische Felder abgelenkt, sodass der Fokus des PMT verändert wird. Ohne magnetische Schirmung führt bereits eine unterschiedliche Ausrichtung zum Erdmagnetfeld zu einer Veränderung der Verstärkung. Die vorliegende Sonde wurde deshalb mit ferromagnetischem Material (s.g. Mu-Metall) geschirmt.

PMTs sind Vakuumröhren mit einer komplexen und filigranen internen Dynoden-Struktur. Erschütterungen, in geringem Maße auch Lageänderungen können zu einer Änderung der internen Geometrie und damit auch einer Verstärkungsänderung führen. Deshalb sollte der Detektor möglichst stets in der gleichen Lage verwendet werden. Auch der Kristall selbst kann durch Hitzestress (extreme Temperaturwechsel) oder starke mechanische Erschütterungen brechen und seine optischen Eigenschaften verlieren. Die Kristalle werden gasdicht gekapselt. Sobald die Kapselung beschädigt wird, kann eindringender Wasserdampf den Detektor unbrauchbar machen (hygroskopischer Salzkristall).

Große NaJ-Detektoren eignen sich nicht zur Messung hoher Orts-Dosisleistungen. Gründe dafür sind zum einen die durch den Szintillationsprozess und die Signalauskopplung bedingte Impulslänge, zum anderen die Stabilität der Dynoden-Spannungen. Diese wird über ein Widerstandsnetzwerk an die Dynoden angelegt. Fließen im PMT hohe Ströme, vor allem durch die letzten Dynoden, verringert sich die Spannung über den Widerständen. Bei dem vorliegenden 2"x2"- und 3"x3"-Detektoren ist dies ab etwa 15 bzw. 5 μ Sv/h der Fall. Die Grenze hängt von der Energieverteilung der Emissionslinien ab.

Cäsium-Jodid(CsJ)-Kristall mit Fotodiode

Wirkprinzip und Signalgenerierung

Die Wechselwirkung zwischen CsJ-Kristall und Gamma-Quanten entspricht prinzipiell der von NaJ. Ein wesentlicher Unterschied ist allerdings das Licht-Spektrum der erzeugten Lichtquanten, das in Richtung grün (größere Wellenlänge) verschoben ist. Während die Effizienz von PMT-Fotokathoden in diesem Bereich geringer wird, können Fotodioden das Licht effizienter in ein elektrisches Signal umwandeln. Dabei werden durch das Einfangen von Lichtquanten Elektronen des Valenzbandes eines Halbleiters in das Leitungsband gehoben. Durch eine Dioden-Struktur (p-n-Übergang) können diese vor ihrer Rekombination in einen externen Stromkreis als Stromsignal abgeführt werden. Mit Hilfe eines ladungsempfindlichen Vorverstärkers wird ein Spannungssignal generiert, welches proportional zur Anzahl der freigesetzten Elektronen und damit der deponierten Gamma-Energie ist.

Spektroskopische Auflösung und Zähleffizienz

Die spektroskopische Auflösung von CsJ-Detektoren wird im Bereich höherer Energien (> 1 MeV) vom Kristall selbst (Auflösung ähnlich NaJ), im Bereich niedrigerer Energien vom thermischen Rauschen der Fotodiode dominiert. Dieses hängt von der Flächen-größe der Fotodiode, der Qualität des verwendeten Siliziums und der Umgebungstemperatur ab. Der Einfluss der Temperatur ist im Bereich von 0 °C bis 30 °C wenig dominant, da sich dieser auf die Absolut-Temperatur bezieht. Wichtig sind ein rauscharmer Vorverstärker und eine Signalfilterung (Gauss-Formung) zur Maximierung des Signal/Rausch-Verhältnisses. Bei einer Dioden-Fläche von 100 mm² ist für die 662-keV-Emissionslinie (Cs-137) eine spektroskopische Auflösung von etwa 10 % (FWHM) zu erwarten. Für geringere Energien verschlechtert sich diese deutlich, da das energieunabhängige Rauschen der Fotodiode (Energieäquivalent von ca. 60 keV FWHM) die Peakbreite bestimmt. Das bedeutet, ein Peak bei 300 keV würde demnach eine Auflösung von 20 % besitzen.

Durch die im Vergleich zu PMTs relativ kleine licht-sensitive Fläche von Fotodioden wird die Größe des CsJ-Kristalls ebenfalls beschränkt. Dadurch sind in höheren Energiebereichen nur geringe Sensitivitäten erzielbar.

Umgebungseinflüsse und Einsatzgrenzen

Die Vorteile dieses Detektortyps liegen in der einfachen Applikation und den relativ kurzen Signalimpulsen. Für die Fotodiode reicht eine praktisch leistungslose Bias-Spannung von ca. 20 bis 30 V, die mit geringem Aufwand elektronisch erzeugt werden kann. Gleichzeitig empfehlen sich die CsJ-Detektoren für den Einsatz in explosionsgefährdetem Bereich wie bei der Installation am Wärmetauschersystem von ORC-Anlagen.

Fotodioden sind deutlich preiswerter und kleiner als vergleichbare PMTs, sodass ein höherer Integrationsgrad erreicht wird. CsJ-Detektoren eignen sich besonders für hohe Dosis-Leistungen, da nur die Länge des generierten Impulses selbst für die maximale Impulsrate maßgebend ist. Eine magnetische Schirmung ist nicht erforderlich und der Detektor ist äußerst robust, da er keine empfindlichen mechanischen Bauteile enthält.

Großflächige Fotodioden unterliegen einem ausgeprägten piezoelektrischen Effekt. Erschütterungen führen zur Generierung von Signalen, deren Frequenzspektrum auch im

Bereich der durch Gamma-Quanten ausgelösten Impulse liegen kann. Dies ist insbesondere bei portablen Anwendungen sowie an Anlagen mit vibrierenden Teilen problematisch. Der verwendete Vorverstärker muss eine extrem empfindliche Eingangsstufe und eine sehr große Bandbreite besitzen. Dies macht ihn anfällig gegen elektromagnetische Interferenz im HF-Bereich. Der Betrieb im Nahfeld von Geräten, die hochfrequente elektromagnetische Wellen aussenden (z. B. Mobiltelefone, Router, Mikrowellen) muss daher vermieden bzw. geeignete Schirmungs-Maßnahmen müssen getroffen werden.

Prinzipiell wären CsJ-Detektoren ein guter Ersatz für GM-Zählrohre. Zu Bestimmung der Dosisrate bei variablen Emissionsspektren muss allerdings die stark energieabhängige Effizienz des Detektors kompensiert werden. Dies kann, wie beim NaJ-Detektor auch, durch energiewahlweise (spektroskopische) Messung mit anschließender Faltung der Effizienzkurve erfolgen. Praktikabel ist dies aber nur bei hohen Dosis-Leistungen und dadurch brauchbarer Zählstatistik. Im Low-Level Bereich wären sehr lange Messintervalle erforderlich. Ein Ansatz könnte die Linearisierung mittels verschiedener Ummantelungen sein. An diesem Konzept wird derzeit gearbeitet.

Testergebnisse für SARAD CsJ-Detektor

Für den Detektor wurde ein 10 mm x 10 mm x 8 mm großer Kristall mit aufgeklebter Fotodiode (10 mm x 10 mm) verwendet. Die Fotodiode wurde direkt auf den Verstärker AMP03-05 aufgelötet. Im Detektorgehäuse wurden die komplette Spannungsversorgung (inklusive Bias) sowie ein Komparator zur direkten Impulszählung implementiert. Der Detektor benötigt eine Versorgungsspannung von 3 bis 5,5 V. Das Gehäuse besteht aus 1,5 mm starkem Aluminium, der Kristall befindet sich zentrisch direkt hinter der planen Frontfläche (gegenüber Steckverbinder) (Abb. 6.138)



Abb. 6.138 CsJ-Detektor ohne Kapselung (links: Mit Signalverstärker, rechts: verschiedene Kristallgrößen) (SARAD GmbH, FirstSensors)

Die spektroskopische Auflösung bei Raumtemperatur betrug 11,2 % (FWHM) für 662 keV. Zur Bewertung der Detektoreigenschaften wurden Bias-Spannung und Umgebungstemperatur variiert. Dabei zeigte sich, dass bei einer Erhöhung der Bias-Spannung über ca. 20 V keine weitere Verbesserung der Auflösung festzustellen ist. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer Vergrößerung des thermischen Rauschens der Fotodiode. Bei 662 keV bestimmt dieses bereits in großem Maße die spektroskopische Auflösung. Diese beträgt bei 30 °C ca. 13 % und bei 40 °C nur noch 17 % (Abb. 6.139). Aufgrund des erhöhten Rauschens sollte außerdem bei Messungen oberhalb 30 °C die Impulsschwelle des Spektrometers angepasst werden. Bei der Peakbreiten-Kalibrierung sollte deshalb ein Spektrum im später avisierten Temperaturbereich aufgezeichnet werden.

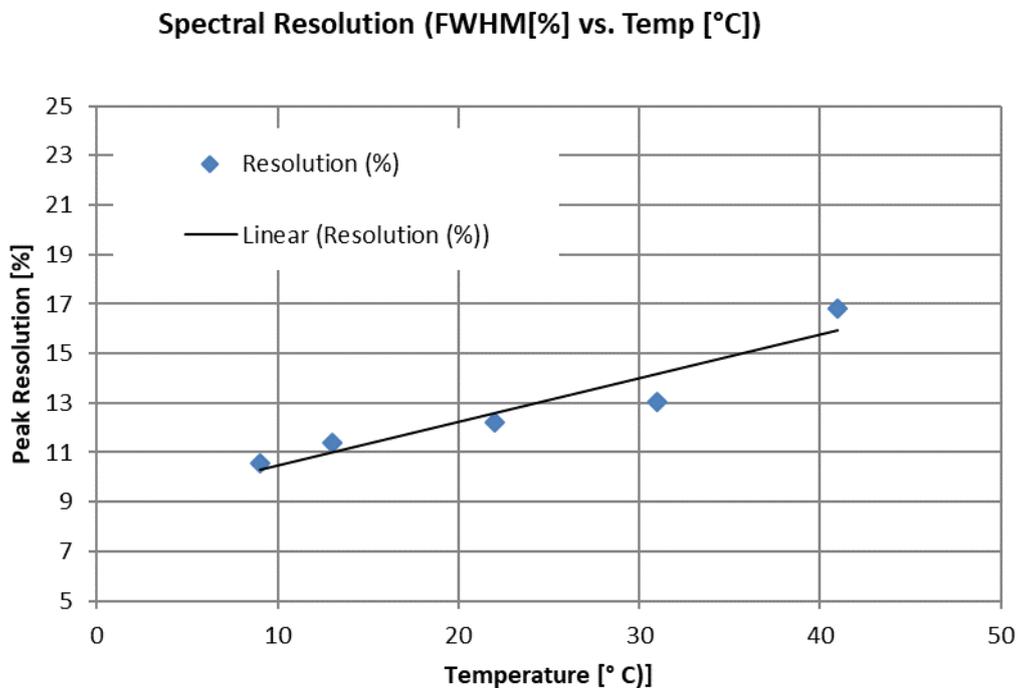


Abb. 6.139 Einfluss der Umgebungstemperatur auf die spektroskopische Auflösung des CsJ-Detektors

Die Temperaturdrift der Impulshöhe (Peak-Position im Spektrum) zeigt ein lineares Verhalten im Bereich von 10 °C bis 40 °C (Abb. 6.140). Dabei verschiebt sich der Peak ca. 0,7 % pro 10 K, also ca. 2 % im betrachteten Temperaturbereich. Damit ist das Signal hinreichend stabil, um bei der späteren Analyse korrekt "gefangen" zu werden. Die Verschiebung ergibt sich aus der Überlagerung von mehreren Effekten. Zum einen verrin-

gern sich die Lichtausbeute des Kristalls /KNO 00/ und die Quanten-Effizienz der Fotodiode mit steigender Temperatur /KIM 18/ geringfügig und andererseits führt eine Erwärmung eventuell zu geringfügiger Überkompensation durch eine eventuelle Temperaturdrift des Vorverstärkers. Allerdings waren bei Messungen mit dem gleichen Vorverstärker und einem CdZnTe-Detektor keinerlei Drifterscheinungen zu beobachten. Möglicherweise liegt hier ein bisher noch nicht explizit beleuchteter Effekt vor.

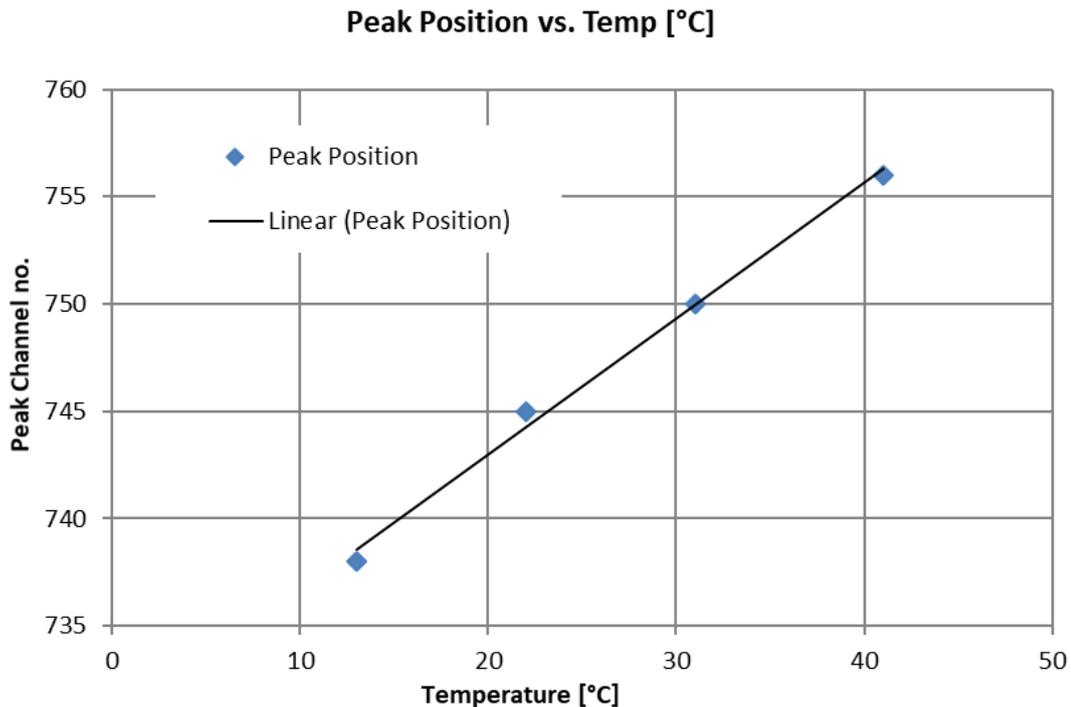


Abb. 6.140 Driftverhalten des CsJ-Detektors bei Temperaturänderungen

Des Weiteren wurde der Einfluss der Bias-Spannung auf das Verhalten des Detektors untersucht (Abb. 6.141). Dabei ergab sich erwartungsgemäß eine Verschlechterung der spektroskopischen Auflösung unterhalb von ca. 20 V. Diese resultiert aus dem erhöhten kapazitiven Rauschen der Fotodiode, da die sich die Weite der Sperrschicht zwischen Anode und Kathode verringert. Ab etwa 20 V ist die Diode voll verarmt, sodass keine weitere Verbesserung der Auflösung zu erzielen ist.

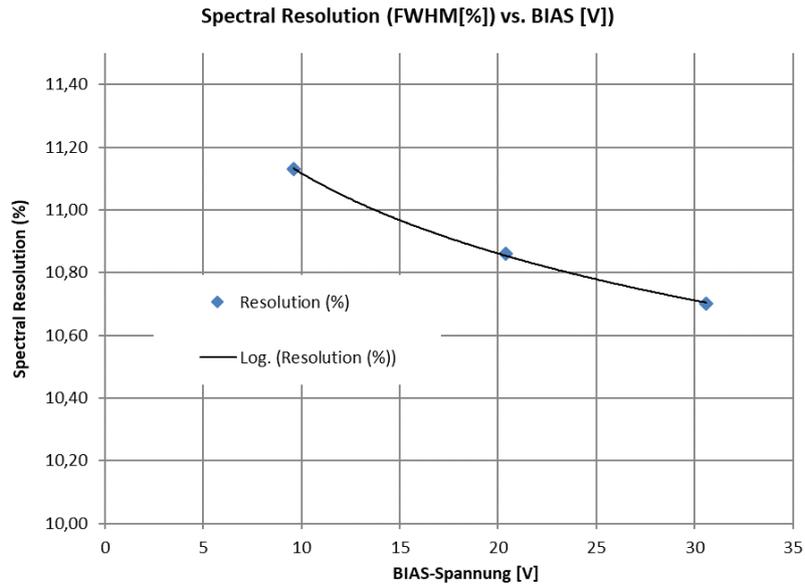


Abb. 6.141 Einfluss der BIAS-Spannung auf die spektroskopische Auflösung des CsJ-Detektors

Für die Peaklage ergibt sich ein ähnliches Bild (Abb. 6.142). Unterhalb 20 V führt die vergrößerte Detektorkapazität zu einer Absenkung der Grenzfrequenz des Vorverstärkers, was sich in der Amplitude des Signals niederschlägt. Geringere Feldstärken in der Diode führen außerdem zu längeren Ladungsträger-Sammelzeiten und die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination erhöht sich.

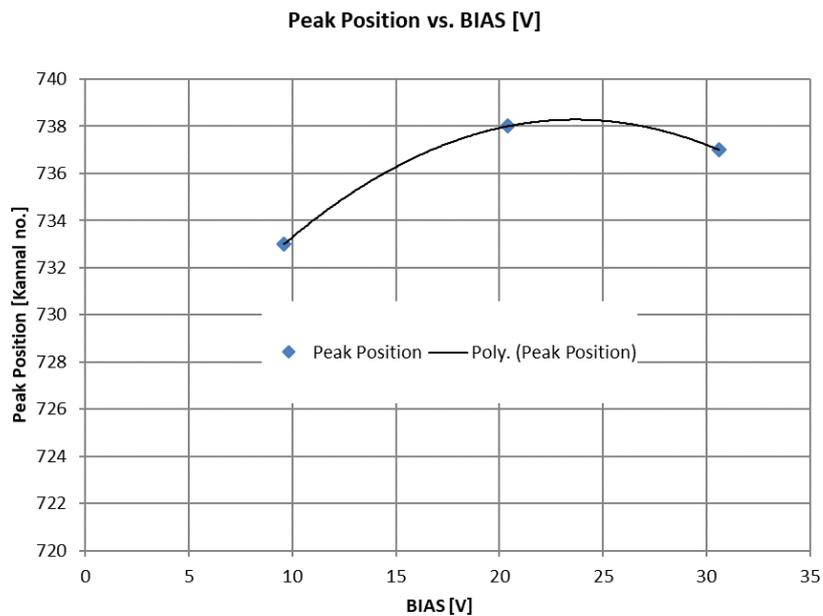


Abb. 6.142 Einfluss der BIAS-Spannung auf die Peakposition

Eine Abhängigkeit der Zählraten von der Temperatur konnte nicht festgestellt werden. Die relative Sensitivität des Detektors wurde mit einer Radium-Quelle bestimmt. Aufgrund der begrenzten spektroskopischen Auflösung konnten nur die Emissions-Linien oberhalb von 609 keV in die Berechnungen einbezogen werden. Da die absolute Sensitivität nur für eine bestimmte Geometrie angegeben werden kann, wurde die Kennlinie auf die 662-keV-Cäsium-Linie normiert (Abb. 6.143). Eine direkte Vergleichbarkeit mit anderen Sonden ist nicht möglich, da aufgrund der verschiedenen Detektorabmessungen mit der vorhandenen Quelle kein homogenes Strahlungsfeld generiert werden konnte.

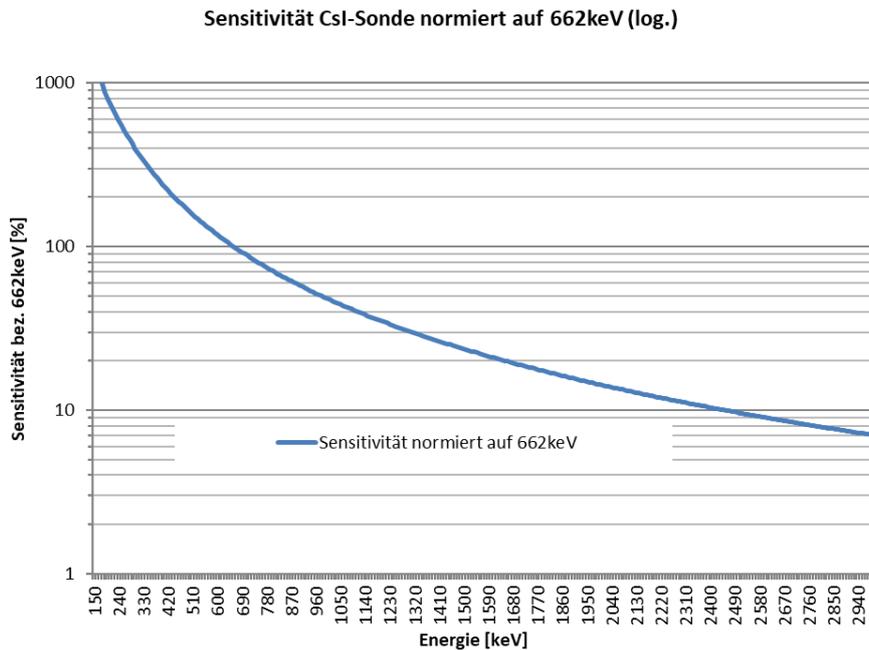


Abb. 6.143 Effizienzkurve des CsJ-Detektors, normiert auf 662 keV

Im Vergleich zur NaJ-Sonde wird deutlich, dass der Abfall der Sensitivität bei höheren Photonen-Energien deutlich stärker ausgeprägt ist. Dieses Verhalten ist im Wesentlichen auf die geringere Größe des Kristalls zurückzuführen. Während die Tl-208-Linie mit 2.614 keV beim NaJ-Kristall noch fast 30 % der Sensitivität von Cs-137 erreicht, liegt diese beim CsJ-Kristall bereits unter 10 %.

CadmiumZinkTellurid (CdZnTe) Halbleiterdetektor

Wirkprinzip und Signalgenerierung

Beim Cadmium-Zink-Tellurid(CdZnTe)-Detektor handelt es sich um einen Halbleiterdetektor, in dessen Kristallgitter die Wechselwirkungen mit Gamma-Quanten freie Ladungsträger in Form von Elektronen und Löchern erzeugen. Durch ein an den Elektroden angelegtes elektrisches Feld erzeugen diese einen Stromfluss. Wie beim Silizium-Detektor werden die Ladungsträger mittels eines ladungsempfindlichen Vorverstärkers gesammelt und verstärkt. Im Gegensatz zu Germanium können CdZnTe-Detektoren bei Raumtemperatur betrieben werden.

Spektroskopische Auflösung und Zähleffizienz

Größere Einkristalle aus CdZnTe sind sehr schwierig herzustellen. Die Kristalle besitzen meist Bruchstellen, sodass in der Regel mehrere kleine Einzelkristalle aus einem Rohkristall geschnitten werden. Daher sind meist nur kleine Kristalle mit entsprechend geringer Empfindlichkeit verfügbar. Diese könne eine spektroskopische Auflösung von weniger als 2 % (662 keV) bei Raumtemperatur erreichen. Allerdings scheint diese für verschiedene Exemplare laut Literatur relativ stark zu schwanken. Eine weitere charakteristische Eigenschaft des Materials ist die geringe Löcher-Mobilität im Kristallgitter. Das führt zum Verlust von Ladungsträgern in Abhängigkeit der Position der Wechselwirkung im Detektor. Im Spektrum wird dies als linksseitiges Tailing sichtbar.

Einsatzgrenzen

Große und effiziente Detektoren dieses Typs sind momentan noch nicht wirtschaftlich und auf dem Markt nur mit sehr langen Lieferzeiten erhältlich. Die Detektoren benötigen eine Bias-Spannung von einigen Hundert bis 1.500 Volt, was ebenfalls einen erhöhten technischen Aufwand erfordert. Die schnelle Impulsformung erlaubt den Einsatz bei sehr hohen Dosisleistungen.

Testmessungen mit dem neu entwickelten Detektormodul

Zunächst musste der bisher verwendete Vorverstärker modifiziert werden, sodass Bias-Spannungen bis 500 V an den Detektor gelegt werden können. Im Datenblatt des verwendeten Kristalls wird eine optimale Bias-Spannung von 300 V angegeben. Diese wird von einem in einer in das Detektorkabel eingefügten Zusatzbox erzeugt. Damit bleibt der CdZnTe-Detektor anschlusskompatibel zum CsI-Detektor. Der Detektor befindet

sich etwas außermittig direkt hinter der planen Gehäuse-Frontseite (Abb. 6.144). Der Kristall besitzt eine Größe von $5 \times 5 \times 2,5 \text{ mm}^3$. Der mechanische Aufbau des Detektor-Moduls ist identisch zur CsJ-Sonde.

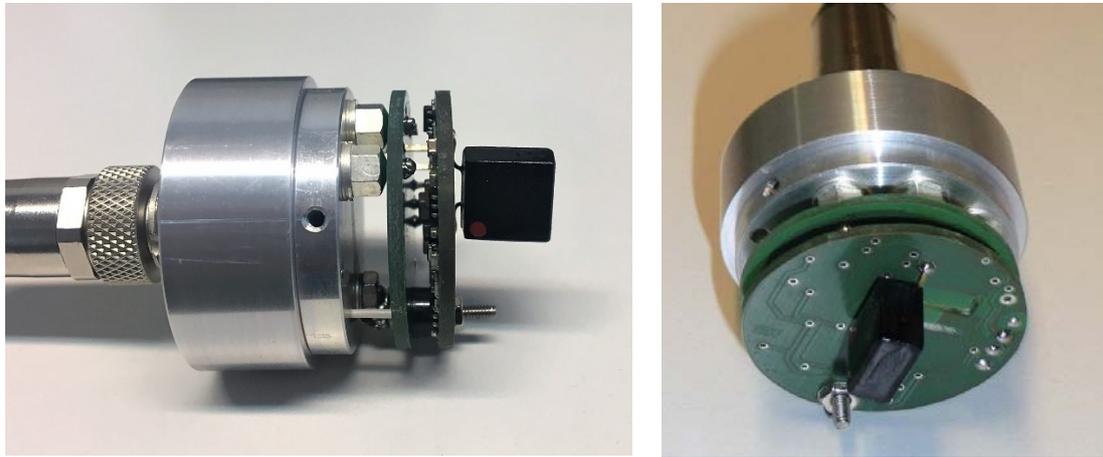


Abb. 6.144 CdZnTe-Detektor ohne Kapselung

Untersucht wurde das Verhalten des Detektors bei Temperatur- und Bias-Spannungsänderungen (Abb. 6.145). Alle Messungen wurden unter Verwendung einer Cs-137-Quelle durchgeführt. Die Ergebnisse beziehen sich auf den 662-keV-Photopeak. Eine Effizienz-Kalibrierung konnte nicht durchgeführt werden, da keine ausreichend starken Quellen für ein homogenes Strahlenfeld zur Verfügung standen.

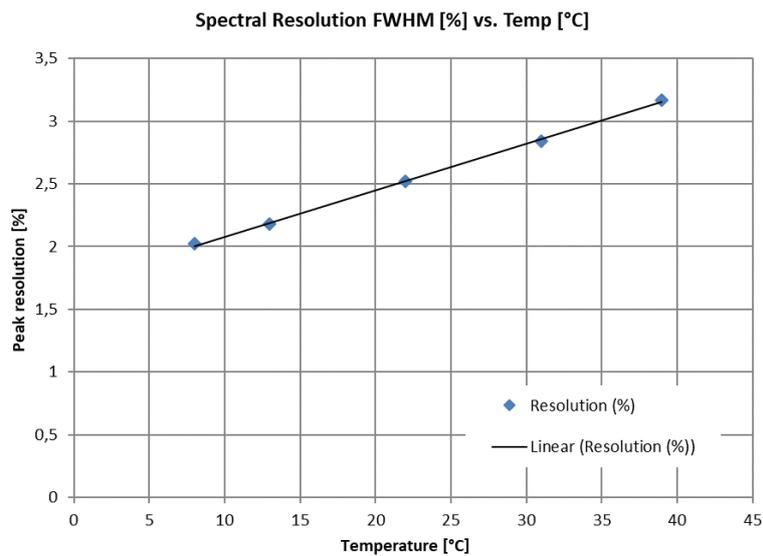


Abb. 6.145 Einfluss der Umgebungstemperatur auf die spektroskopische Auflösung des CdZnTe-Detektors

Bei den Versuchen zeigte sich erwartungsgemäß eine lineare Verschlechterung der spektroskopischen Auflösung mit steigender Temperatur von ca. 2 % (FWHM) auf über 3 % bei 40 °C. Die im Datenblatt des Kristalls angegebene Auflösung von unter 1,5 % konnte nicht bestätigt werden. Mögliche Ursachen sind zusätzliche Rauschquellen wie Bias-Spannung oder Vorverstärkereingang, die unter Verwendung von Labortechnik zu besseren Ergebnissen führen.

Die Peaklage kann als sehr konstant über den gesamten betrachteten Temperaturbereich angesehen werden.

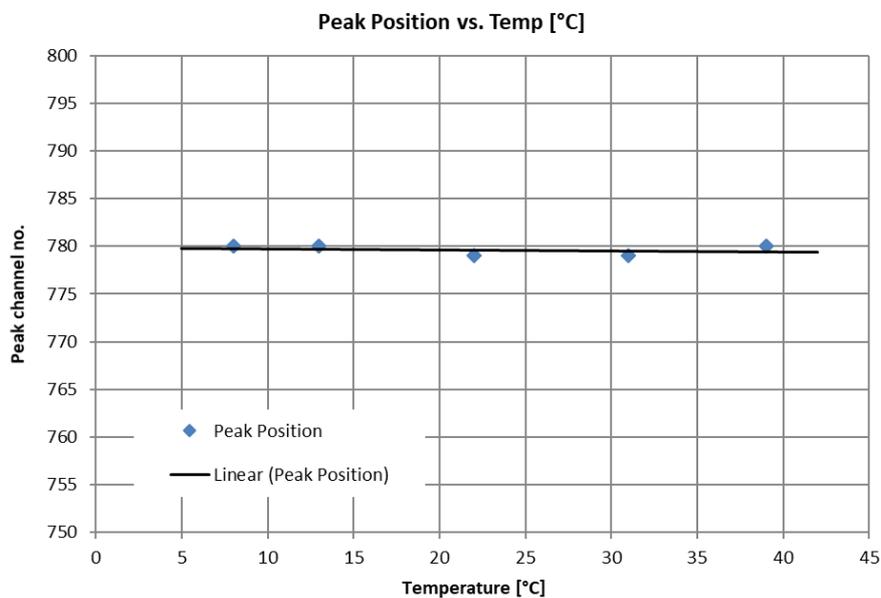


Abb. 6.146 Driftverhalten des CdZnTe-Detektors bei Temperaturänderungen

Weitere Detektortypen

Verschiedene weitere Detektorvarianten werden zur Messung von Gamma-Strahlung verwendet. Diese finden im Projekt keine Verwendung, sollen aber der Vollständigkeit hier zumindest erwähnt werden.

High Purity Germanium

Germanium-Detektoren sind sehr teuer und benötigen zum Betrieb eine intensive Kühlung. Zunehmend werden sie auch im Feldbetrieb verwendet. Sie bieten eine spektroskopische Auflösung, die bisher von keinem anderen Detektortyp erreicht wird.

Plastik-Szintillatoren

Dieser Detektortyp ist sehr verbreitet, da auch sehr große Szintillatoren (mehrere Liter) sehr preiswert hergestellt werden können. Die Signalgenerierung erfolgt mittels PMT (mit allen dadurch bedingten Vor- und Nachteilen). Die spektroskopische Auflösung ist allerdings sehr gering, sodass sich diese Detektorart nicht zur Nuklididentifizierung eignet. Typische Anwendungsfelder sind Portaleingangsmontore oder großflächige Personenmontore.

Lanthan-Bromid(LaBr₃)-Detektoren

Auch dieser Detektor basiert auf dem Szintillationsprinzip. Aufgrund seiner optischen Eigenschaften beträgt die spektroskopische Auflösung ca. die Hälfte eines NaJ Kristalls (ca. 3,5 bis 4 %). Ein weiterer Vorteil ist die höhere Zähleffizienz. Im Realisierungszeitraum des Projektes wurden Tests mit solchen Detektoren in Verbindung mit Silizium Photomultipliern (SPM) durchgeführt. Diese befinden sich momentan noch im Laborstatus und stehen für eine Feldanwendung nicht zur Verfügung. Lanthan-Bromid ist sehr empfindlich gegen mechanische Belastungen, thermische Spannungen und Feuchtigkeit. Im Vergleich zu Kristallen aus NaJ sind welche aus LaBr₃ sehr teuer. Für Low-Level-Anwendungen muss zudem die Eigenstrahlung von Lanthan berücksichtigt werden: Das natürlicherweise vorkommende La-138 kommt, ebenso wie K-40 als natürliches Isotop in Kaliumverbindungen, in einem steten Verhältnis in Lanthanverbindungen vor. Seine Aktivität verringert sich bei einer Halbwertszeit von 1,05E11 Jahren nicht messbar. Beim Zerfall werden Photopeaks mit Gammalinien bei 788 keV (33 % Emissionswahrscheinlichkeit) bzw. 1.436 keV (67 %) emittiert. Die spezifische Aktivität in natürlicherweise vorkommendem Lanthan liegt bei 0,8 Bq/g (Zum Vergleich: die spezifische Aktivität von K-40 im Kalium liegt bei 31 Bq/g)

Abb. 6.147 zeigt ein mit dem Versuchsaufbau gemessenes Radium-/Cäsium-Spektrum. Deutlich sichtbar ist die sehr zufriedenstellende Trennung benachbarter Peaks (z. B. 609 keV zu 662 keV). Auch Ra-226 (roter Marker) mit 186 keV wird, ebenso wie die

drei dazu benachbarten Peaks des Pb-214 (242 keV, 295 keV und 352 keV), deutlich im Spektrum sichtbar.

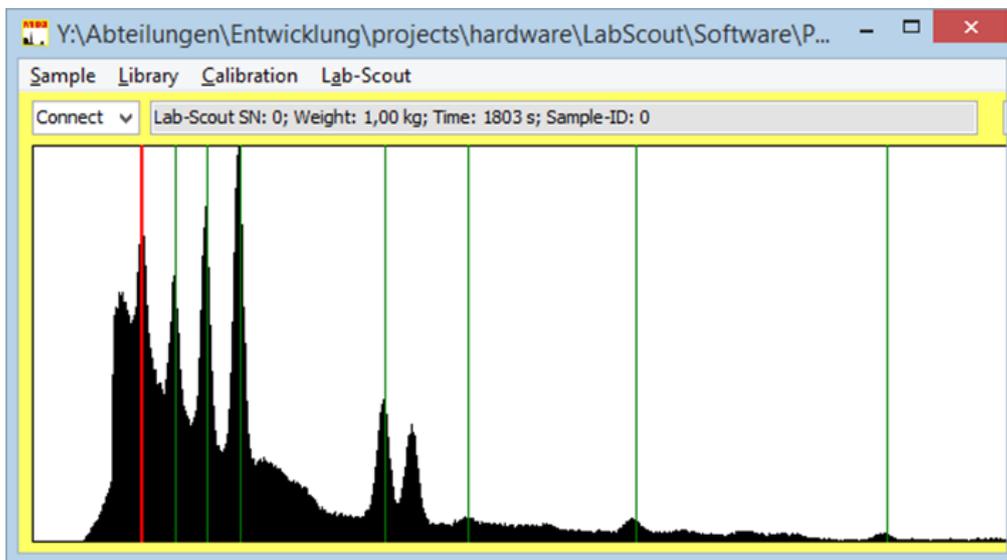


Abb. 6.147 Ra-226 /Cs-137 Spektrum eines LaBr₃-Detektors

Anhand der Laborspektren wurde für den verwendeten Kristall (12 mm x 12 mm x 30 mm) eine spektroskopische Auflösung von 3,85 % (662 keV) ermittelt (Abb. 6.148). Die Effizienzkurve liegt, der Detektorgröße entsprechend, erwartungsgemäß zwischen der von NaJ- und CsJ-Kristallen.

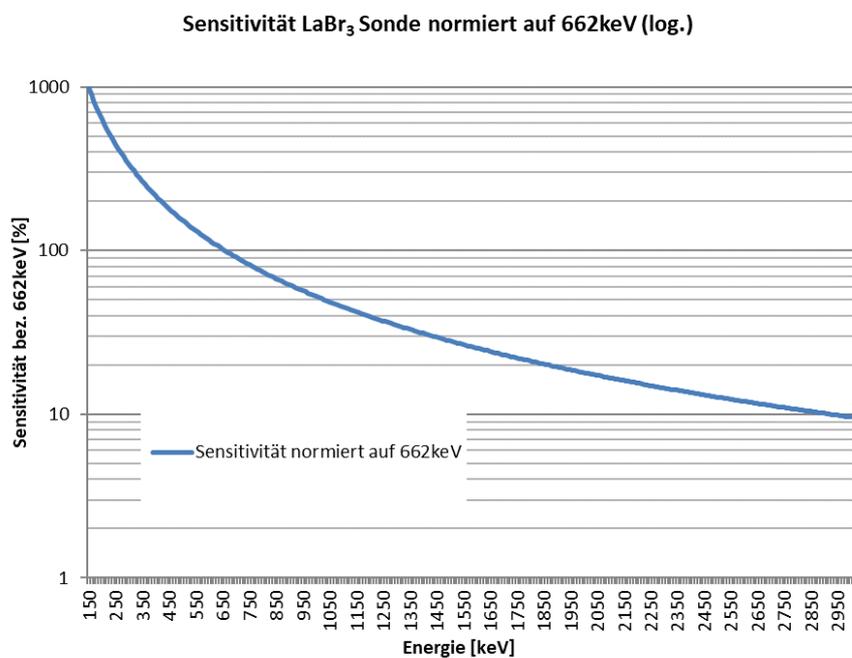


Abb. 6.148 Effizienzkurve des LaBr₃- Detektors, normiert auf 662 keV

LaBr₃-Detektoren werden zunehmen auf dem Markt im Ersatz für NaJ-Detektoren angeboten. Insbesondere handgeführte Feld-Spektrometer profitieren von der Möglichkeit unbekannte Radionuklide (ohne die vom NaJ-Detektoren bekannten Peak-Überlagerungen) identifizieren zu können.

6.7.2.2 Vergleich der betrachteten Detektionsprinzipien und Bewertung

Eine generelle Empfehlung eines speziellen Detektortyps für die vorliegende Anwendung kann nicht gegeben werden, da Vor- und Nachteile für jede Variante vorliegen. Natürlich ist eine spektroskopische Information z. B. zur Bewertung der Ablagerungen, in den Rohrleitungen und Elementen der Anlage sinnvoll. Hier stellt allerdings die Frage, welche Emissionslinie die benötigte Information liefern. Eine Auswertung von spektroskopischen Informationen stellt darüber hinaus gewisse Anforderungen an die Sachkenntnis des Anwenders. Außerdem ist zu klären, ob die Detektoren mit geringerer Sensitivität aber geringeren Kosten für einen quasistationären Betrieb mit relativ langen Messintervallen hinreichende Ergebnisse liefern. In der nachfolgenden Tabelle werden die Eigenschaften der untersuchten Detektoren kurz zusammengefasst.

Tab. 6.43 Eigenschaften der untersuchten Detektoren

	NaI mit Photomultiplier	CsI mit Fotodiode	CdZnTe	LaBr₃ mit SiPM	GM-Zählrohr
Kosten	moderat	gering	hoch bis sehr hoch	hoch bis sehr hoch	gering
Spektroskopische Auflösung	akzeptabel	gering für E < 600keV, akzeptabel für E > 600keV	sehr gut	gut	keine Energie-Information
Sensitivität	hoch	gering	gering	relativ hoch bei größeren Kristallen	je nach Größe gering bis moderat
Temperatureinfluss	mit Kompensation noch akzeptabel	akzeptabel	Sehr gering	Nicht untersucht	Sehr gering
Einflüsse durch EMI	gering	Schirmung erforderlich	Schirmung erforderlich	gering	gering
Einflüsse durch mechanische Erschütterung	moderat	Hoch	moderat	gering	nicht bewertet, aus Erfahrungen des Einsatzes des Proportionalzähler nicht zu vernachlässigen
Magnetische Einflüsse	Schirmung erforderlich (PMT)	keine	keine	keine, wenn SiPM verwendet wird	keine

	Nal mit Photomultiplier	Csl mit Fotodiode	CdZnTe	LaBr₃ mit SiPM	GM-Zählrohr
Low level Messung	geeignet	weniger geeignet	weniger geeignet	weniger geeignet	nicht bewertet
High Level Messung	nicht geeignet	gut geeignet	gut geeignet	gut geeignet	nicht bewertet
Technischer Aufwand	relativ hoch	gering	erhöht gegenüber Csl durch HV Bias	relativ hoch	relativ hoch

6.7.2.3 Weitere Applikationen

Neben einer kontinuierlichen Dokumentation der Gammadosisleistung an Anlagenteilen ermöglicht die konzipierte universelle Messplattform mit entsprechenden angeschlossenen Detektoren eine Vielzahl weiterer Anwendungen. Aufgrund der begrenzten Bearbeitungszeit des Vorhabens und technischer Einschränkungen konnten diese nicht weiter im Detail umgesetzt werden.

Durch den Einsatz einer einfachen, zwei-Zentimeter-starken 360°-Bleiabschirmung kann die Untergrundstrahlung abgeschwächt und damit niedrige Nachweisgrenzen einer quantitativen Nuklidbestimmung erreicht werden. Die Einfachheit des Messsystems ermöglicht damit die Bestimmung von natürlichen Radionukliden in Materialproben z. B. im Rahmen von Entsorgungskampagnen. Für den Routinebetrieb sind weder ein Computer noch spezielle Fachkenntnisse des Personals erforderlich. Ebenso kann das Gerät auch als flexibles und leistungsstarkes Laborinstrument genutzt werden.

Als weiteres Beispiel für eine Einsatzmöglichkeit sei der Aufbau einer Wassermessstelle zur kontinuierlichen Bestimmung der Radium-Aktivität im Thermalwasser genannt. Das Probenvolumen wird dabei über einen Bypass in einen druckfest ausgeführten Marinelli-Becher geführt und dort kontinuierlich analysiert (Abb. 6.149). Sehr ähnlich Instrumentierungen finden in der Überwachung flüssiger radioaktiver Ableitung aus kerntechnischen Anlagen Verwendung.

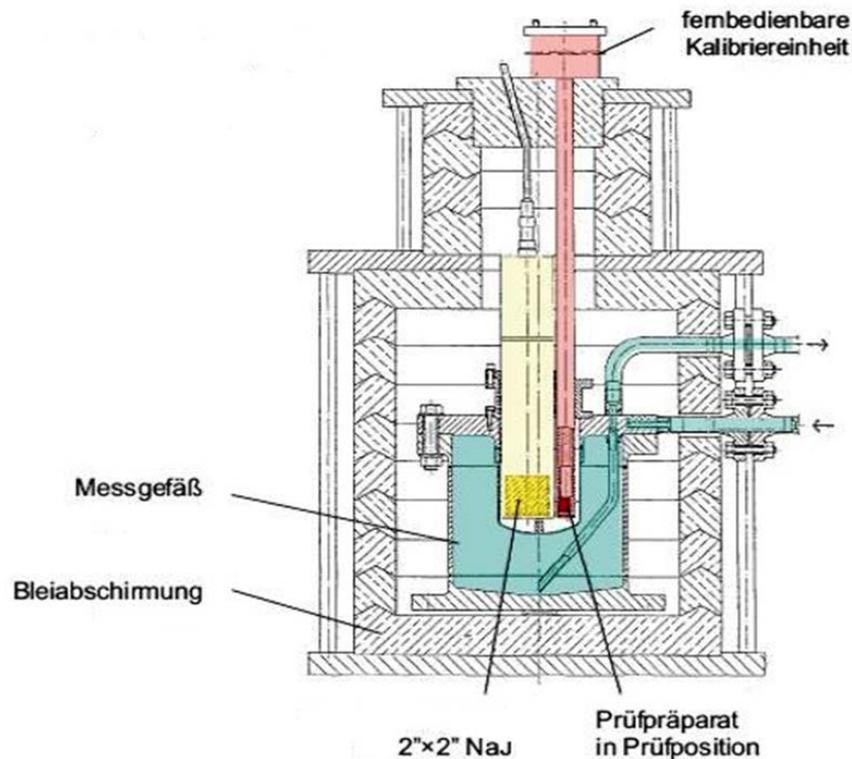


Abb. 6.149 Exemplarische Darstellung einer Messanordnung zur kontinuierlichen Bestimmung der Radium-Aktivitätskonzentration im Thermalwasser (nach www.mirion.com)

6.7.3 AP8.3: Installation / Deinstallation des kontinuierlichen ODL-Monitoring an ausgewählten Anlagenteilen

Entgegen der ursprünglichen Planung konnte die Installation und der Betrieb der Messsysteme nicht in der Anlage Soutz-sous-Forêts erfolgen. Das in AP8.2 entwickelte Messsystem wurde stattdessen nach Anpassung an die standortspezifischen Gegebenheiten (Installation des Outdoor-Kabinetts, Verkabelung, Stromversorgung, Telekommunikation) in der Anlage Bruchsal installiert und in Betrieb gesetzt.

6.7.3.1 Installation Bruchsal

Für die kontinuierliche Messung von Gammastrahlungssignalen im Nahfeld von ausgewählten Komponenten im oberirdischen Teil der Anlage Bruchsal wurden vier gleichartige Messsysteme aufgesetzt (jeweils bestehend aus Master und Slave-Station). Die Messplattformen (DACM) wurden wie folgt kombiniert:

Konto 2 (Im Bereich des Kraftwerkteils)

- Master: DACM mit 2"x2"-NaJ-Detektor und Proportionalzählrohr. Zusätzlich Aufzeichnung der Rohraußentemperatur am Auslass des Verdampfers (Wärmetauscher, Abb. 6.150)
- Slave: DACM mit 2"x2" NaJ-Detektor am Auslass des Zwischenkühlers (Abb. 6.151)

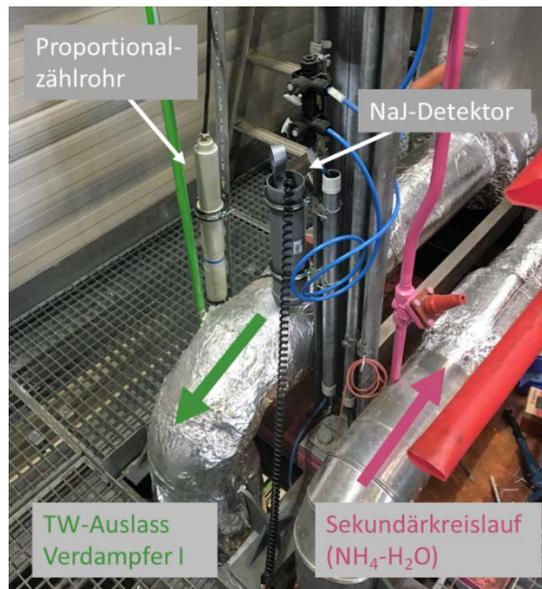


Abb. 6.150 Positionierung der Detektoren Master Konto 2



Abb. 6.151 Positionierung des Detektors Slave Konto 2

Konto 3 (im Bereich der Reinjektionsbohrung)

- Master: DACM mit CdZnTe-Detektor am Reinjektionsfilter (Abb. 6.152, Abb. 6.153)



Abb. 6.152 Instrumentierung Konto 3 Reinjektionsleitung



Abb. 6.153 Positionierung des CdZnTe-Detektors Konto 3 am Filter der Reinjektionsleitung

Eine weitere Slave Station wurde als Backup aufgesetzt und im Wesentlichen im Labor zum Test der Kommunikationsstrecken und der Detektoren eingesetzt.

*Aufgrund der teils abweichenden Detektorpositionierungen können die in der Darstellung der Ergebnisse ausgegebene Dosisleistungen [$\mu\text{Sv/h}$] weder untereinander noch mit den Ergebnissen kalibrierter Messsonden zur Bestimmung der Ortsdosisleistung [H^*10 , $\mu\text{Sv/h}$] verglichen werden. Für die Interpretation der Messergebnisse werden relative Änderungen und Verläufe der Entwicklung ebenso wie die Verhältnisse gemessener Dosisleistungen am Anlagenteil zu einem spezifischen Untergrund ausgewertet.*

6.7.3.2 Installation Insheim

Aufgrund der Nichtverfügbarkeit der Anlage Bruchsal musste der Weiterbetrieb der Messstation im Mai 2017 angepasst werden. Die beiden Master-Stationen (Konto 2 und Konto 3) (1 x Proportionalzähler, 2 x NaJ-Detektor) wurden daher Mitte November 2017 im Geothermiekraftwerk Insheim in Betrieb genommen. Ziel war es, in der verbleibenden Laufzeit des Vorhabens solange wie möglich weitere Daten zu sammeln, um die Eignungsfähigkeit des entwickelten Systems unter Beweis zu stellen.

In Insheim wurde redundant die Reinjektionsleitung instrumentiert (Abb. 6.154).



Abb. 6.154 Bereich der ODL-Installation an der Reinjektionsleitung im Geothermiekraftwerk Insheim. Einkreist ist die Position der Detektoren



Abb. 6.155 Messsysteme Konto 2 und Konto 3 in Insheim

Die Masterstationen waren über eine 4G/LTE-Mobilfunkverbindung für die GRS-Bearbeiter in Berlin erreichbar (Abb. 6.156).



Abb. 6.156 Innenansicht Messschrank Konto 3 mit 4G/LTE Router

Zum Einsatz kamen zwei baugleiche 2"x2"-NaJ-Detektoren ohne Abschirmung sowie ein Proportionalzählrohr (Abb. 6.157). Beide Masterstationen waren zudem mit einem Magnetkontaktthermometer ausgerüstet, welches zuverlässig Hinweise auf den Betrieb der Anlage (Temperatur der Rohroberfläche) gibt.



Abb. 6.157 Einbaulage und Positionierung der Detektoren an der Reinjektionsleitung der Anlage Insheim. In den dunkelgrauen Rohren: NaJ-Detektoren

*Aufgrund der teils abweichenden Detektorpositionierungen können die in der Darstellung der Ergebnisse ausgegebene Dosisleistungen [$\mu\text{Sv/h}$] weder untereinander noch mit den Ergebnissen kalibrierter Messsonden zur Bestimmung der Ortsdosisleistung [H^*10 , $\mu\text{Sv/h}$] verglichen werden. Für die Interpretation der Messergebnisse werden relative Änderungen und Verläufe der Entwicklung ebenso wie die Verhältnisse gemessener Dosisleistungen am Anlagenteil zu einem spezifischen Untergrund ausgewertet.*

Die Messstationen wurden am 20.02.2018 in Insheim planmäßig außer Betrieb genommen und haben in der Betriebsphase von 3,5 Monaten ununterbrochen und störungsfrei Daten gesammelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Messsysteme mit hoher Zuverlässigkeit arbeiten. Auf und Abbau der Stationen erforderten ein Minimum an Personal und Mitteleinsatz vor Ort.

6.7.4 AP8.4: Betrieb der Stationen und Ergebnisse

6.7.4.1 Bruchsal

Alle Messergebnisse der Untersuchungen in Bruchsal sind als vertraulich einzustufen. Auf der Basis der getroffenen Vertraulichkeitsvereinbarung hat sich die GRS verpflichtet, nicht ohne vorherige schriftliche Zustimmung des Vertragspartners Wissen Dritten zur Verfügung zu stellen. Nachstehende Beschreibung der durchgeführten Arbeiten beinhaltet daher keine Messreihen.

In der Anlage Bruchsal wurde über den Zeitraum 23.11.2016 – 29.05.2017 die Entwicklung der Dosisleistung am Ausgang des Verdampfers 1 aufgezeichnet. Es traten keine unzulässigen Strahlendosen auf. Hinweise auf eine Förderung von Thermalwasser bzw. Durchfluss durch den Wärmetauscher gibt die gleichfalls aufgezeichnete Oberflächentemperatur des Ausgangsrohres Verdampfer 1 (Abb. 6.158), wobei Temperaturen $> 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sicher einen Anlagenbetrieb anzeigen.

Die Betriebsdaten des Betreibers geben detaillierten Aufschluss über die Fahrweise der Anlage. Im Verlauf der Aufzeichnung kam es sowohl zu geplanten als auch zu ungeplanten Stillständen des Geothermiekraftwerkes sowie auch zusätzlich zu Ausfällen der installierten Messsysteme. Typische Ursachen des Ausfalls der Messinstrumente waren Probleme der Stromversorgung (insb. Schäden der internen Akkus).

Anlagenbetrieb Bruchsal
 Konto 2 - Temperatur Ausgang WT

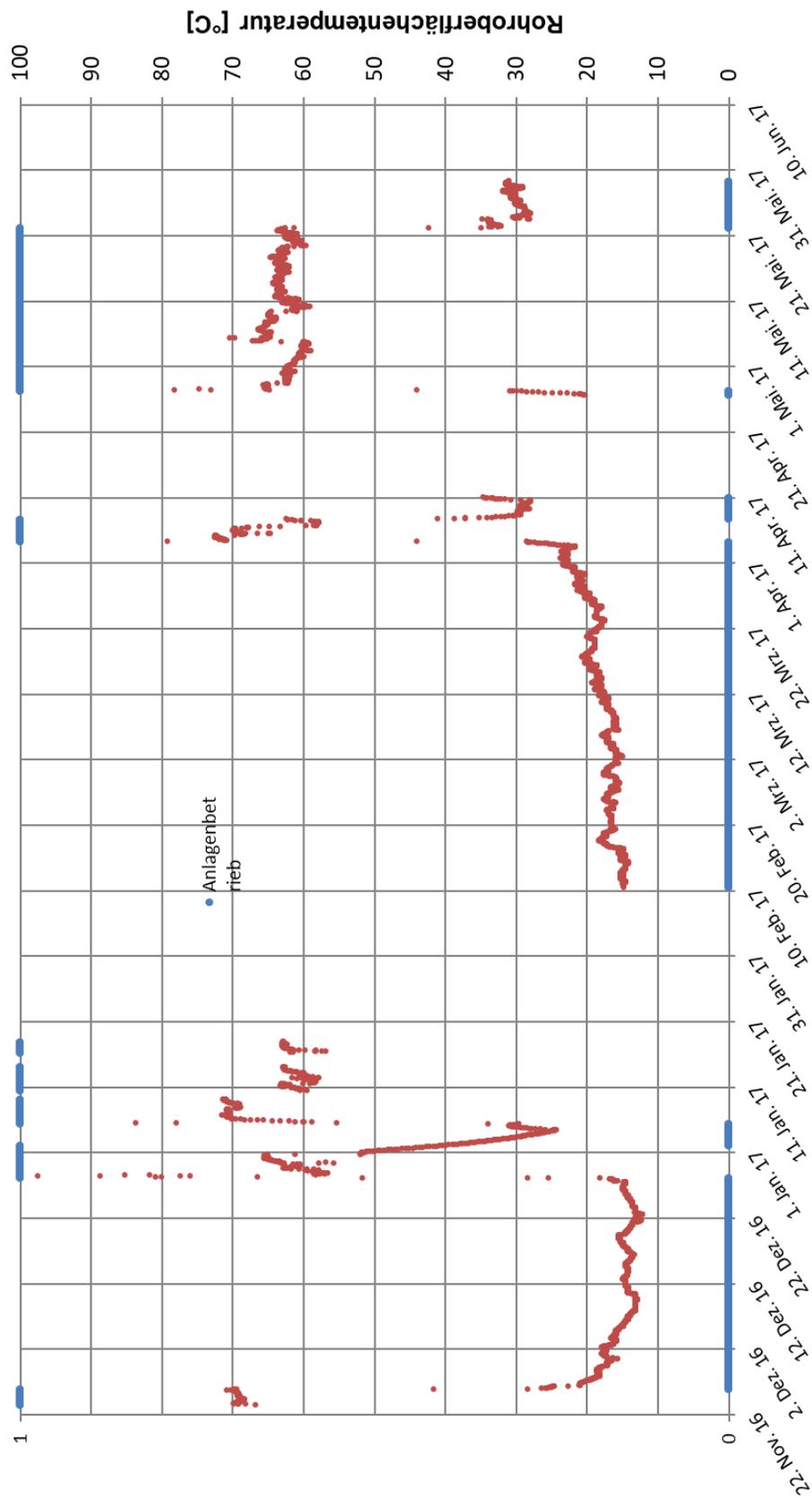


Abb. 6.158 Rohrtemperatur Verdampfer I als Indikator (> 40 °C) für den Anlagenbetrieb (Messreihe GRS)

Im Verlauf des Einsatzes zeigten die Messsignale des 2“x2“-NaJ-Detektors und des Proportionalzählers ein weitgehend übereinstimmendes Verhalten (Das Messsignal des Proportionalzählrohres wurde um Störsignale durch Mikrophonieeffekte korrigiert. Vibrationen als Quelle von störenden Einflüssen wurden bei der Montage durch gummierte Ringschellen weitgehend eliminiert. Weitere Störquellen wie HF-Einstreuungen in Maschschirme der Sonde konnten nicht detailliert untersucht werden.

Gegenüber dem reinen Gesamtimpulssignal des Proportionalzählrohres weist das NaJ-Detektorsystem den Vorteil einer spektroskopischen Aufnahme des Gammastrahlungssignales auf. Im Untergrundspektrum (30.11.2016, keine Thermalwasserförderung,) ist der Linienpeak des natürlichen Kaliumisotopes K-40 (1.460 keV) klar zu erkennen. Er resultiert aus der Eigenstrahlung der umgebenden Baustoffe des Gebäudes. Das Spektrum während der Thermalwasserförderung weist zusätzliche Peaks auf (Abb.6.160). Die Radioisotope der natürlichen Th-232-Zerfallsreihe (Gammaemissionslinien des Pb-212 und des Tl-208 mit hohen Übergangswahrscheinlichkeiten) dominieren das Spektrum.

Nachweislich sind im Thermalwasser der Anlage Bruchsal verschieden Radiumisotope mit erhöhten Aktivitätskonzentrationen zu finden. Pb-214 und Bi-214 sind im Spektrum nicht klar zu identifizieren. Die Energieauflösung des verwendeten NaJ-Detektors ermöglicht nur in Grenzen eine Trennung benachbarter Peaks (wie 609 keV des Bi-214 vom 583 keV des Tl-208). In Radium-reichen Ablagerungen (Ba(Ra)SO₄-Scale) sind gleichwohl auch diese Linien in der Regel dominant und gut erkennbar.

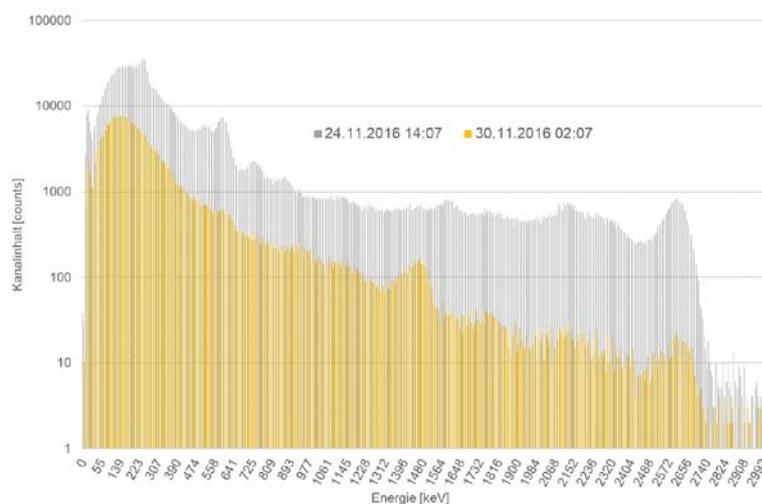


Abb. 6.159 Vergleich zweier 60-min Spektren des NaJ-Detektorsystems, ohne Abschirmung

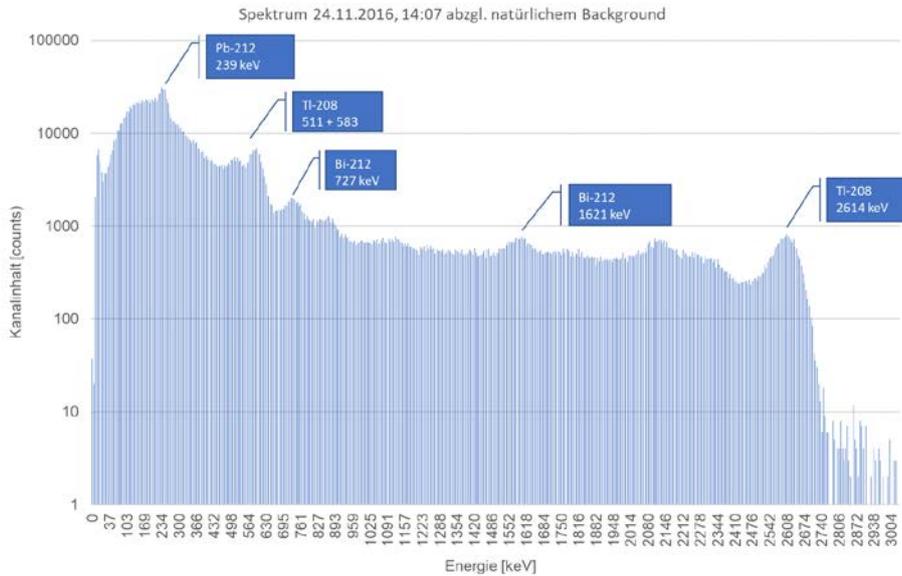


Abb. 6.160 Gammaspektrum bei Thermalwasserförderung, korrigiert um den natürlichen Background

Nachfolgend wird die Entwicklung des Messsignals am Anlagenteil für markante Anlagenzustände oder Wechsel der Anlagenfahrweise beschrieben.

Phänomene des Anfahrens der Anlage

Bei der Interpretation der Messreihen im Einzelnen ist zu beachten, dass ein Anfahren der Förderung eine Vorwärmung einzelner Komponenten vorausgeht, bei der das Thermalwasser zunächst über einen Zwischenkühler und nicht direkt über den Verdampfer des Kraftwerkteils geleitet wird.

Der Ein- und damit auch Austritt des Thermalwassers in den Verdampfer wird durch den Anstieg der Rohroberflächentemperatur registriert. Das Gamma-Messsignal am Verdampferausgang steigt unmittelbar an und scheint in der ersten Phase der Förderung nach etwa 100 h (Beobachtungszeitraum 28.12.2016 bis 01.01.2017) einen Maximalwert zu erreichen. In diesem Zeitraum wurde ein Gesamtvolumen von 8.200 m³ Thermalwasser aus dem Reservoir gefördert. Ein ähnliches Verhalten mit einem etwas steileren Anstieg ist in einer zweiten Förderphase zu beobachten: Nach einer weiteren Vorwärmphase steigt die Dosisleistung am Ausgang des Verdampfers an, wobei sie einen höheren Wert erreicht. Ob die höhere Dosisleistung aus einer höheren Förderleistung resultiert konnte nicht im Einzelnen geklärt werden. Gegen diese Vermutung spricht die

Tatsache, dass eine Verringerung der Förderleitung im weiteren Verlauf des Betriebes nicht zu einer erneuten Absenkung der Dosisleistung geführt hat.

Vergleichbare Phänomene wurden bei allen Anfahrphasen im Beobachtungszeitraum dokumentiert.

Phänomene des Anlagenstillstandes

Bei Stillstand der Anlage zirkulieren keine heißen Fluide durch die Anlage. Es wird angenommen, dass sich in den Rohrleitungen nach wie vor abgekühltes Thermalwasser befindet. Um Verlauf des Abfahrprozesses kommt es im Verdampfer wie auch den Rohrleitungen zunächst zu einer Entgasung. Das resultierende Druckpolster wird entlüftet und das System unter Wasserfüllung gehalten.

Die Dosisleistung am Ausgang des Verdampfers spiegelt den natürlichen Gammastrahlungsuntergrund des Standortes inklusive natürlicher Schwankungen wider, wobei auch Abschirmeffekte durch metallische Bauteile berücksichtigt werden müssen.

Im Mittel beläuft sich die terrestrische Komponente der Gamma-Ortsdosisleistung im Freien auf 57 $\mu\text{Sv/h}$. Sie kann aber je nach Beschaffenheit des Untergrundes und der Gehalte natürlicher Radionuklide in den Gesteinen auch durchaus über 200 $\mu\text{Sv/h}$ und deutlich mehr betragen. Die Dosisleistung am Ausgang des Verdampfers I wurde über drei Phasen des Stillstandes gemittelt.

Tab. 6.44 Betrachtungszeitraumes der Dosisleistung

Zeitraum Beginn	Zeitraum Ende	Kontakt-DL am Ausgang des Verdampfers I [$\mu\text{Sv/h}$]
30.11.2016, 13:00	26.12.2016, 06:00	0,0598
11.03.2017, 08:19	03.04.2017, 10:00	0,0625
26.05.2017, 11:21	29.05.2017, 04:00	0,0683

Im Verlauf des gesamten Betrachtungszeitraumes ist die Dosisleistung am Ausgang des Verdampfers I leicht angestiegen.

Nachstehendes Diagramm (Abb. 6.161) zeigt die Summenspektren jeweils während der drei Anlagenstillstände (background) summiert aus 65 1-h-Integrationszyklen (65-h-

Spektrum). Die leichte Verschiebung der Spektren (Drift) wird im Zuge der Peakidentifikation der Analysesoftware egalisiert, sodass eine korrekte Zuordnung der Photopeaks erfolgt. Da die Bestimmung der Gammadosis aus dem Gesamtspektrum der Messung erfolgt (alle Energien tragen zur Dosis bei) und nicht auf der Grundlage einzelner identifizierter Peaks, wird vermutet dass der leichte Anstieg der Dosisleistung am Anlagenbau teil auf diese Drift zu höher-energetischen Energie zurück zu führen ist. Dies kann gegenwärtig noch nicht quantifiziert werden.

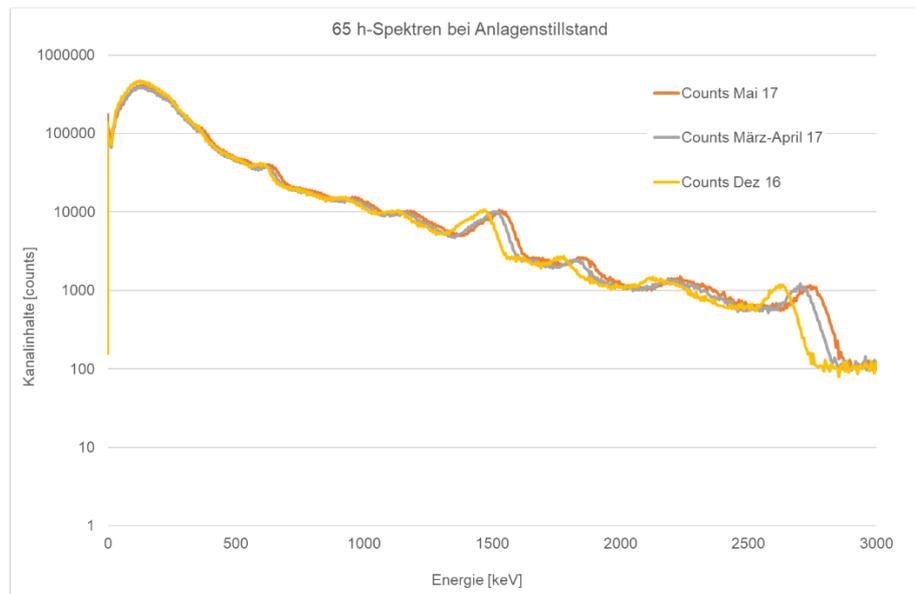


Abb. 6.161 NaJ-Summenspektren in den jeweiligen Stillstandsphasen

Phänomene des Abfahrens der Anlage

Das Abfahren der Anlage erfolgte im Beobachtungszeitrum durch kontrolliertes Herunterfahren der Anlage und Einstellung der Förderung (Stopp der Produktionspumpe) wie auch durch Sicherheitsabschaltungen.

Mit Einstellen der Förderung von Thermalwasser bzw. des Beschicken des Verdampfers I mit Thermalwasser kommt es stets zu einem sofortigen exponentiellen Absinken der Dosisleistung am Ausgang des Verdampfers. Dieser Effekt wurde bei allen Abfahrvorgängen beobachtet.

Mit Ausnahme des Abfahrvorgangs 08.04.2017, bei dem die Dosisleistung nach einer Wiederinbetriebnahme der Anlage am 03.04. 2017 nach längerem Stillstand noch im Anstieg begriffen war, zeigen alle Abfahrvorgänge unmittelbar nach Ausbleiben des

Thermalwassers einen kleinen, kurzfristigen zackenartigen Anstieg der Dosisleistung möglicherweise kommt es durch die Schnellabschaltung der Förderpumpe in der Anlage zu Druckstößen, sodass Schwebstoffe in Form von lockeren Ablagerungen resuspendiert wird und durch die Anlage transportiert wird. Insbesondere könnte es sich dabei um Ablagerungen aus dem Verdampfer handeln.

Der exponentielle Abfall der Dosisleistung nach Abschalten der Produktionspumpe kann für alle vier betrachteten Abfahrvorgänge auffällig genau mit folgender Exponentialfunktion gefittet werden:

$$y = H e^{(-\lambda * t)} \quad (6.79)$$

mit:

$$H_{\max} = \text{Dosisleistung am Anlagenteil bei Abschaltung des Förderstroms} \left[\frac{\mu\text{Sv}}{\text{h}} \right]$$

$$\lambda = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$t = \text{Zeit [s]}$$

Für die Darstellung wurde die Abklingkurve um den natürlichen Background korrigiert, sodass sich beide Kurven asymptotisch der Abszisse annähern können (Abb. 6.162, Abb. 6.163, Abb. 6.164, Abb. 6.165).

Anlagenbetrieb Bruchsal
Konto 2 - Abklingkurve 25.11. - 07.12.2016

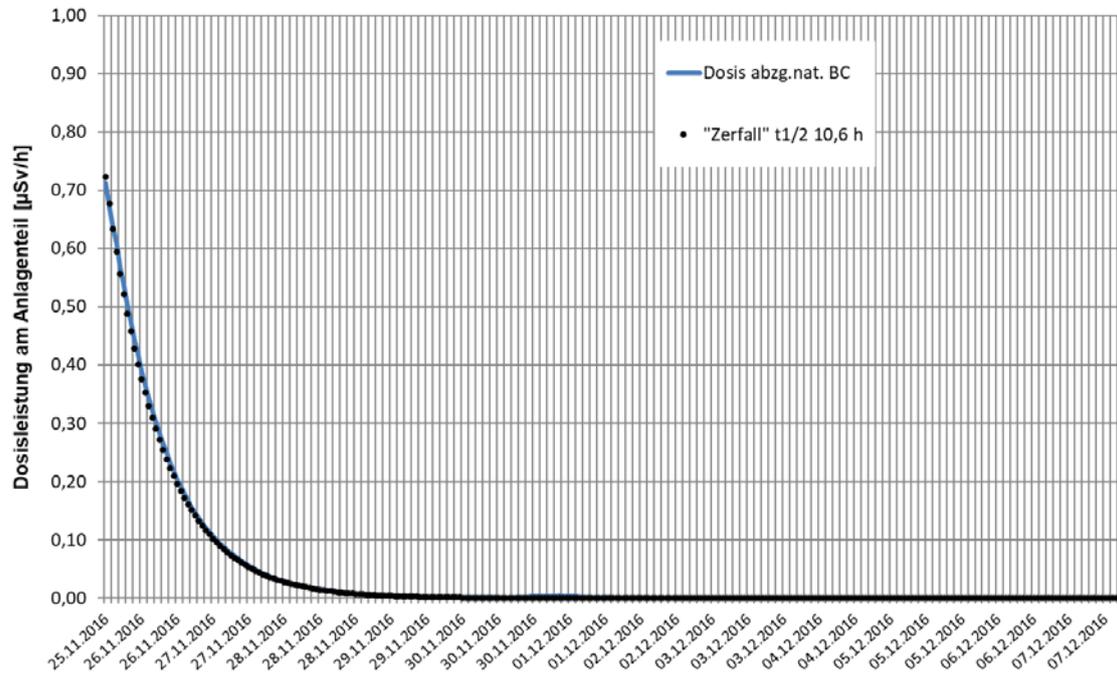


Abb. 6.162 Abklingkurve Abfahrvorgang 26.11.2017

Anlagenbetrieb Bruchsal
Konto 2 - Abklingkurve 31.12.2016 - 05.01.2017

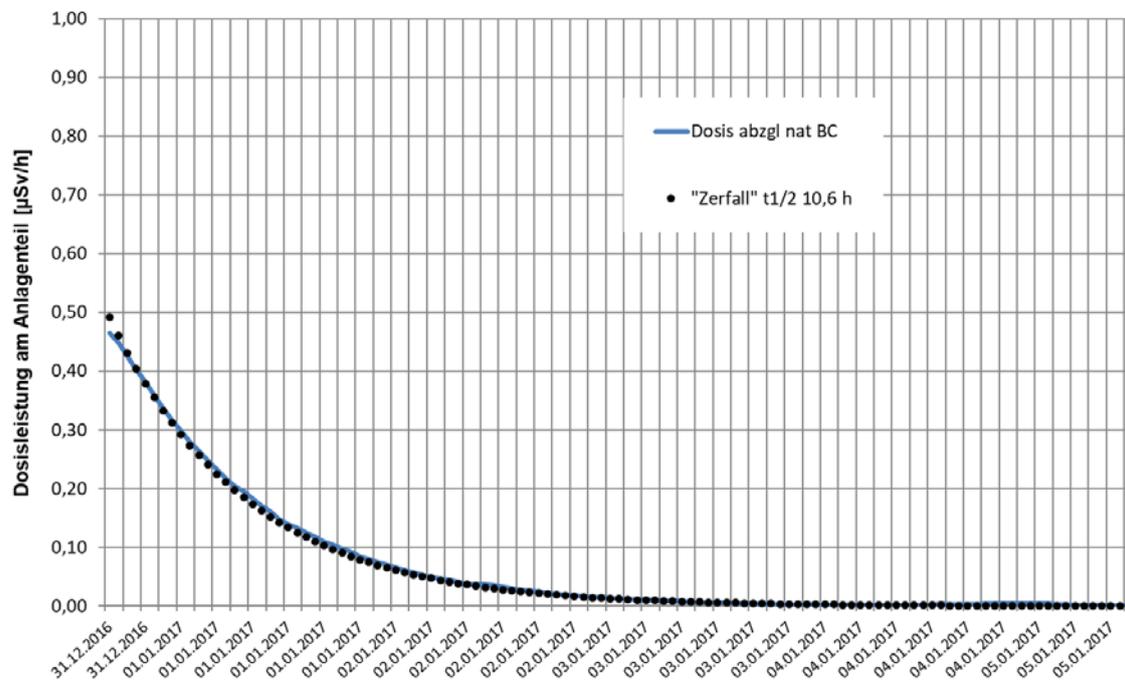


Abb. 6.163 Abklingkurve Abfahrvorgang 31.12.2016

Anlagenbetrieb Bruchsal
 Konto 2 - Abklingkurve 07.04. - 11.04.2017

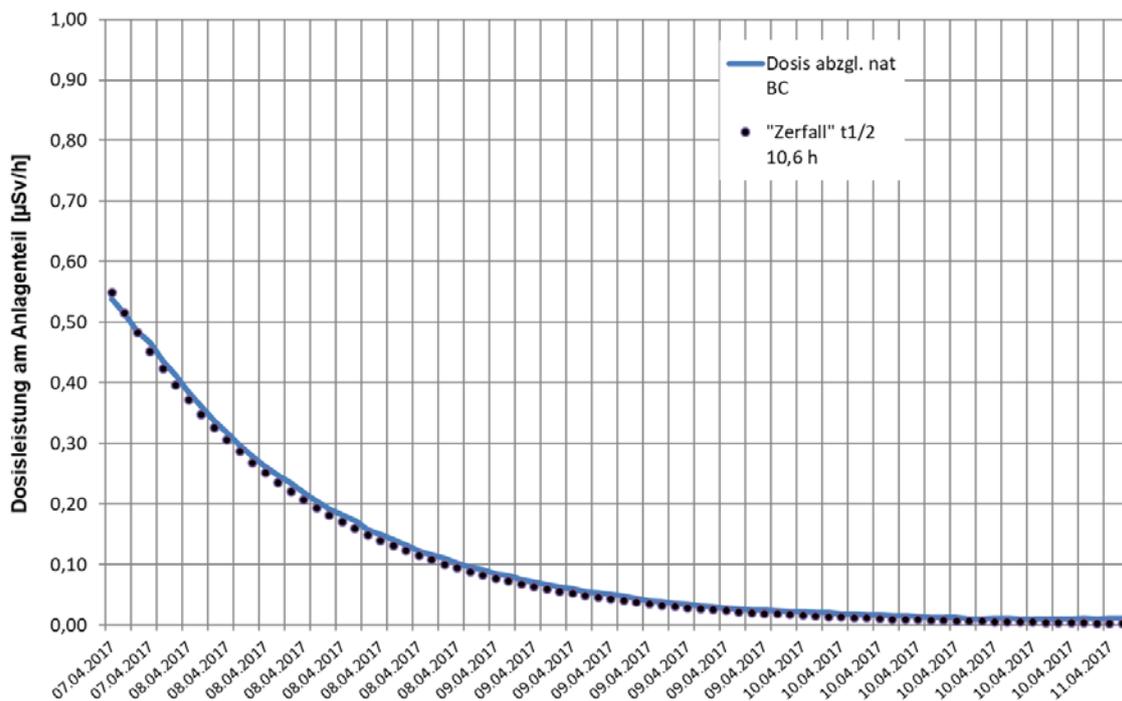


Abb. 6.164 Abklingkurve Abfahrvorgang 08.04.2017

Anlagenbetrieb Bruchsal
 Konto 2 - Abklingkurve 22.05 - 29.05.2017

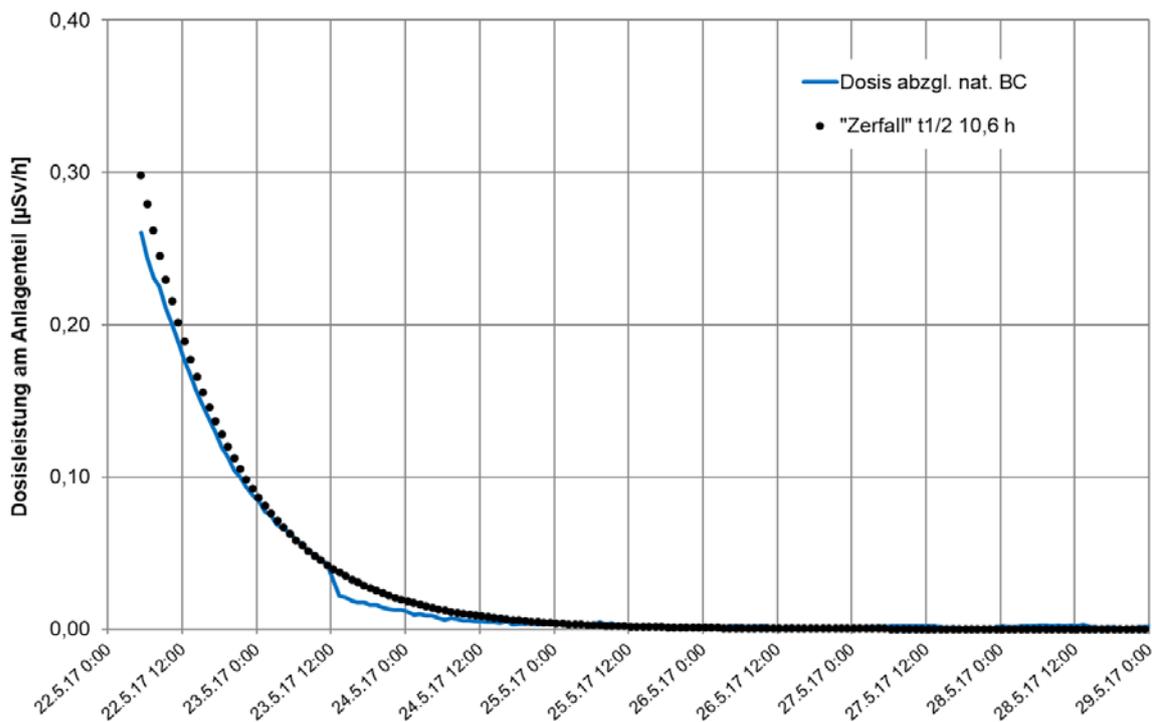


Abb. 6.165 Abklingkurve Abfahrvorgang 22.05.2017

Bei dem Stellglied $\lambda=1,81 \text{ E-5 [s}^{-1}\text{]}$ in der Exponentialfunktion handelt es sich um die spezifische Zerfallskonstante des natürlichen Bleiisotopes Pb-212 mit einer Halbwertszeit von 10,6 h.

Daraus folgt, dass die im Rohr detektierte Gamma-Aktivität nahezu ausschließlich von Pb-212 und seinen Folgeprodukten herrührt. Wie nachgewiesen, befinden sich auch Mutternuklide des Pb-212 (Ra-228, Ra-224) im Thermalwasser, sodass eine kontinuierliche Nachbildung zu erwarten wäre. Das Abklingen der Dosisleistung bildet jedoch nur den vollständigen Zerfall von Pb-212 (und seiner Tochternuklide) ab. Bei Annahme zumindest eines teilweisen radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Ra-224 und Pb-212 kann der Abfall der Dosisleistung nicht mehr mit dieser Zerfallskonstante modelliert werden. Die kombinierte Abklingkurve aus dem Zerfall von Ra-224 und den Aufbau/Zerfall von Pb-212 entspricht nicht den Beobachtungen. Nur mit einem beträchtlichen Überschuss von Pb-212 kann das Abklingen der Dosisleistung in Einklang gebracht werden.

Ein solcher Pb-212-überschuss ist für Thermalwässer des Standortes Bruchsal nicht berichtet. Die Bestimmung der Ra-224-Aktivitätskonzentration erfolgt über den Nachweis des Tochternuklides Pb-212, sodass derartige überschüsse auffällig gewesen wären.

Es handelt sich bei der Aktivität des Rohres am Ausgang des Verdampfers um ein frisches Blei-Scale. Durch elektrochemische Prozesse infolge der Rohrkorrosion wird Blei teildiegen abgeschieden. Neben Pb-212 wird auch das im Thermalwasser enthaltene Pb-214 zunächst selektiv abgeschieden. Mit dem Stopp der Zufuhr von Aktivität (sprich: dem Stopp der Thermalwasserförderung) endet auch die Scalebildung und der radioaktive Zerfall bestimmt den weiteren Verlauf der Dosisleistung. Während die Radionuklide der U-238-Zerfallsreihe (Pb-214 und folgende) rasch mit einer Halbwertszeit von 26,3 min (Pb-214) zerfallen und nach wenigen Stunden nicht mehr nachgewiesen werden, klingt die durch Pb-212 und seinen Folgeprodukten verursachte Gamma-Dosisleistung mit der charakteristischen Halbwertszeit von 10,6 h ab. Nach etwa 3 Tagen ist die Gamma-Aktivität auf einen Bruchteil des ursprünglichen Wertes abgeklungen. Weder Pb-212 noch Pb-214 können nunmehr gammaspektroskopisch nachgewiesen werden. Pb-210 wird in der Probe mit der charakteristischen Halbwertszeit von 22,3 a nachgewiesen, kann aber aufgrund der geringen Gammalinienenergie von 47 keV schlecht bzw. durch die Rohrwandung gar nicht bestimmt werden.

Die charakteristischen Anstiege der Dosisleistung decken sich mit der Modellvorstellung eines aufwachsenden Blei-Scale: Nach einem Anlagenstillstand ist die Gammaaktivität eine bereits vorhandenen Scale zunächst auf das Niveau des geogenen Hintergrundes abgeklungen. Mit Aufnahme der Thermalwasserförderung kommt es zu der Ausbildung von Ablagerungen. Weitere Blei-Scale-Schichten lagern sich auf. Der resultierende Anstieg der Dosisleistung verlangsamt sich, da einerseits eine vermehrte Selbstadsorption der Gammastrahlung im Scale stattfindet und andererseits bereits abgelagerte Pb-Isotope mit der jeweiligen Halbwertszeit zerfallen. Es stellt sich damit ein Gleichgewicht zwischen Ablagerung und Zerfall ein, wobei dieses für die Glieder der Pb-214-Teilzerfallsreihe früher erfolgt. Unterschiedlichen Steigungen im Anwachsen der Dosisleistung dürften auf unterschiedliche Volumenströme zurückzuführen sein: Eine umfangreiche und anhaltend hohe Ablagerung von Scale wird zu höheren End-Dosisleistungen führen.

Die beobachtenden und diskutierten Prozesse finden gleichermaßen am Ausgang des Verdampfers (Konto 2 Master) wie auch am Ausgang des Zwischenkühlers (Konto 2 Satellit) statt. Auch dort kommt es zur Ablagerung von Blei-Scale, der durch den charakteristischen Zerfall des Pb-212 gut nachgewiesen werden kann

Zunächst steigt das Messsignal am Zwischenkühler an.. Mit Übergabe des Thermalwassers an den Kraftwerksteil mit Verdampfer fällt die Dosisleistung mit der charakteristischen Halbwertszeit ab, während sie am Ausgang des Verdampfers beginnt anzusteigen. Die Dosisleistungen an den jeweiligen Anlagenteilen lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Positionierung der Detektoren nicht vergleichen.

Der Prozess der Ablagerung von Blei-Scale in der Anlage während des Betriebes ist durchaus komplex und Gegenstand weitere Untersuchungen wie auch im SUBITO-Vorhaben. Neben der Bilanzierung von Stoffströmen spielen auch strömungsmechanische Effekte wie Scherung eine entscheidende Rolle bei der Ablagerung.

Die konzipierten Messtationen haben die Entwicklung der Dosisleistung an ausgewählten Anlagenteilen dokumentiert und im Verlauf des Einsatzes in der Anlage Bruchsal eine Vielzahl verschiedener Betriebszustände erfasst. Die zahlreichen Unterbrechungen der Förderung in der Anlage haben es den Bearbeitern ermöglicht, An- und Abfahrprozesse detailliert zu erfassen. Die dokumentierten Ablagerungen von Scale in den Bauteilen können radiometrisch charakterisiert werden. Die Aufzeichnungen der Dosisleistung über längere Phasen der Produktion geben Hinweise auf die Dynamik von

Ablagerungen aber auch möglichen Rücklösungen bei wechselnden Thermalwassereigenschaften. Nicht beantwortet werden können gegenwärtig Fragen zu möglichen Einflüssen der Reservoireigenschaften wie Zutritt von Lösungen aus Multi-Layer -Aquiferen. Durch die vergleichsweise langen Halbwertszeiten der Blei-Isotope wird ein auf die Dokumentation des Scale-Wachstums gestütztes Monitoring träge reagieren. Langfristige Änderungen sollten aber abgebildet werden können.

Der Einsatz der ODL-Messstationen in der Anlage Bruchsal wurde flankiert von Probenahmen zur Bestimmung der Radon-222- und Radium-226-Aktivitätskonzentration des Thermalwasser. Die Proben wurde mittels eines Probennahmekühlers an verschiedenen Punkten im Verlauf des oberirdischen Anlagenteils genommen. Die Bestimmung der Rn-222-Aktivitätskonzentration erfolgte durch ein emanometrisches Verfahren mit Lucas-Zellen. Der Nachweis von Ra-226 erfolgt nach Einstellen eines radioaktiven Gleichgewichtes der zunächst Radon-frei entgasten Probe ebenfalls emanometrisch mit Lucas-Zellen.

Die Ergebnisse der Ra-226 bzw. Rn-222-Bestimmung stehen im Einklang mit den durch den Verbundpartner EnBW publizierten detaillierten Analysen der natürlichen Radionuklide im Thermalwasser /EGG 13/

Tab. 6.45 Aktivitätskonzentration ausgewählter Radionuklide im Thermalwasser Bruchsal (aus: /EGG 13/)

Radionuklid [Bq/kg]	Datum der Probennahme		
	25.08.1986	11.09.1986	12.10.2011
Rn-222	18 +/- 3	18 +/- 5	37 +/- 2,8
Ra-224	9,3 +/- 1,6	10,3 +/- 1,4	9,38 +/- 0,7
Ra-226	23,5 +/- 1,8	24,3 +/- 2,0	28,2 +/- 1,3
Ra-228	12,4 +/- 1,1	13,2 +/- 1,2	15,4 +/- 0,9
Th-228	< 0,3	< 0,5	nicht bestimmt
Th-232	< 0,05	< 0,05	nicht bestimmt
U-238	< 1,5	< 1,5	nicht bestimmt
K-40	nicht bestimmt	nicht bestimmt	107 +/-7,3

Die Installation des Reinjektionsfilters mit einem CdZnTe-Detektor hat keine verwertbaren Daten erbracht, da das Messsystem Konto 3 nicht erkennbar die Datenakquisition gestoppt hatte. Für eine Fernwartung war es nicht erreichbar. Aufgrund seiner geringen

Sensitivität (Kristallgröße) haben die vergleichsweise geringen Dosisleistungen im Bereich $< 1 \mu\text{Sv/h}$ nicht die erforderliche Signalstärke erreicht.

6.7.4.2 Insheim

Alle Messergebnisse der Untersuchungen in Insheim sind ebenfalls als vertraulich einzustufen. Auf der Basis der getroffenen Vertraulichkeitsvereinbarung hat sich die GRS verpflichtet, nicht ohne vorherige schriftliche Zustimmung des Vertragspartners Wissen Dritten zur Verfügung zu stellen.

Im Kraftwerk Insheim wurde über einen zusammenhängenden Zeitraum von 3,5 Monaten die Dosisleistung im Bereich der rückführenden Reinjektionsleitung (kalte Seite) aufgezeichnet.

Durch den Betreiber des Geothermiekraftwerkes Insheim, die Pfalzwerke geofuture GmbH, wurden Betriebsdaten des Beobachtungszeitraumes zur Verfügung gestellt. Des Weiteren wurden markanten Tätigkeiten wie Anlagenrevisionen, Haupt- und Vorfilterwechsel der kalten beziehungsweise heißen Seite und Änderungen der Zugabe von Inhibitoren mitgeteilt. Eine von beiden Seiten gewünschte intensive Diskussion der Messergebnisse wurde bereits begonnen. Insbesondere wurden Teilergebnisse und Wissensstände des Vorhabens SUBITO ausgetauscht.

Verschiedene Änderungen der Betriebsfahrweise führten zu Änderungen der gemessenen Gamma-Messsignale. Die Dosisleistung an der Reinjektionsleitung bleibt im Beobachtungszeitraum nicht konstant, sondern schwankt zwischen typischen Werten des geogenen Untergrundes ($< 100 \mu\text{Sv/h}$) und Maximalwerten. Entgegen des vergleichsweise konstanten Verlaufes der Betriebsparameter Produktionsfließrate, Produktionsdruck und Thermalwassertemperatur zeigt die Entwicklung der Dosisleistung am Anlagenteil deutliche Schwankungen.

Eine vollständige Interpretation dieser Änderungen ist aufgrund der nicht abgeschlossenen Diskussion zu den Betriebsdaten noch nicht möglich. Gegenwärtig werden weiterführenden Untersuchungen der Daten zusammen mit dem Betreiber vorgenommen und die Effekte intensiv diskutiert.

Der Einsatz der ODL-Messstationen in der Anlage Insheim wurde flankiert von Probenahmen zur Bestimmung der Radon-222- und Radium 226-Aktivitätskonzentration des

Thermalwasser. Die Proben wurde mittels eines Probennahmekühlers unmittelbar am Kopf der Produktionsbohrung genommen. Die Bestimmung der Rn-222-Aktivitätskonzentration erfolgte durch ein emanometrisches Verfahren mit Lucas-Zellen. Der Nachweis von Ra-226 erfolgt nach Einstellen eines radioaktiven Gleichgewichtes der zunächst Radon-frei entgasten Probe ebenfalls emanometrisch mit Lucas-Zellen.

6.7.5 AP8.5: Bewertung und Empfehlungen

Die konzipierten Dosisleistungsmesssysteme konnten in beiden Geothermieranlagen, Bruchsal und Insheim, erfolgreich über längere Zeiträume betrieben werden und haben wertvolle, teils unerwartete Erkenntnisse über die Entwicklung der Dosisleistung an den ausgewählten Messpunkten im Verlauf des Betriebes geliefert.

Durch das kontinuierliche Monitoring der Dosisleistungen wurden Informationen zur Dynamik des Aufbaus von inwandigen Ablagerungen erschlossen. Die Messsysteme gestatten es zerstörungsfrei den Aufbau inwandiger Scale zu dokumentieren und geben darüber hinaus Hinweise auf die radiochemische Beschaffenheit der Ablagerungen.

Während die bereits zahlreich durchgeführten Detailuntersuchungen von entnommen Scale-Proben aus geöffneten Anlagen sehr präzise Aktivitätskonzentrationen einzelner Nuklide und chemische wie mineralogische Eigenschaften der Scale erschließen, gestattet das kontinuierliche Monitoring den unmittelbaren Nachweis von Änderungen der Betriebsweise wie Veränderungen der Förderrate und ermöglicht eine Dokumentation von An- und Abfahrvorgängen wie auch statischen Bedingungen bei konstanten Betriebsbedingungen (Betrieb oder Stillstand). Dies ermöglicht es auch einzelne Förderperioden zu vergleichen und Veränderungen zu dokumentieren. Besonders eindrucksvoll gelang der Nachweis des Einflusses eines Inhibitoreinsatzes. Weitere Untersuchungen werden sehr empfohlen, um die Zusammenhänge der angestrebten Performance eines Inhibitors mit Veränderungen der Dosisleistung an ausgewählten Messpunkten in der Anlage bestimmen zu können. Mit der kontinuierlichen Messung der Dosisleistung wurde ein neues Element des Betriebs-Monitorings eingeführt, was auch aufgrund seiner vergleichsweise einfachen Implementierung in den Anlagenbetrieb (keine Öffnung der Anlage erforderlich) ein großes Potential aufweist, zukünftig die Wirtschaftlichkeit des Anlagenbetriebs zu erhöhen.

Aussagen zum Verhalten des Reservoirs durch kontinuierliche Messung konnten zumindest bislang nicht sicher getroffen werden. Längere durchgehende, möglichst einheitliche Förderperioden sollten messtechnisch begleitet werden, um auch mögliche Änderungen im Reservoir zu erfassen.

Es ist zu empfehlen, das dokumentierte Zerfallsverhalten der Blei-Scales durch ein hochfrequentes Sampling von Einzelproben zu stützen. Üblicherweise erfolgt in PbS-Scale-Proben keine Bestimmung der Pb-212-Aktivitäten. Je nach Alter der Probe werden Blei-Isotope aus Th-232 durch die Analytik nicht erfasst. Alle drei Bleiisotope (Pb-206, -207 und -208) sind Endprodukte der drei natürlichen Zerfallsreihen. Eine detaillierte Analyse der Isotopenzusammensetzung der stabilen Blei-Isotope von Scale in Geothermianlagen könnte helfen, die Herkunft des abgelagerten Bleis und inwiefern dies aus radiogenen Vorstufen kommt, zu klären. Untersuchungen dazu und auch eine Bilanzierung der Anreicherungsprozesse aus dem Fluidstrom werden helfen, geochemische Modellierungen abzusichern.

Es erscheint abschließend sinnvoll, für die Einordnung der bestimmten Aktivitätskonzentrationen und der gemessenen Gammadosisleistungen Vergleichsmaßstäbe zu geben:

Trinkwasser in Deutschland weisen als Median eine Ra-226-Aktivitätskonzentration von 0,0056 Bq/l (5,6 mBq/l) auf. Der Median der Rn-222-Aktivitätskonzentration von 582 Trinkwasserproben aus 16 Bundesländern liegt bei 7,3 Bq/l, 95. Perzentil bei 140 Bq/l, wobei ein Wertebereich von 1 – 1.800 Bq/l überstrichen wird /BEY 09/. Die Aktivitätskonzentration von Radon-222 in Oberflächengewässern liegt in der Größenordnung 0,01 – 1 Bq/l. Im Grundwasser finden sich Aktivitätskonzentrationen zwischen 1 und 10.000 Bq/l (je nach Geologie aber auch deutlich darüber). Das Gartenbrunnenwasser eines der Autoren mit Wohnsitz südlich von Berlin weist eine Rn-222 Aktivitätskonzentration von 4 Bq/l auf.

Die bestimmten Aktivitätskonzentrationen der genutzten Tiefenwässer der Geothermianlagen im Oberrheingraben (die für eine Nutzung als Trinkwasser aus verschiedenen Gründen, z. B. dem extrem hohem Salzgehalt, ohnehin nicht in Frage kommen) ordnen sich in bekannte Angaben von analysierten hochmineralisierten Solen und Tiefenwässern ein: Für Produktionswässer der Erdöl-Erdgasindustrie, für die zahlreiche Analysen vorliegen, werden Ra-226-Aktivitätskonzentrationen von bis zu 1.200 Bq/l bzw. 180 Bq/l Ra-228 berichtet /JON 97/. Hochmineralisierte Grubenwässer des Steinkohlbergbaus

wiesen über 60 Bq/l Ra-226 (Ruhr-Revier) beziehungsweise bis zu 400 Bq/l Ra-226 im oberschlesischem Kohlerevier in Polen aus /WIE 99/.

Auch in natürlichen oberflächlich erschlossenen Thermalwässern und Quellen, die teils balneologisch genutzt werden, sind deutlich erhöhte Ra-226-Aktivitätskonzentrationen nachgewiesen. So berichtet Wisser /WIS 01/ von Aktivitätskonzentrationen zwischen 9 und 35 Bq/l im Thermalwasser des rheinland-pfälzischen Kurortes Bad Kreuznach. Koch und Heinicke haben umfangreiche Untersuchungen der Bad Brambacher Mineralquellen durchgeführt, die Rn-222-Aktivitätskonzentrationen von bis zu 27.000 Bq/l aufweisen /KOC 04/.

Der geogene Untergrund der Dosisleistung an einem Ort in Deutschland liegt üblicherweise im Bereich um 0,0001 mSv/h (0,1 µSv/h bzw. 100 nSv/h), kann aber je nach Beschaffenheit des Untergrundes einen weiten Wertebereich mit deutlich über 200 nSv/h überdecken. Im Mittel beläuft sich die terrestrische Komponente der Gamma-Ortsdosisleistung im Freien auf 57 nSv/h.

Die äußere Strahlenexposition durch terrestrische Strahlung verursacht eine jährliche effektive Dosis im Mittel von etwa 0,4 mSv/a. Die gesamte natürliche Strahlenbelastung (effektive Dosis) in Deutschland beträgt durchschnittlich 2,1 Millisievert im Jahr. Die Schwankungen liegen von etwa 1 bis zu 10 Millisievert, je nach Wohnort, Ernährungs- und Lebensgewohnheiten.

Dosisleistungen an Anlagenteilen geben keinen Aufschluss über resultierende Strahlendosen von Personen. Aufgrund stark variierender Expositionsrandbedingungen sind anlagenspezifische Einzelfallbetrachtungen erforderlich. Szenarien-Beschreibungen, welche die Variabilität der möglichen relevanten Eingangsparameter der Dosisabschätzung abdecken, können in Verbindung mit probabilistischen Analysen hier helfen, erste Abschätzungen frühzeitig vornehmen zu können.

6.7.6 AP8.6: Dekontaminationsverfahren, Verwertungs- und Beseitigungsoptionen

Die diesem AP zugrundeliegenden Aufgaben lagen primär in der Recherche nach dem aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik hinsichtlich Dekontaminationsoptionen

NORM-kontaminierter Anlagenteile. Neben einer Beschreibung qualifizierter Dekontaminationsverfahren sollten weiterhin die Rahmenbedingungen, die die Entscheidung für oder wider eine bestimmte Dekontaminationsoption beeinflussen, beschrieben werden. Eine weitere Aufgabe war die Berücksichtigung möglicher Beseitigungs-/Verwertungsoptionen und eine Zusammenstellung von Dienstleistern, die Leistungen im Zusammenhang mit NORM-kontaminierten Anlagenbauteilen anbieten.

Es sei angemerkt, dass die in diesem Berichtsteil dargestellten Informationen zu o. g. Punkten allgemeiner Natur sind, d. h. sich auf alle geothermischen Anlagen beziehen, in denen NORM anfallen und nicht nur die Situation am Geothermiekraftwerk Bruchsal betreffen.

Die vom Geothermiekraftwerk Bruchsal gehobenen Thermalwässer weisen messbare Aktivitätskonzentrationen von Radionukliden natürlicher Herkunft (engl. *Naturally Occurring Radioactive Materials*; NORM) auf. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Thermalwassers kam es in den (mittlerweile ausgebauten) Rohrleitungen und Anlagenkomponenten zur Bildung von Inkrustierungen und Ausfällungen. Der Neubau der Reinjektionsleitung der Anlage Bruchsal führte daher zu einer gewissen Menge an NORM-kontaminierten metallischen Anlagenbauteilen.

Die naheliegende Option der Verwertung dieser Bauteile wäre ihr Einschmelzen in den genehmigten Anlagen der Fa. Siempelkamp und die damit verbundene Abtrennung der Radionuklide durch deren sichere Einbindung in die Schlacke gewesen. Das metallische Material wäre nach der Schmelze frei von Kontamination und hätte einer uneingeschränkten Verwertung zugeführt werden können. Für die bei diesem Verfahren angefallenen Abfälle in Form von Schlacke, Ofenausbruch und Filterstäuben standen genehmigte Entsorgungswege zur Verfügung: beispielsweise hätte die Schlacke aufbereitet und als Deponiestraßenbaumaterial verwertet werden können, während quecksilberbelastete Stäube an eine Untertagedeponie hätten abgegeben werden können.

Die Schmelzbeseitigung von metallischen Anlagenteilen bei der Fa. Siempelkamp ist seit Mitte des Jahres 2018 jedoch nicht mehr möglich. Daher werden in diesem Bericht nach einem einführenden Kapitel bezüglich der verschiedenen Arten von Inkrustierungen (Kapitel 6.7.5.1) die Ergebnisse einer Recherche zu verschiedenen Dekontaminationsverfahren und eine Bewertung dieser Verfahren präsentiert (Kapitel 6.7.6). Neben einer Beschreibung des aktuellen Standes von Wissenschaft und Technik hinsichtlich der

Dekontaminationsoptionen werden die Rahmenbedingungen bewertet, die die Entscheidung für oder gegen eine bestimmte Dekontaminationsoption beeinflussen (Kap. 6.7.7), Dienstleister für verschiedene Dekontaminationsverfahren genannt (Kap. 6.7.8), Handlungsempfehlungen für den Umgang mit und die Beseitigung von metallischen kontaminierten Anlagenteilen gegeben (Kap. 6.7.9) und weiterhin Forschungs- und Handlungsbedarf abgeleitet (Kap. 6.7.10).

6.7.6.1 Arten von Inkrustierungen

Für den Einsatz eines geeigneten Dekontaminationsverfahrens sind i. A. Informationen über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Inkrustierungen von Bedeutung. Daher werden in diesem Kapitel relevante Arten von Inkrustierungen und deren wichtigste Eigenschaften beleuchtet.

Grundsätzlich hängt die Dicke und Zusammensetzung der Inkrustierungen, die sich aus den im geförderten Thermalwasser gelösten Inhaltsstoffen bilden, von thermodynamischen Parametern (also der Änderung von Druck- und Temperaturbedingungen) und strömungsmechanischen Randbedingungen (entsprechend verschiedener Bauteile wie Rohre mit Bögen, T-Stücken, Ventilen usw.), aber auch von der Einsatzdauer der Anlagenkomponenten ab.

Die Zusammensetzung NORM-haltiger Inkrustierungen in Rohrleitungen und Anlagenbauteilen von Geothermie-Kraftwerken sind oftmals mit jenen in Rohrleitungen bzw. Anlagenkomponenten der Erdöl- und Erdgasindustrie vergleichbar /CEE 99/. Daher werden in diesem Bericht auch Dekontaminationsoptionen für NORM-kontaminierte Anlagenbauteile aus der Erdöl- und Erdgasindustrie präsentiert, soweit sie als geeignet für die Dekontamination der Anlagenkomponenten der geothermischen Energiegewinnung erachtet werden.

In den folgenden Kapiteln werden die Eigenschaften der relevanten Inkrustierungen kurz beleuchtet. Kapitel 6.7.5.1.1 geht auf Sulfat-haltige Inkrustierungen ein und in Kap. 6.7.5.1.2 werden Sulfid-haltige Inkrustierungen besprochen. Die Kap. 6.7.5.1.3 bzw. 6.7.5.1.4 gehen auf Kalziumcarbonat-haltige bzw. Natriumchlorid-haltige Inkrustierungen ein.

6.7.6.1.1 Sulfat-haltige Inkrustierungen

Die vom Geothermiekraftwerk Bruchsal gehobenen Thermalwässer weisen eine geogene Belastung durch Radionuklide natürlicher Herkunft (NORM) auf. Aufgrund von Ausfällung und Sedimentation kam es an den Rohren und anderen Anlagenkomponenten des Geothermiekraftwerks zur Bildung von Inkrustierungen aus Bariumsulfat (BaSO_4) und Galenit (PbS). Aufgrund des ähnlichen chemischen Verhaltens der Erdalkalimetalle Radium-226 bzw. Radium-228 und Barium wird in diese Inkrustierungen auch Radium in das Kristallgitter des Bariumsulfats eingebunden. Die Inkrustierungen mit erhöhten Gehalten an NORM führen so zu einer erhöhten Ortsdosisleistung (ODL) in der Umgebung von Anlagenkomponenten und zu einer Kontamination der Anlagenteile. Im Allgemeinen ist aufgrund der geringen Löslichkeit von BaSO_4 auch die Löslichkeit von Radium aus den Inkrustierungen sehr gering. BaSO_4 hat eine relativ hohe Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$. Die Härte liegt bei 3,5 /RÖS 91/.

Andere Sulfat-haltige Ablagerungen sind Calciumsulfat ($\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Anhydrit (CaSO_4) und Strontiumsulfat (SrSO_4) /AMI 14a/.

6.7.6.1.2 Sulfid-haltige Inkrustierungen

Sulfid-haltige Inkrustierungen sind im Vergleich zu Sulfat- und Karbonat-haltigen Ablagerungen seltener /AMI 14a/. Die am häufigsten vorkommenden Sulfid-Ablagerungen sind Eisen(II)-sulfid, Zink(II)-sulfid und Blei(II)-sulfid /KEL 09/.

In der Natur findet sich Eisen(II)-sulfid (FeS) als Pyrrhotin, Troilit und Mackinawit. Pyrrhotin hat die Härte 4 nach Mohs und eine Dichte von $4,7 \text{ g/cm}^3$ /RÖS 91/.

Zinksulfid besitzt nach /ROB 74/ eine Dichte von $3,9$ bis $4,1 \text{ g/cm}^3$ sowie eine Härte von 3 bis 4. Bleisulfid, auch Galenit genannt, besitzt eine hohe Dichte von ca. $7,5 \text{ g/cm}^3$, jedoch eine geringe Härte von ca. 2,5 /RÖS 91/.

6.7.6.1.3 Kalziumcarbonat-haltige Inkrustierungen

Kalziumcarbonat (CaCO_3) tritt hauptsächlich in den Modifikationen Calcit (trigonal) und Aragonit (orthorhombisch) auf. Kalziumcarbonat-haltige Inkrustierungen kommen in Anlagenteilen zur Öl- und Gasförderung recht häufig vor /CEE 99/. Allerdings spielt CaCO_3 keine radiologische Rolle. Diese Mineralphase hat eine Dichte von $2,7 \text{ g/cm}^3$ und ist mit einer Härte von 3 relativ weich /RÖS 91/. Aragonit ist mit einer Härte von ca. 4 härter und hat auch eine höhere Dichte von $2,95 \text{ g/cm}^3$ /RÖS 91/. Unter normalen

Bedingungen (20 °C und Atmosphärendruck) ist Aragonit allerdings metastabil, wohingegen Calcit die stabile Phase ist /KLE 93/. Inkrustierungen aus Kalziumkarbonat lassen sich gut mit chemischen Methoden, z. B. der Anwendung von Säuren, lösen und stellen üblicherweise keine großen Herausforderungen bezüglich ihrer Entfernung dar /AMI 14a/.

6.7.6.1.4 Natriumchlorid-haltige Inkrustierungen

Die Anlagenkomponenten können auch durch die Ausfällung von (leichtlöslichem) Natriumchlorid (NaCl) aus stark NaCl-haltigen Lagerstättenwässern zugesetzt werden. Insbesondere eine starke Verminderung der Temperatur bewirkt ein Ausfallen des Salzes und damit evtl. die Blockierung von Anlagenkomponenten /WYL 13/. Die gebildete Mineralphase (Halit) hat eine geringe Härte von 2 und eine Dichte von 2,1 g/cm³ /RÖS 91/. Auch diese Inkrustierungen spielen keine radiologische Rolle.

6.7.7 Dekontaminationsverfahren

Unter dem Begriff „Dekontamination“ wird in diesem Berichtsteil die Entfernung von Radionukliden von Oberflächen verstanden. Zur effektiven und wirtschaftlichen Dekontamination von Anlagenkomponenten ist die Auswahl eines geeigneten Verfahrens, das an die Eigenschaften der Ablagerungen bzw. der Gesamtsituation angepasst ist, entscheidend. Grundsätzlich lassen sich die Vielzahl der existierenden Reinigungsverfahren und -techniken auf drei Prinzipien zurückführen /AMI 14a/:

- mechanische Verfahren
- thermische Verfahren
- (elektro)chemische Verfahren

In Kapitel 6.7.6.1 werden mechanische Dekontaminationsverfahren vorgestellt, wobei hier zwischen Verfahren mit Hilfsstoffen (Kapitel 6.7.6.2) und ohne Hilfsstoffe (Kapitel 6.7.6.3) unterschieden wird. In Abschnitt 6.7.6.4 werden thermische Dekontaminationsverfahren vorgestellt und Abschnitt 6.7.6.5 präsentiert chemische Verfahren.

6.7.7.1 Mechanische Dekontaminationsverfahren

Ein gängiges und effizientes Verfahren zur Entfernung von NORM-Stoffen von Anlagen teilen ist die Reinigung mittels Strahlverfahren unter Nutzung von Wasserhochdruck bzw. Wasserultrahochdruck (auch als *water cutting* oder *hydroblasting* bekannt).

Auf die verschiedenen mechanischen Dekontaminationsverfahren wird im folgenden Text eingegangen.

6.7.7.2 Mechanische Verfahren mit Hilfsstoffen

Die allgemein einfachste Möglichkeit zur Reinigung von Rohrleitungen ist die aus der konventionellen Rohrreinigung bekannte hydromechanische Technik des Ausspülens. Hierbei werden mittels mehrmaligem Durchspülen von Leitungen mithilfe von Wasser lose Verunreinigungen und Anhaftungen herausgelöst, wobei stärker anhaftende Ablagerungen durch höhere Fließgeschwindigkeiten abgetragen werden können. Indem zusätzlich Druckluft beigefügt wird, kann die Reinigungswirkung weiter verbessert und der hohe Wasserverbrauch reduziert werden /AMI 14a/.

Die Dekontaminationsverfahren bei Rückbau von Erdgas- und Erdöl-Förderanlagen basieren hauptsächlich auf diversen Strahlverfahren mit Hilfsstoffen wie dem Wasser-Hochdruckstrahlverfahren und dem Sandstrahlverfahren. Dabei ist festzustellen, dass die verfahrensbedingte Einbringung von Hilfsstoffen für die Dekontamination zu einer Vergrößerung der Menge an kontaminiertem Abfall führt /BMU 07/. Damit Spülverfahren aus der konventionellen Rohrreinigung auch hartnäckigere Ablagerungen entfernen wie bspw. jene, die sich in Rohrleitungen der geothermischen Energiegewinnung oder im Bereich der Erdöl- und Erdgasförderung finden, sind wesentlich höhere Fließgeschwindigkeiten des eingesetzten Mediums nötig: beim Hochdruckwasserstrahlverfahren (engl: *high pressure water jetting*; HPWJ) werden Lanzen mit Düsen verwendet, wobei das Fluid mit Hochdruck aus den Düsen gestrahlt wird. Die Inkrustierungen werden hier durch die Impulswirkung der auftreffenden Flüssigkeit abgetragen. Dieses Verfahren wird standardmäßig bei der Reinigung von Erdöl- und Erdgasrohrleitungen und NORM-kontaminierten Anlagenkomponenten eingesetzt. Zur Entfernung der Ablagerungen sind i. d. R. Drücke von 2.000 bar notwendig /VAR 11/. Abb. 6.166 zeigt das Hochdruckwasserstrahlverfahren im Einsatz.



Abb. 6.166 Hochdruckwasserstrahlverfahren /ZAM 14/

Bei den Strahlverfahren fällt Sekundärabfall an und dessen Menge ist davon abhängig, ob das Wasser aufbereitet (rezykliert) werden kann /BAC 03/. Bei Arbeiten unter Verwendung eines Hochdruck-Wasserstrahles besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit der Freisetzung von Teilen der radioaktiven Inkrustierungen, die somit durch den auftretenden Wasserdampf leicht in den menschlichen Körper aufgenommen werden können. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass die radioaktiven Stoffe durch verschmutzte Arbeitskleidung oder verschmutzte Fußböden verschleppt werden /KÖH 09/.

Die Abtragsleistung des Spülverfahrens kann durch den Zusatz von Strahlmitteln in Form von Abrasivstoffen in dem Fluidstrom weiter verbessert werden, wobei hauptsächlich mineralische Stoffe mit großer Härte wie Quarzsand, Stahlkies, Glasperlen, Granat oder Korund eingesetzt werden /WES 10/. Neben dem Aufprallmechanismus des Strahlmittels wirkt dabei die Abrasivität des eingesetzten Strahlmittels abtragsfördernd /AMI 14a/.

Trockene Strahlverfahren (unter Nutzung o. g. Strahlverfahren wie Quarzsand) werden ohne ein Trägerfluid durchgeführt und dementsprechend fällt hier kein zusätzliches Wasser an. Sowohl bei den nassen, als auch bei den trockenen Strahlverfahren kann das eingesetzte Strahlmittel nur beschränkt wiederverwendet werden, da dieses beim Abtragprozess dem Verschleiß unterliegt. Zusätzlich vermischen sich die eingesetzten Strahlmittel mit den herausgelösten Ablagerungen, sodass bei Dekontaminationsarbeiten große Mengen an Sekundärabfall anfallen /AMI 14a/. Nach Schätzungen von /GEL 03b/ ist bei der Dekontamination von Rohrleitungen mittels Sandstrahlverfahren

mit einer Erhöhung der anfallenden Abfallmenge um einen Faktor 3, bezogen auf die ursprüngliche trockene Masse der Ablagerungen, zu rechnen. Abb. 6.167 zeigt das Trockenstrahlverfahren im Einsatz und verdeutlicht, dass hier große Mengen an Staub entstehen können.



Abb. 6.167 Trockenstrahlverfahren im Einsatz /OCC 14/

/AMB 11/ stellen fest, dass das Trockenstrahlverfahren mit Hilfsmitteln wie Korund oder Stahlkörnern gegenüber Verfahren wie dem Wasserstrahlverfahren deutliche Vorteile bietet, da sich erstgenanntes Verfahren durch die Wasserersparnis und die Reduzierung von Sekundärabfall umwelt- und kostenfreundlicher auswirkt. /AMB 11/ sehen es als Vorteil, dass bei dem Sandstrahlverfahren keine radioaktiv kontaminierten Wässer anfallen, sondern lediglich trockene Sekundärabfälle, die in Fässern gesammelt und adäquat gelagert werden können.

In dem von /AMB 11/ verwendeten Verfahren wird über eine Düse mittels Druckluft das Strahlmaterial durch einen Strahlschlauch verteilt, wobei die Gerätschaften durch Personal bedient werden. Der Strahlschlauch ist an eine Lanze angebracht, die eine Länge von ungefähr 12 m hat. Zur Reinigung von Rohren wird die Lanze bis an das hintere Ende eines (ausgebauten) Rohres eingeführt, wobei dieses hintere Ende dicht mit dem Auffangbehälter für das Strahlmaterial verbunden ist. Aufgrund des im Auffangbehälter herrschenden Vakuums wird das Strahlmaterial gesammelt, anschließend dekontaminiert und wiederverwendet. Abfälle wie die entfernten trockenen Inkrustierungen werden in Behältern gesammelt.

6.7.7.3 Mechanische Verfahren ohne Hilfsstoffe

Mechanische Verfahren können in drei Gruppen unterteilt werden /BAC 03/:

- Dynamische Verfahren, die auf einem Aufprallmechanismus basieren,
- Nicht-dynamische Abtragverfahren mit geometrisch bestimmter Schneide,
- Nicht-dynamische Abtragverfahren mit geometrisch unbestimmter Schneide.

Verfahren mit geometrisch bestimmter bzw. unbestimmter Schneide, wie das Fräsen, Bohren, Schleifen bzw. Bürsten benötigen eine unmittelbare Zugänglichkeit zu den Inkrustierungen bzw. zur Rohrwand und sind durch den dauernden Kontakt mit der Rohrwandfläche einem großen Verschleiß ausgesetzt. Daher gehören diese Verfahren zu den kostenintensiven Dekontaminationsverfahren für Rohre. Da diese Verfahren eine relativ schlechte Abtragleistung zeigen, werden sie oft in Kombination mit anderen Verfahren wie den Strahlverfahren oder chemischen Verfahren eingesetzt, was wiederum zur Problematik von Sekundärabfall führt. /MAC 04/. Nach /AMI 14a/ ist die Leistungsfähigkeit der mechanischen Verfahren eingeschränkt, sodass nach einem Reinigungsversuch weitere alternative Techniken eingesetzt werden, um die restlichen Ablagerungen aus dem Rohr zu entfernen.

Ein entscheidender Vorteil dieser mechanischen Verfahren ohne Hilfsstoffe ist, dass sie nur vernachlässigbare Mengen an Sekundärabfall generieren /AMI 14a/.

Rein mechanische Verfahren ohne den Einsatz von Hilfsstoffen stellen allerdings eher eine Randgruppe der Dekontaminationsverfahren dar. Heute gibt es viele verschiedene Ansätze wie zum Beispiel Verfahren mit rotierenden Bürsten und Verfahren, die auf Schleifen bis Bohren und Fräsen basieren, die sich jedoch nicht als standardisierte Techniken durchgesetzt haben /AMI 14a/.

Grundprinzip der mechanischen Verfahren ist, dass die vom Werkzeugträger erzeugte kinetische Energie beim Aufschlagen auf die Ablagerungen im Idealfall die Bruchgrenze überwinden und die Ablagerungen somit zum Abplatzen bringt. Hinsichtlich des Aufpralls gibt es drei mögliche Kontaktformen zwischen dem Werkzeug und den Ablagerungen: linien-, punkt- oder flächenförmig /BÖS 11/. Abb. 6.168 zeigt ein Dekontaminationswerkzeug mit Kantenometrie.



Abb. 6.168 Dekontaminationswerkzeug mit Kantengeometrie /BÖS 11/

Eine wichtige Anforderung beim Einsatz eines Werkzeugs in einer kontaminierten Umgebung ist dessen Langlebigkeit. Hier ist es nach Verschleiß des Werkzeugs beim Auswechseln nötig, dieses freizumessen oder in eine sichere Lagerung zu überführen /BÖS 11/.

6.7.7.4 Thermische Dekontaminationsverfahren

Bei thermischen Dekontaminationsverfahren werden unter Nutzung von Temperaturunterschieden Spannungen in das Werkstoffgefüge eingebracht. Dadurch resultieren unterschiedliche Dehnungen zwischen dem Werkstoff und den Inkrustierungen, was zu Rissen im Materialgefüge führt /AMI 14a/. /MAC 04/ beschreibt eine Methode, bei der mithilfe von flüssigem Stickstoff die Temperatur der Ablagerungen reduziert und diese in einen spröden Zustand überführt werden, um dann mechanisch entfernt zu werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Zufuhr von Wärme in die Materialien. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Trägerwerkstoffes und der Ablagerungen kommt es zu Rissen im Materialgefüge und insbesondere im Haftverbund /AMI 14b/.

Ein weiteres thermisches Verfahren ist das Schmelzen. Die kontaminierten Anlagenteile werden mitsamt den Inkrustierungen in einem Schmelzofen eingeschmolzen. Dabei setzen sich die nichtmetallischen Inkrustierungen in der Schlacke fest und können durch Zusatzstoffe aus der Schlacke entfernt werden /AMI 14a/. Das durch den Schmelzprozess gewonnene Metall kann dann für weitere Zwecke weiterverwendet werden. Die (kontaminierte) Schlacke kann evtl. im Straßenbau (einer Deponie) genutzt werden.

Das Schmelzen kann aufgrund der radioaktiven Inkrustierungen nur in speziellen Öfen durchgeführt werden und gehört aufgrund des hohen Energiebedarfs zu den teuersten Dekontaminationsverfahren. Weiterhin gibt es nur wenige Anbieter, die dieses Verfahren anwenden /WIN 00/.

6.7.7.5 Chemische Dekontaminationsverfahren

Heute existieren eine große Zahl chemischer Löseverfahren für diverse Inkrustierungsarten. Die chemische Entfernung von Ablagerungen ist oft das erste Mittel der Wahl und ein kostengünstigster Ansatz, wenn die Ablagerungen nicht einfach zugänglich sind. Eine übliche Anwendung ist beispielsweise die chemische Entfernung von Kalziumkarbonat-Ablagerungen, wobei mittels Anwendung von Säuren die Inkrustierung gelöst wird. Andererseits können mittels starken Komplexbildnern Inkrustierungen durch Komplexierung der Metallionen der Ablagerungen aufgebrochen werden /FQE 16/.

Chemische Dekontaminationsverfahren für Rohrleitungen funktionieren wie die in Kap. 6.7.6.1 erläuterten hydromechanischen Verfahren zum Ausspülen von Rohren. Hauptsächlicher Wirkmechanismus ist jedoch die chemische Reaktion der eingesetzten Chemikalien mit der Inkrustierung. Diese Reaktion der eingesetzten Produkte mit der Inkrustierung führt zur deren Auflösung und Mobilisierung. Bei den Chemikalien handelt es sich hauptsächlich um Säuren, die das Gefüge der Inkrustierung angreifen. Wichtige Parameter für die Effektivität des Verfahrens sind die Reaktionsfähigkeit der Ablagerungen mit Chemikalien und die Zugänglichkeit dieser zu der Ablagerungsoberfläche /AMI 14a/.

Bariumsulfat-haltige Inkrustierungen sind nach /CRA 99/ jedoch sehr schwierig mit chemischen Verfahren zu entfernen und benötigen lange Reaktionszeiten. Grund dafür ist deren hohe Dichte und damit geringe Porosität. Dadurch wird ein Eindringen der Chemikalie in die Ablagerungen erschwert und somit die Reaktionsfähigkeit vermindert (die übliche Technik zur Entfernung dieser Ablagerungen stellen mechanische Verfahren dar /AMI 14a/). Daher ist ein guter Zugang zu den Inkrustierungen erforderlich, damit die eingesetzten chemischen Stoffe die Ablagerungen effektiv entfernen können, wobei hierbei eine hohe spezifische Oberfläche der Ablagerung von Vorteil ist. Bei Ablagerungen mit relativ großer Dicke werden die Reaktionen sehr langsam ablaufen, sodass in solch einem Falle der Einsatz chemischer Verfahren eingeschränkt oder wenig vorteilhaft ist und sich zumindest die Kombination mit mechanischen Verfahren empfiehlt /AMI 14a/.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass chemische Reinigungsverfahren hauptsächlich für die Entfernung von sehr dünnen Ablagerungen (< 1 mm) geeignet sind. Ein Vorteil der chemischen Verfahren ist, dass sie auch bei schwierigen zugänglichen und komplizierten Strukturen eingesetzt werden können /AMI 14a/.

Naturgemäß wird bei den chemischen Dekontaminationsverfahren flüssiger chemischer und radioaktiver Abfall generiert /HAR 12/.

Heute auf dem Markt erhältliche chemische Dekontaminationsverfahren werden damit beworben, dass sie speziell zur Entfernung von harten Inkrustierungen ausgelegt sind. Beispielsweise haben FQE Chemicals ein Produkt namens FQE Scale-Solv BA entwickelt, das mittels der Nutzung von katalytischen Aktivierungsmitteln die Auflöserate der Inkrustierungen erhöht und dessen Anwendung sich bei einer Reihe verschiedener Ablagerungen, insbesondere jedoch bei BaSO₄-Inkrustierungen, als effektiv erwiesen hat. Bei FQE Scale-Solv BA handelt es sich um ein flüssiges Konzentrat mit nicht näher angegebenen anorganischen und organischen Bestandteilen. Als weiterer Vorteil des Produkts FQE Scale-Solv BA wird angegeben, dass das häufig auftretende Problem der Wiederausfällung der schwerlöslichen Phasen verhindert wird. Außerdem soll das Produkt laut Hersteller nicht korrosiv gegen die meisten Stähle wirken und dadurch die Behandlung der Inkrustierungen sehr sicher machen. Weiterhin werben FQE Chemicals mit der geringen Giftigkeit („*low toxicity*“) seines chemischen Dekontaminationsmittels. Da allerdings weder die chemische Zusammensetzung noch nähere Angaben hinsichtlich der wassergefährdenden Eigenschaften dieses Produkts angegeben werden, kann die Aussage zur Gefährlichkeit des Produkts hier nicht bewertet werden.

Ein weiteres von FQE hergestelltes Produkt ist FQE NORM-Clear. Dieses macht sich (nicht näher angegebene) Komplexbilder zu Nutze, um bevorzugt Ra²⁺-Ionen zu komplexieren und schließlich zu entfernen. Das Produkt ist wasserlöslich und wird nach den standardmäßigen (mechanischen) Reinigungsverfahren eingesetzt. Es kann entweder einer Wasserdampfbehandlung zugegeben werden, sodass der Dampf die betreffenden Anlagenteile bedeckt, oder es kann einer Flüssigkeit zugegeben und über die Inkrustierungen zirkuliert werden.

Als Vorteil der chemischen Dekontaminationsmaßnahmen wird von den Herstellern angeführt, dass die eigentliche „Arbeit“ der Dekontamination nicht vom Personal geleistet wird, sondern von den Chemikalien und somit Personalkosten gespart werden können. Darüber hinaus wird das Risiko einer Strahlenexposition des Personals verringert /FQE 16a/.

6.7.7.6 Elektro-chemische Dekontaminationsverfahren

Die Recherchen im Rahmen dieses Vorhabens haben gezeigt, dass keine Literatur hinsichtlich elektro-chemischer Verfahren zur Dekontamination NORM-kontaminierter Anlagenteile vorliegt. Daraus lässt sich schließen, dass diese Verfahren üblicherweise nicht zur Dekontamination von NORM-kontaminierten Anlagenteilen genutzt werden.

6.7.7.7 Aktuelle Entwicklungen

Wie in Kapitel 6.7.6.1 festgestellt, führt eine verfahrensbedingte Einbringung von Hilfsstoffen für die Dekontamination zu einer Vergrößerung der Menge an kontaminiertem Abfall /BMU 07/. In einem Forschungsvorhaben zur Dekontamination von Rohrleitungen wurde ein neues Verfahren erforscht, das auf der Vibration eines Werkzeugträgers beruht („Vibrationstechnologie“) /BÖS 11/. Ziel dieses vom BMBF-geförderten Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines auf der Vibrationstechnologie basierenden mechanischen Verfahrens zur Dekontamination von Rohrleitungen unter Vermeidung von Sekundärabfall und infolgedessen Ermöglichung einer umweltfreundlicheren Dekontamination.

Abb. 6.169 zeigt eine Prinzipskizze des im Rahmen des genannten Projektes entwickelten Vibrationsverfahrens und ein Bild des eingesetzten Werkzeugträgers.

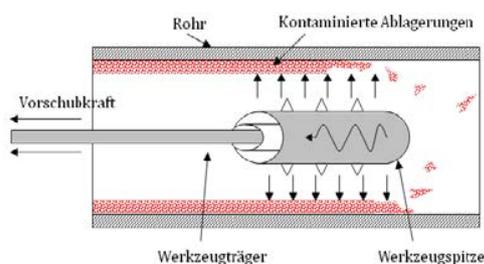


Abb. 6.169 Prinzipskizze des Abtragsverfahrens mittels Vibration (links) und der Werkzeugträger (rechts) /BÖS 11/

In ihren Untersuchungen konnten /BÖS 11/ feststellen, dass für das Verständnis und die Qualifizierung von neuen Verfahren die Kenntnis der Einflussfaktoren, die in diesem Fall den Prozess, die Ablagerung und das Werkzeug betreffen, von besonderer Bedeutung sind.

Durchgeführte Untersuchungen an simulierten Ablagerungen (unter Verwendung von Zement als Surrogat für Radiobaryt) konnten folgende Einflussfaktoren aufzeigen /BÖS 11/:

- Härte und Dicke der Ablagerungen,
- Werkzeuggeometrie,
- Vorschubkraft des Werkzeugträgers,
- Drehzahl und Masse der Unwucht des Werkzeugträgers,
- Abstand des Werkzeugs von der Rohrwand,
- Haftverbund zwischen Ablagerung und Rohrwand,
- Einschlagrichtung des Werkzeuges auf die Ablagerungen,
- Rotation des Werkzeugträgers,
- Korngröße der herausgelösten Ablagerungen,
- Einfluss der Erdbeschleunigung.

Die Untersuchungen von /BÖS 11/ konnten u. a. zeigen, dass der Vorschub und die Frequenz einen großen Einfluss auf die Dekontamination mittels des Vibrationsverfahrens haben und mittels entsprechenden Parametereinstellungen eine nahezu vollständige Dekontamination erzielt. Allerdings waren zum Zeitpunkt des Verfassens der Literatur von /BÖS 11/ noch weitere Einflussgrößen mit sehr großem Optimierungs- bzw. Untersuchungspotenzial vorhanden (bis zum heutigen Zeitpunkt ließen sich keine aktualisierten Angaben recherchieren). /BÖS 11/ konstatieren jedoch, dass das Vibrationsverfahren eine effektive und umweltfreundlichere Alternative für die Rohrdekontamination darstellt.

6.7.7.8 Dekontaminationsverfahren: ein Fazit

Für die Dekontamination von NORM-kontaminierten Anlagenteilen werden standardmäßig **mechanische Verfahren** mit Hilfsstoffen eingesetzt. Dabei kommt es verfahrensbedingt zur Bildung von radioaktiv kontaminiertem Sekundärabfall. Rein mechanische Verfahren ohne Hilfsstoffe sind nach /AMI 14a/ nur vereinzelt aus der Literatur bekannt, denn sie werden aufgrund ihrer schlechten Leistungsfähigkeit oftmals in Kombination mit anderen Verfahren eingesetzt.

Chemische Dekontaminationsverfahren müssen speziell auf die jeweiligen Inkrustierungen abgestimmt werden, sind nicht für dickere Ablagerungen geeignet und auch diese Methode führt zum Anfallen von Sekundärabfall /AMI 14a/. Bei „schwierigen“ Geometrien der zu reinigenden Objekte, d. h., wenn die Ablagerungen schwer zu erreichen sind, ist die chemische Dekontamination tendenziell ein geeignetes Verfahren. Aktuell beworbene Produkte sind laut Herstellerangaben allerdings auch dazu in der Lage, dickere Inkrustierungen zu lösen.

Laut /AMI 14a/ sind **thermische Verfahren**, die einen Abtrag von Inkrustierungen durch Temperaturunterschiede im Material hervorrufen bisher nur konzeptionell untersucht worden. Die Option des Einschmelzens von Anlagenbauteilen, Rohren etc. ist energieintensiv und kann nur in speziellen Schmelzöfen durchgeführt werden /AMI 14a/.

/AMI 14a/ fasst in seiner Arbeit zusammen, dass der Stand der Technik den Bedarf an einer effizienten Reinigungstechnologie ohne den Anfall von Sekundärabfall darlegt.

6.7.8 Entscheidungskriterien für die verschiedenen Dekontaminations-Optionen

Bedeutende Parameter für die Wahl eines bestimmten Dekontaminationsverfahrens sind vor allem die mechanischen Kenngrößen der Ablagerungen (die sich aus deren Mineralogie ergeben). Üblicherweise werden diese Größen mithilfe von experimentellen Untersuchungen an definierten Probekörpern unter definierten Randbedingungen ermittelt /AMI 14a/. Weiterhin dienen (radio)chemisch-mineralogische Analysen zur Feststellung der Zusammensetzung der Inkrustierungen.

Die Effektivität einer Dekontamination wird (in der Kerntechnik) üblicherweise mit dem Dekontaminationsfaktor (DF) beschrieben /KIN 08/:

$DF = \text{Anfangsaktivität} / \text{Aktivität nach Dekontamination}$

Allerdings finden sich in der Literatur noch andere Definitionen des Dekontaminationsfaktors, bspw. wird unter dem Begriff auch das Verhältnis zwischen anfänglicher Dosisleistung und Dosisleistung nach der Dekontamination verstanden. Zudem scheint dieser Begriff im Zusammenhang mit der Dekontamination NORM-kontaminierter Anlagenteile offenbar nicht gängig oder üblich zu sein, da im Rahmen der Literaturrecherche zu diesem Vorhaben keine entsprechende Information gefunden werden konnte.

Um die Anwendbarkeit verschiedener Dekontaminationsverfahren festzustellen, ist es allgemein sinnvoll, verschiedene Kriterien anzusetzen /KIN 08/. Dabei können folgende Kriterien in die Entscheidungsfindung einfließen /ZAM 14/, /KIN 08/:

- Art der Inkrustierungen und deren Aktivität,
- Radiologische Bedingungen,
- Potenziell entstehendes Abfallvolumen,
- das Entsorgungskonzept bzw. das zur Verfügung stehende Verfahren
- die Zugänglichkeit der Kontamination,
- die Art der zu dekontaminierenden Oberfläche, einschließlich deren Rauigkeit, Porosität, Beschichtung etc.,
- zur Verfügung stehendes Kapital für die Behandlung und Konditionierung sekundärer Abfälle,
- Zeitbedarf/zur Verfügung stehende Zeit für die Anwendung des Verfahrens,
- Kosten-Nutzen-Verhältnis,
- möglicher Einfluss auf die Sicherheit und Umwelt,
- wahrscheinliche Art und Menge der generierten Sekundärabfälle.

Es ist abschließend festzustellen, dass die Wahl eines oder mehrerer Dekontaminationsverfahren fallabhängig ist und von vielen verschiedenen Parametern abhängt: vom zur Verfügung stehenden Kapital über die Zusammensetzung, Dicke und Zugänglichkeit der Inkrustierungen bis hin zur Entsorgungsoption.

6.7.9 Dienstleister für Dekontaminationsmaßnahmen

In diesem Kapitel werden eine Auswahl bekannter Dienstleister für die Dekontamination kontaminierter Anlagenteile tabellarisch aufgelistet (siehe Tab. 6.46).

Tab. 6.46 Übersicht zu Dienstleister für Dekontaminationsmaßnahmen

Firma	Leistungen
Buchen Umwelt-Service GmbH;	<ul style="list-style-type: none"> - Dekontamination mittels Wasser-Hochdrucktechnik, Strahlen von Komponenten mittels abrasiver Medien in einer mobilen Strahlanlage (automatisch/manuell), Handstrahlanlagen, chemische Dekontamination - Kaltschneiden mit Wasserhochdruck für Rohrleitungen etc. - Homepage: http://www.buchen.net/services/nuklearservice/
sat. Kerntechnik GmbH;	<ul style="list-style-type: none"> - Dekontamination per Hand oder mit Maschineneinsatz - Dekontamination von hochkontaminierten Rohrleitungen - Stellung von Dekontaminations-/Strahlenschutzpersonal - Einsatz von mobilen Hochdruck-Strahlanlagen zum Strahlen mittels Stahlkies/Korund - Homepage: http://www.sat-kerntechnik.de/leistungen/dekontamination/?8ad5fa18fdda45ed5db38af7f84102c8=lxIJq-YRqyFs-hVP9jqSqW2
Bilfinger Salamis UK Ltd	<ul style="list-style-type: none"> - Hochdruck-Wasserstrahlen von Rohren, Trockenstrahlen mit Hilfsstoffen, manuelle Reinigung - Homepage: http://www.salamis.bilfinger.com/services/specialist-cleaning/norm-monitoring-and-removal
Sureclean – an NRC company	<ul style="list-style-type: none"> - Dekontamination NORM-kontaminierter Rohre und anderer Anlagenteile (hauptsächlich Hochdruck- und Ultrahochdruck-Strahlreinigung, chemische Dekontamination). Hauptsächlich tätig in der Erdölindustrie. - Homepage: https://sureclean.com/services/norm-management/norm-removal-decontamination-and-disposal

Firma	Leistungen
NRG	<ul style="list-style-type: none"> - Dekontamination radioaktiv kontaminierter Anlagenteile mittels Wasserstrahl-Verfahren, Strahlverfahren mit Hilfsstoffen und chemischer Dekontamination - Homepage: https://www.nrg.eu/en/products-services/controller/Product/action/showSubcategory/subcategorie/decontaminatie-afvalbehandeling.html?L=1&cHash=8a137aff344e9b3ef804be3c2c6eff

6.7.10 Handlungsempfehlungen für den Umgang mit und die Beseitigung von kontaminierten metallischen Anlagenteilen

Dieses Kapitel geht auf Handlungsempfehlungen im Umgang mit kontaminierten metallischen Anlagenteilen ein und weist auf Beseitigungsoptionen hin. Dabei geht Kapitel 6.7.9.1 auf Allgemeines ein, Kapitel 6.7.9.2 befasst sich mit dem Umgang mit kontaminierten Anlagenteilen und Kapitel 6.7.9.3 geht näher auf Beseitigungsmöglichkeiten ein.

6.7.10.1 Allgemeines

Für Abfälle, die als „nicht überwachungsbedürftig“ klassifiziert werden, ist eine Entsorgung als Betriebsabfall unter Beachtung der abfallrechtlichen Bestimmungen (insbes. das Kreislaufwirtschaftsgesetz, KrWG) die einfachste und wirtschaftlichste Möglichkeit. Falls die Abfälle nach der Entlassung aus dem Regelungsbereich der StrlSchV Eigenschaften aufweisen, die eine konventionelle Entsorgung wie die Deponierung auf einer Hausmülldeponie nicht erlauben, sind sie als gefährliche Abfälle gem. der Abfallverzeichnis-Verordnung /AVV 01/ einzustufen.

Diese Rückstände dürfen nur als Abfall im Sinne des KrWG beseitigt werden, wenn ihre spezifische Aktivität die Überwachungsgrenze aus Anlage XII Teil B unterschreitet (dann sind sie nach § 97 nicht überwachungsbedürftig) oder wenn auf der Basis einer Einzelfallbewertung die Einhaltung des Dosisrichtwertes von 1 mSv/a für Einzelpersonen der Bevölkerung nachgewiesen ist und die zuständige Behörde durch schriftlichen Bescheid nach § 98 die Rückstände aus der Überwachung entlassen hat.

Der Sinn der Einzelfallbewertungen besteht darin, unter Berücksichtigung der konkreten Gegebenheiten auch NORM-Rückstände deponieren zu können, deren spezifische Aktivität ggf. über der Überwachungsgrenze von 1 Bq/g für die Summe der maximalen spezifischen Aktivitäten $C_{U238max}$ und $C_{Th232max}$ der Radionuklide der U-238 und der Th-232-Zerfallsreihe liegt. In solchen Fällen sind die Beiträge bereits deponierter Rückstände zur Strahlenexposition zu berücksichtigen.

Die rechtlichen Regelungen zur Entsorgung und Verwertung von Rückständen aus Industrie und Bergbau mit erhöhten spezifischen Aktivitäten natürlicher Radionuklide sind in §§ 97 bis 102 und Anlage XII der StrlSchV dargelegt. Die Inkrustierungen in den Anlagenteilen entsprechen allerdings keiner der in der „Liste der zu berücksichtigenden Rückstände“ aus Anlage XII Teil A der StrlSchV. In derartigen Fällen kann die zuständige Behörde nach § 102 geeignete Schutzmaßnahmen und Entsorgungswege anordnen, wenn erheblich erhöhte Strahlenexpositionen der Bevölkerung auftreten können. Danach kann eine konventionelle oder eine radiologisch überwachte Verwertung oder Beseitigung erfolgen.

Die mit NORM kontaminierten ausgebauten Anlagenbauteile von Geothermieanlagen sind u.U. als überwachungsbedürftige Rückstände gem. Anlage XI gem. § 97 Abs. 2 StrlSchV unter Berücksichtigung von § 102 StrlSchV und Anlage XII StrlSchV anzusehen und daher kann eine Entsorgung nur nach Zustimmung der zuständigen Behörde stattfinden. In diesem Rahmen muss nachgewiesen werden, dass *„aufgrund der Umstände des Einzelfalls und der getroffenen Schutzmaßnahmen“* eine Erhöhung der Strahlenexposition für Einzelpersonen der Bevölkerung nach § 102 StrlSchV mit dem Richtwert von 1 mSv/a durch die Entsorgung ausgeschlossen werden kann (dieser Richtwert gilt z. B. für Arbeitnehmer einer Deponie) ist. Mit diesem Nachweis würde der Rückstand auf Antrag gemäß § 98 StrlSchV durch die zuständige Behörde aus der Überwachung entlassen werden, wobei dann die im Nachweis spezifizierte konventionelle Verwertung oder Beseitigung vorzunehmen wäre. Mit der Entlassung aus der Überwachung sind die zu entsorgenden Materialien keine radioaktiven Stoffe im Sinne der StrlSchV mehr. Die Regelungen des Abfallrechts und des Transportrechts bzgl. des Transports von Gefahrgut wären allerdings zu beachten.

6.7.10.2 Umgang

Der Umgang mit den kontaminierten Materialien und die geeignete Entsorgung der Rückstände muss sachgerecht durchgeführt werden. Hinsichtlich des Strahlenschutzes sind die Arbeiter zu unterweisen, wobei insbesondere folgende Aspekte zu berücksichtigen sind:

- Tragen geeigneter Schutzausrüstung,
- Einhaltung eines möglichst großen Abstands zu den kontaminierten Anlagenteilen bei möglichst geringer Kontakt- bzw. Aufenthaltszeit,
- Arbeitshygiene (Verbot von Essen etc.),
- Vermeidung der Staubentwicklung,
- gründliche Reinigung aller Arbeitsmittel,
- fachgerechte Entsorgung der anfallenden Verbrauchsmaterialien,
- zur Vermeidung von Staubentstehung und Kontaminationsverschleppung beim Transport der Rückstände sind die Transportbehältnisse nach Befüllung fachgerecht zu verschließen,
- Beschäftigte, die nur zeitweise in der Anlage beschäftigt sind, sind aktenkundig über die genannten Gefahren zu informieren und bzgl. der geforderten Handlungsgrundsätze zu informieren.

Die beim Umgang mit dem Reinigungsgut möglichen Strahlenexpositionen (beispielsweise bei der Befüllung von Transportbehältnissen, der Be- und Entladung von Transportfahrzeugen, während des Transports und der Deponierung bzw. der Verbringung zu einem Verwahrstandort) hängen hauptsächlich von der eingesetzten Reinigungstechnik, den anfallenden Rückstandsmengen und dem vorgesehenen Entsorgungsweg ab. Falls die in den Rohren und Anlagenteilen vorhandenen Ablagerungen und Inkrustierungen noch feucht sind, ist eine Strahlenexposition infolge von Staubinhalation als gering anzusehen. Sollten die Reinigungsarbeiten mittels eines Verfahrens unter Nutzung von Wasser stattfinden, so würde der Umgang mit dem Reinigungsgut am Standort zunächst ebenfalls im feuchten Zustand erfolgen. Zur Vermeidung der Entstehung kontaminierter Stäube als auch zur Vermeidung von Kontaminationsverschleppungen müssten die verwendeten Transportbehältnisse nach Befüllung geeignet verschlossen werden.

Angemerkt sei, dass in Vorbereitung der Entsorgung von kontaminierten Anlagenkomponenten deren (brennbare) Isoliermaterialien (z. B. aus Kunststoff bestehende Hüllrohre oder Schaumstoffe) und andere evtl. auftretende Reststoffe entsprechend separiert werden sollten (unter Berücksichtigung ihrer radiologischen Eigenschaften). Bei den Ausbauarbeiten ist darauf zu achten, dass es nicht zur Kontaminationsverschleppung insbesondere durch Schaumstoffteile kommt.

Für die Beförderung von NORM sind die Anforderungen des Gefahrgutrechts (ADR) zu berücksichtigen. ADR /BGBL 15/ definiert radioaktive Stoffe als Stoffe, die Radionuklide enthalten, bei denen sowohl die Aktivitätskonzentration als auch die Gesamtaktivität je Sendung die aufgeführten Werte übersteigt. Dies bedeutet, dass die Stahlrohre mit den anhaftenden Inkrustierungen nur dann unter die Regelungen des ADR für Radioaktivtransporte fallen, wenn die enthaltenen Radionuklide in einem Gebinde die Aktivitätskonzentrationsgrenzwerte für freigestellte Stoffe als auch die Aktivitätsgrenzwerte für eine freigestellte Sendung je Gebinde überschreiten /BGBL 15/.

Für Gemische von Radionukliden sind gemäß den Vorgaben des ADR die in ADR 2015 /BGBL 15/, Abschnitt 2.2.7.2.2.4 die Aktivitätskonzentration und der Aktivitätsgrenzwert für jedes Gebinde zu bestimmen. Falls die Summe der spezifischen Aktivitäten der Radionuklide das 10-fache des berechneten zulässigen Aktivitätskonzentrationsgrenzwerts für freigestellte Stoffe unterschreitet, gelten die Vorschriften des ADR nicht für den Transport dieser Rohrleitungssegmente (vgl. Abschnitt 1.7.1.4 ADR). In diesem Fall könnten die Rohrleitungssegmente konventionell befördert werden.

6.7.10.3 Entsorgung

6.7.10.3.1 Allgemeines

Die Entsorgung von mit NORM-kontaminierten Abfällen aus geothermischen Anlagen ist in der gegenwärtigen StrlSchV nicht explizit geregelt. Allerdings wird in der Praxis gemäß den Regelungen des Teils 3 der StrlSchV „Schutz von Mensch und Umwelt vor natürlichen Strahlungsquellen bei Arbeiten“ (§§ 93-101) in Analogie zu den in Anlage XI genannten Arbeitsfeldern sowie den in der Anlage XII StrlSchV erläuterten Regelungen für die die Verwertung und Beseitigung überwachungsbedürftiger Rückstände verfahren. Als Rechtsgrundlage dafür dient § 102 der StrlSchV (Überwachung sonstiger Materialien).

Generell ist zu prüfen, ob die in einem Geothermiekraftwerk anfallenden Abfälle als überwachungsbedürftige Rückstände zu klassifizieren sind. Laut § 97 (2) StrlSchV sind Rückstände gemäß Anl. XII Teil A überwachungsbedürftig, es sei denn, es ist sichergestellt, dass bei ihrer Beseitigung oder Verwertung die Überwachungsgrenzen in Anl. XII, Teil B und die dort genannten Beseitigungs- oder Verwertungswege eingehalten werden. Dabei dürfen die angefallenen Rückstände vor der beabsichtigten Beseitigung oder Verwertung nicht mit anderen Materialien vermischt oder verdünnt werden, um die genannten Überwachungsgrenzen einzuhalten.

Falls eine mit NORM-haltigen Inkrustierungen behaftete Rohrleitung nach Anlage XII StrlSchV als überwachungsbedürftiger Rückstand gilt, kann eine signifikante Erhöhung der Strahlenexposition für Einzelpersonen der Bevölkerung im Sinne des § 102 StrlSchV (Richtwert 1 mSv/a) nicht ausgeschlossen werden.

Im Falle von überwachungsbedürftigen Rückständen ordnet die strahlenschutzrechtlich zuständige Behörde Maßnahmen zum Schutz und Vorgaben bezüglich des Ortes und der Art der Aufbewahrung und der Beseitigung der Abfälle an. Nach Beantragung kann die zuständige Behörde die überwachungsbedürftigen Rückstände aus der Überwachung für eine Verwertung oder Beseitigung entlassen.

6.7.10.3.2 Deponierung

Gemäß dem Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) ist die Deponierung von metallischen Abfällen in Deutschland aufgrund der Priorität der Verwertung gegenüber der Deponierung üblicherweise nicht vorgesehen. Weiterhin ist für die direkte Deponierung der Nachweis der Deponiefähigkeit der Anlagenbauteile mit den enthaltenen Inkrustierungen im Sinne der StrlSchV und der DepV nachzuweisen. Mittels einer Immobilisierung, z. B. durch Zement, könnten die in den Inkrustierungen enthaltenen Stoffe fixiert werden und die Einhaltung der Parameter für eine Deponierung könnte durch bestimmte Prüfverfahren, wie Eluatuntersuchungen (siehe auch DepV), nachgewiesen werden.

Falls die spezifische Aktivität der Inkrustierungen und Ablagerungen über der in Anl. XII Teil B StrlSchV definierten Überwachungsgrenze liegt, könnte möglicherweise durch eine standortspezifische Einzelfallbewertung für die avisierte Deponie gezeigt werden, dass die abgeschätzten effektiven Dosen für Arbeitnehmer der betreffenden Deponie bzw. für die in der Umgebung der Deponie lebenden Personen unterschritten wird.

Aus strahlenschutzrechtlicher Sicht könnten dann die NORM-inkrustierten Rohre zur Deponierung angenommen werden.

6.7.10.3.3 Entsorgung über den konventionellen Schrotthandel

Da z.B. ausgebaute Segmente der Thermalwasserleitung von Geothermiekraftwerken nach der StrlSchV überwachungsbedürftige Rückstände sein können, können die metallischen Reststoffe nicht ohne vorherige Dekontaminationsmaßnahmen verwertet werden. Eine Entsorgung kann nur nach Zustimmung der zuständigen Behörde erfolgen. Im Allgemeinen wäre eine Zuführung gereinigter (!) Stahlteile in den Wertstoffkreislauf der zu bevorzugende Weg. Allerdings ist dennoch eine Abweisung der Rohrleitung durch den potenziellen Schrottabnehmer nicht auszuschließen da die Annahmekriterien ausgesprochen restriktiv sind und weit unter den Entlassungsgrenzen liegen.

Für stärker kontaminierte Stahlteile ist ein Dekontaminationsverfahren vor ihrer Verwertung durchzuführen. Mittels Wasserhochdruck könnte der Stahl soweit von den Inkrustierungen befreit werden, dass er einer stofflichen Verwertung in einem Stahlwerk zugeführt werden könnte. Die abgelösten Inkrustierungen müssen durch Zementierung immobilisiert und auf eine geeignete Deponie verbracht werden.

Reinigungsverfahren wie die Reinigung mit Wasserhochdruck sind nicht allgemein etabliert und benötigen die Zustimmung der beteiligten Behörden. Daher steht eine wirtschaftliche Entsorgung der Rohrsegmente routinemäßig nicht zur Verfügung.

6.7.10.3.4 Einschmelzen

Die Beseitigung von metallischen und mit NORM-kontaminierten Abfällen konnte nur bis zum 30.06.2018 durch ein Einschmelzen in der GERTA-Schmelzanlage der Siempelkamp Nukleartechnik GmbH (SNT) in Krefeld erfolgen. Durch den Schmelzvorgang werden die in den Inkrustierungen gebundenen Radionuklide vom Stahl getrennt und diese akkumulieren in der Schlacke bzw. in den Abluftfiltern der Schmelzanlage. Nach dieser so erfolgten Trennung kann der Stahl in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden und die Schlacken bzw. Filterabfälle über den Betreiber der Schmelzanlage entsorgt werden.

Bis zur Klärung der offenen Fragen über den Endverbleib sollten die Schlacken so sicher gelagert werden, dass ein Zutritt unbefugter Mitarbeiter unterbunden wird und eine zuverlässige Überwachung erfolgen kann. Da die Etablierung eines akzeptablen Entsorgungsweges der Schlacken noch einen längeren Zeitraum in Anspruch nehmen könnte, sollte geprüft werden, ob für die Abfälle ein abschließbarer Aufbewahrungsbereich, zu dem strenge Zutrittsbeschränkung besteht, in einem Betriebsgebäude eingerichtet werden kann oder deren Zwischenlagerung in verschließbaren Containern möglich ist. Damit wäre aus Sicht des Strahlenschutzes eine sichere Lagerung und Überwachung dieses NORM-Abfalls möglich. Außerdem wären die aus Kunststoff bestehenden Fässer nicht mehr der Witterung ausgesetzt. Eine denkbare Option wäre also die Errichtung einer Art Zwischenlagers, um die Unterschreitung der NORM-Freigrenze für die Schlacken abzuwarten.

Die Entsorgung der NORM-belasteten Schlacken stellt damit ein erhebliches Problem dar, weil in Deutschland kein Endlager für NORM-Abfälle, die nicht aus der Überwachung entlassen werden können, existiert. Weiterhin stoßen gängige – und aus radiologischer Sicht akzeptable – Entsorgungswege über Sonderabfalldeponien bzw. Sonderabfallverbrennungsanlagen auf Akzeptanzprobleme.

6.7.11 Forschungs- und Handlungsbedarf

Folgender Handlungs- und Forschungsbedarf wurde im Rahmen dieses AP identifiziert:

- Erarbeitung von Beseitigungskonzepten für NORM-Rückstände mit erhöhten spezifischen Aktivitäten,
- Erarbeitung einer Handlungsanweisung Umgang und zur Immobilisierung von Rückständen mit NORM innerhalb der Tiefengeothermie
- Vertiefende Untersuchungen zur Konditionierung und Immobilisierung wie Zementrezepturen
- Erstellung eines NORM-Katasters (Aktivitäts- und Massebilanz in Deutschland, Abschätzung des perspektivischen Entsorgungsbedarfs).

Damit die Probleme mit radioaktiven Ablagerungen in geothermischen Anlagen beherrscht und auch prognostiziert zu können, ist ein vertieftes modellhaftes Verständnis der komplexen Vorgänge bei der Bildung der Inkrustierungen unabdingbar. Zur Erweiterung des Wissensstandes ergibt sich die Notwendigkeit, folgende Themen weiter zu untersuchen:

- methodische Optimierung der Fluid- und Feststoffanalytik,
- weitere Aufklärung der Prozesse der Bildung von Inkrustierungen (z. B. Reaktionsmechanismen, Kinetik, Zusammenhang mit Strömungsmechanik),
- Erweiterung der Datenbasis zu den geothermalen Tiefenwässern in Deutschland um die Aktivitätskonzentration natürlicher Radionuklide,
- Untersuchungen zur Rolle redoxaktiver organischer Spurenstoffe,
- Verbesserung der Modellrechnungen vorrangig für die Bildung der Inkrustierungen,
- Erarbeitung bzw. Optimierung von Vermeidungsstrategien bzgl. der Bildung von Inkrustierungen.

Es hat sich gezeigt, dass die Prozesse der Bildung von Inkrustierungen von großer Komplexität sind. Ein weiteres Verständnis dieser Prozesse wird nicht nur durch Datensammlung an verschiedenen Anlagen und Literaturstudien zu erreichen sein. Es wird vielmehr für notwendig erachtet, die Komplexität der Einflussfaktoren auf diese Prozesse zu reduzieren und mit ausgewählten Laborexperimenten zur Materialauswahl und zur Kinetik der Bildung von Inkrustierungen weiteren Kenntniserwerb zu erreichen. Zusätzlich werden entsprechende Modellrechnungen Einblicke liefern (z. B. geochemisch-hydraulische Berechnungen).

Hinsichtlich der Dekontaminationsverfahren hat dieses Vorhaben aufgezeigt, dass es Bedarf an einer effizienten Reinigungstechnologie ohne Bildung von Sekundärabfall für das Dekontaminieren der Rohre gibt. Neue Verfahren sind hier in der Entwicklung, aber die Marktreife dieser Verfahren ist noch nicht absehbar. Weiterhin wurde festgestellt, dass die gängigen Reinigungsverfahren für die Rohre nicht allgemein etabliert sind und einer Einzelzustimmung der beteiligten Behörden benötigen.

Die Lagerung von kontaminierten Inkrustierungen nach einer Dekontamination auf dem Betriebsgelände der geothermischen Anlagen stellt eine suboptimale Lösung dar. In betrieblichen Lagern, die auf Grundlage einer Anordnung der zuständigen Landesbehörde nach § 95 bzw. nach § 96 StrlSchV betrieben werden, werden NORM-Rückstände, die aus dem Betriebsprozess anfallen, mit dem Ziel sichergestellt, sie später in dem Abfallrecht unterliegende Anlagen (Deponien) zu entsorgen. Nach der derzeitigen Praxis erfolgt in den meisten Fällen eine Beseitigung von NORM-Rückständen nach Entlassung aus der Strahlenschutzüberwachung noch auf konventionellen überbetagten Abfalldeponien. Wie das Beispiel der ostdeutschen Deponien zeigt, beschränkt sich jedoch die prinzipielle Annahmefähigkeit der Deponiebetreiber auf wenige Deponien, wobei

nach ADR Klasse 7 angelieferte NORM-Rückstände nur noch auf der Deponie Wetro (Sachsen) deponiert werden können, sofern sie in Sachsen angefallen sind. Eine untertägige Entsorgung oder Verwertung von NORM-Rückständen im Sinne dieser Studie ist mittlerweile nur noch in Ausnahmefällen möglich.

Für die identifizierten NORM-Rückstände, die nicht aus der Überwachung entlassen werden können (auch weil der entsprechende Entsorgungsnachweis nicht ausgestellt werden kann) und folglich die Ablieferung an ein Endlager für radioaktive Abfälle erfordern, erfüllt nur ein Bruchteil der Mengen formal die Einlagerungsbedingungen für das Endlager Konrad. Hinzu kommt, dass eine Ablieferung von NORM-Rückständen durch die privatwirtschaftlichen Betreiber an eine durch den Bund betriebene Endlagerstätte formal nicht möglich ist.

Trotz einzelner Engpässe in Landessammelstellen ist in anderen strahlenschutzrechtlich genehmigten oder nach Anordnung betriebener Lager gegenwärtig noch ausreichende Zwischenlagerkapazität für NORM-Rückstände vorhanden. Auf Grund der zunehmenden Weigerung der Deponiebetreiber, NORM-Rückstände, die aus der Strahlenschutzüberwachung nach § 98 der StrlSchV entlassen wurden, anzunehmen und zu deponieren, werden die Zwischenlagerkapazitäten schnell erschöpft sein. Das ist umso mehr der Fall, als auch NORM-Rückstände mit geringer spezifischer Aktivität, die nach dem vereinfachten Verfahren aus der Strahlenschutzüberwachung entlassen werden könnten, bei Annahmeverweigerung der Betreiber konventioneller Deponien zunächst nach § 99 StrlSchV sichergestellt werden müssen. Hierzu fehlen die Lagermöglichkeiten.

Daraus ergibt sich die zwingende Notwendigkeit, dass für den größten Teil der erwarteten NORM-Abfälle, die nicht aus der Strahlenschutzüberwachung entlassen werden können, ausreichende, geeignete Endlagermöglichkeiten und Kapazitäten zu schaffen. Das Endlager Konrad steht hierfür nicht bzw. nur für die bereits nach Konrad-Bedingungen in den Landessammelstellen konditionierten NORM-Abfällen zur Verfügung. Abgesehen davon, dass das Endlager Konrad nicht betriebsbereit ist, ist davon auszugehen, dass auch Betreiber von Anlagen der Tiefengeothermie weder bereit noch aus Gründen der Wettbewerbsfähigkeit in der Lage sein werden, die Kosten für die Entsorgung ihrer NORM-Abfälle in einem geologischen Endlager für gering wärmeentwickelnde radioaktive Abfälle zu tragen.

Es besteht zwingender Bedarf an entsprechenden langzeitsicheren und ökonomisch vertretbare Entsorgungsmöglichkeit für NORM-Abfälle. Zwei grundsätzliche Optionen sind diesbezüglich zu prüfen:

- Verbringung von Rückständen auf eine konventionelle Deponie nach KrWG speziell für die Annahme von NORM-Rückständen, die aus der Überwachung entlassen worden. Diese Option setzt die Entlassung aus der Strahlenschutzüberwachung voraus.
- Verbringung von Rückständen auf eine NORM-Deponie, in der überwachungsbedürftige Rückstände beseitigt werden, ohne dass sie aus dem Geltungsbereich der StrlSchV entlassen worden sind. Dieses Endlager für NORM-Abfälle fällt in den Geltungsbereich des AtG, StrSchG und der StrlSchV. Gleichwohl sind bestimmte konventionelle Abfalleigenschaften und Deponieanforderungen zu erfüllen, um das Endlager im Hinblick auf nichtradiologische Aspekte (Geotechnik, Gewässerschutz etc.) sicher zu betreiben.

7 Verwertungsplan und Anschlussfähigkeit

Die GRS hat mit dem durchgeführten Vorhaben erneut nachgewiesen, dass sie in der Lage ist, den durch den Bund formulierten Bedarf an Sachverstand im Strahlenschutz, in der geochemischen Analytik und der Betrachtung von Prozessen im geologischen Untergrund auch im nicht-nuklearen Bereich in weiten Bereichen abdecken kann.

Die vielfachen Kompetenzen der GRS wurden sinnfällig zur Lösung von technisch-wirtschaftlichen Problemen außerhalb des nuklearen Sektors angewendet und erneut erweitert. Der Aufbau weiterer Kompetenz und eine Akzeptanz der GRS als Partner oder auch Dienstleister bei der Untersuchung verschiedenster Fragestellungen sichert dem Unternehmen eine Ausweitung des Geschäftsfeldes. Damit ist eine weitere Verankerung der GRS als Sachverständigenorganisation im Bereich der Bewertung neuer Formen der Energieerzeugung und eine Ausweitung der Geschäftstätigkeit der GRS verbunden.

Die Arbeiten des beschriebenen Vorhabens beinhalten eine wissenschaftlich/wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine notwendige nächste Phase, in der die gewonnenen Erfahrungen nutzbringend angewendet und weiterentwickelt werden.

Kurz- und mittelfristig werden nachfolgenden weiterführenden Arbeiten angeregt:

- Die Arbeiten des Vorhabens SUBITO mit Untersuchungen der Performance von Inhibitoren sollten fortgesetzt durch die Begleitung des Anlagenbetriebes des Geothermiekraftwerkes Insheim unterstützt werden. Das Geothermiekraftwerk Insheim als wirtschaftliche Einrichtung der Stromerzeugung wird mit hoher Verfügbarkeit erfolgreich betrieben und gestattet die Aufzeichnung zusammenhängender Datenreihen. Wie im Vorhaben ANEMONA gezeigt, erfordert ein Monitoring der Scale-Ablagerungsprozesse (Dosisleistungsmonitoring) lediglich ein Minimum an technischen Arbeiten in der Anlage, sodass der Betrieb ungestört bleibt. Die konzipierten Messstationen sollten unverzüglich durch die GRS wieder in der Anlage installiert und betrieben werden. Durch die Fernwartung der Messstationen wird der Personaleinsatz überschaubar bleiben. Auch Betriebskosten und Verbrauchsmittel halten sich im Rahmen. Der Informationszugewinn ist, wie in einer ersten 3,5-montägigen Messphase gezeigt, beträchtlich.
- Die GRS hat zusammen mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Institut für Kern- und Energietechnik – Arbeitsgruppe Energie und Verfahrenstechnik (EVT), der EnBW Energie Baden-Württemberg AG - Forschung und Entwicklung

und dem Helmholtz Zentrum Dresden (HZDR) – Computational Fluid Dynamics eine gemeinsame Vorhabensbeschreibung TheReSiA (Thermalwasser- Reinigung und sichere Ausschleusung; Einsatz von Zyklonenfilter im Geothermiestandort Bruchsal) erarbeitet. Mit diesem Vorhaben sieht die GRS vor, wesentliche Erkenntnisse des Vorhabens ANEMONA weiter zu entwickeln. Bereits vorhandene Messtechnik wird in hohem Umfang im Vorhaben eingesetzt werden. Insbesondere sollen strömungsmechanische Aspekte der Ablagerung in der Filtrationseinrichtung kontinuierlich an verschiedenen Messpunkten dokumentiert werden. Durch die Konzeptionierung des Radonmesssystems sieht sich die GRS zudem in die Lage versetzt, aus der Filtereinrichtung abgeleiteten Radon-Aktivitäten kontinuierlich messtechnisch erfassen und zu bilanzieren.

- Die Beseitigung von Rückständen mit erhöhten Gehalten natürlicher Radionuklide bedarf entsprechender Immobilisierungen zur Erfüllung von Annahmekriterien bei Deponierung. Ziel einer fortgesetzten Beschäftigung der GRS mit der Thematik soll es sein, Immobilisierungsstrategien zu erfassen und geeignete Rezepturen zu entwickeln und die Konformität der Immobilisate mit Annahmekriterien nachzuweisen.
- Die GRS bietet an, aktiv eine intensive Auseinandersetzung mit der Problematik des Pb-Scaling zu leiten. Dabei sind Modellvorstellungen zur Mobilisierung von Blei im Reservoir und zum Aufbau sulfidischer Scale oder gediegener Metalle in oberirdischen Anlagenteilen zu entwickeln, die auch die Zusammenhänge zwischen der Genese und dem Auftreten erhöhter Gehalte natürlicher Radionuklide sowie die Eigenschaften der natürlichen Zerfallsreihen und derer Zerfallsglieder abbilden. Die Arbeiten sollen geeignet sein, Vermeidungsstrategien zu optimieren, aber auch das Verständnis für die elektrochemische Deposition weiterentwickeln.

Abbildungsverzeichnis

Abbildungen ohne Quelleangaben stammen von der GRS gGmbH

Abb. 6.1	Druckreaktor auf speziellem Laborwagen mit abgenommenem Deckel und eingebauten Elektroden	19
Abb. 6.2	Schematische Skizze einer Standard-Hochdruck-Hochtemperatur ZrO_2 -pH-Elektrode der Firma Corr Instruments (Nach Corr Instruments, veränd. GRS)	21
Abb. 6.3	Schematischer Aufbau der Corr Instruments Referenzelektrode (Nach Corr Instruments, veränd. GRS)	22
Abb. 6.4	Verkabelung der Hochdruck-Hochtemperatur-Elektroden /nach COR 2018/ (Nach Corr Instruments, veränd. GRS)	23
Abb. 6.5	UV-Sonde der Firma Hellma mit Lichtquelle und Spektrometer	24
Abb. 6.6	Messungen zur Ermittlung des Zusammenhanges Salzfracht, pH und Temperatur mit einer Glaselektrode für den Temperaturbereich 20 - 90 °C	26
Abb. 6.7	Kalibrierung der pH-Elektrode mit handelsüblichen Alfa Aeser pH-Puffern	27
Abb. 6.8	Temperaturabhängige Potentialspannungen der ZrO_2 -Elektrode	27
Abb. 6.9	Druckabhängigkeit der potentiometrischen Messungen des Alfa Aesar Puffer pH4	28
Abb. 6.10	Für den Temperaturbereich 20 °C - 90 °C mit der Glaselektrode gemessene Potentialspannungen salinärer Lösungen verschiedener Konzentrationen bei einer c_{H^+} -Konzentration von 10^{-4} M	29
Abb. 6.11	Für den Temperaturbereich 95 °C - 200 °C im Druckreaktor gemessene Potentialspannungen salinärer Lösungen verschiedener Konzentrationen bei einer c_{H^+} -Konzentration von 10^{-3} M	30
Abb. 6.12	Empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen delta pH und Temperatur für salinare Lösungen im Temperaturbereich 95 °C - 130 °C	31
Abb. 6.13	Mit Korrekturfunktion berechnete Werte für ΔpH bei $T < 95$ °C (Glaselektrode)	35
Abb. 6.14	Mit Korrekturfunktion berechnete Werte für ΔpH bei $T > 95$ °C (Druckreaktor)	35

Abb. 6.15	Vorversuche zur Bestimmung des optimalen Konzentrationsbereiches der H ⁺ -Indikatoren	37
Abb. 6.16	Mit dem Shimadzu-UV Spektrophotometer empirisch bestimmte pKs Werte für BPB in Abhängigkeit zur Temperatur bis 90 °C	41
Abb. 6.17	Empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen den berechneten pKs-Werten von BPB und der Salzkonzentration bis 90 °C.....	42
Abb. 6.18	Mit dem Druckreaktor empirisch bestimmte pKs Werte für BPB in 3 M NaCl-Lösung in Abhängigkeit zur Temperatur.....	42
Abb. 6.19	EnBW-Kühlersystem (links) und Einbau der Elektroden in den Druckreaktor vor Ort (rechts)	44
Abb. 6.20	Equipment für potentiometrische und spektrophotometrische Messungen der Azidität vor Ort in der Geothermieanlage Insheim	44
Abb. 6.21	Referenzspektrum korrigierte UV-Messungen der Vor-Ort Messung in der Geothermieanlage Insheim am 28.11.2017.....	47
Abb. 6.22	Geologie Bruchsal (A) und hydrothermales System Bruchsal zur Energiegewinnung aus Erdwärme (Geothermieanlage) (B) nach /MER 12/ und /EGG 13/	55
Abb. 6.23	Uneingeschränkte Modellrechnung - Phasenstabilitäten und pH-Wert bei der isothermen Dekompression (rechts) und isobaren Abkühlung (links) einer hypothetischen Formationslösung am Standort Bruchsal	74
Abb. 6.24	Eingeschränkte Modellrechnung - Phasenstabilitäten und pH-Wert bei der isothermen Dekompression (rechts) und isobaren Abkühlung (links) einer hypothetischen Formationslösung am Standort Bruchsal. „EA-Sulfat“ = Erdalkalisulfat (feste Lösung aus Barit und Celestit)	75
Abb. 6.25	Schrankansicht Messstation Konto 1 (Radon im Thermalwassergas).....	81
Abb. 6.26	Schematische Übersicht des Messgaskreislaufes.....	82
Abb. 6.27	Grundstruktur der Data Acquisition and Control Module, DACM-Einheit	84
Abb. 6.28	Funktionsgruppen der DACM-Einheit.....	85
Abb. 6.29	Beispiele der Komponentenkonfiguration (Links: PT100 Rohroberflächenthermometer, Rechts: Alphaspektrometer der Radon-Messkammer)	87
Abb. 6.30	Graphische Ansicht der im Betrieb verwendeten Zyklusfolge (60 min puls A+L)	89

Abb. 6.31	Schematischer Messaufbau einer Ionisationskammer	93
Abb. 6.32	Signalverarbeitung eines energiedispersiven Spektrometers	94
Abb. 6.33	Systemschema des alphaspektrometrischen Radonnachweises (rot: Eingangsfiler).....	95
Abb. 6.34	Detailschema des empfindlichen Volumens der Messkammer mit Halbleiterdetektor.....	96
Abb. 6.35	Schematische Darstellung Regions of interest (ROI) des Alphaspektrometers	99
Abb. 6.36	Ausschnitte der U-238 (links) bzw. Th-232-Zerfallsreihe mit Rn-222 und Rn-220 und ihren Zerfallsprodukten.....	100
Abb. 6.37	Einstellen eines radioaktiven Gleichgewichtes in einer Messkammer und zugehörige Alphaspektren einzelner Messpunkte	101
Abb. 6.38	Alpha-Impulssummenspektrum einer Messung mit Detektorkontamination und gleichzeitigem, anhaltendem Vorhandensein von Rn-220	102
Abb. 6.39	Aufbau und Zerfall von Rn-222-Folgeprodukten	104
Abb. 6.40	Aufbau von Rn-220 Folgeprodukten	105
Abb. 6.41	Bauformen der verwendeten Lucas-Zellen. Rechts die zum Einsatz gebrachte modifizierte Version mit transparenter (oben) und ausgekleideter Frontscheibe (unten).....	112
Abb. 6.42	Bauweise der neuen Lucas-Zelle	113
Abb. 6.43	Dichtigkeit „Neue Lucas-Zelle“	114
Abb. 6.44	Gaskreislauf und Anordnung interner Sensoren im Alphaspektroskopie-Modul (eine Radon-Kammer dargestellt) (SARAD GmbH).....	115
Abb. 6.45	Frontansicht des Alphaspektroskopie-Moduls	115
Abb. 6.46	Implementierung einer Feuchtekorrektur (oben: Response vor Korrektur. Unten: Response nach Implementierung der Korrektur).....	116
Abb. 6.47	Lösungsansatz für die drucklose Exponierung von Transfer-Membranen und Rückführung des Thermalwassers	121
Abb. 6.48	Gasbrücke vor Installation der Entnahmevorrichtung (Bild EnBW).....	123

Abb. 6.49	Lage der Probenahmestellen im Bereich der Gasbrücke (nach /MÖL 11/)	124
Abb. 6.50	Sammeldom mit Erstabsperrung	124
Abb. 6.51	Druckregelbaugruppe	125
Abb. 6.52	Ansicht der Gasbrücke nach Installation mit Radon-Messstation	125
Abb. 6.53	Konzeptplanung einer Gegendruckbeaufschlagung der Transfermembran	126
Abb. 6.54	Details des Gegendrucksystems (Best-Fluidsysteme nach Vorgaben GRS)	127
Abb. 6.55	Rohrwendel der Eingangs-Kondensationsfalle (links: Schema, rechts: Realisierung)	129
Abb. 6.56	Aufbau des Kalibriermesstandes	133
Abb. 6.57	Edelstahlfass mit exponierten Radonmonitoren, CO ₂ -Mesgeräten und Rn- Exhalationsquelle. Nicht sichtbar: Ventilator	135
Abb. 6.58	CO ₂ Einfluss auf die Radon-Messung mit einem RTM2200	135
Abb. 6.59	Messung bei 100%iger CO ₂ -Atmosphäre	136
Abb. 6.60	Apparativer Aufbau für die Messung von Radon in Wasser mit Verwendung des Verteilungskoeffizienten (links Fall A, rechts Fall B) (SARAD GmbH, veränd. GRS)	139
Abb. 6.61	Transfer von Radon aus einer Gaswaschflasche in eine Lucas-Zelle (Fall C)	139
Abb. 6.62	Austreiben von Radon aus einer Gaswaschflasche mittels evakuierter Lucas-Zelle und Radon-freiem Trägergasstrom aus Gassack	140
Abb. 6.63	Druckfestes Probennahmegefäß mit Schnellkupplungen	140
Abb. 6.64	Skizze des Modells von Nelson: das Wasser strömt radial mit einer Geschwindigkeit Q durch einen dünnen Spalt der Stärke h (Fraktur) in das Bohrloch /NEL 83/	143
Abb. 6.65	Ergebnisse der rechnerischen Abschätzung des ungestützten Anteils von Rn-222 im Fluid	145
Abb. 6.66	Die möglichen Fälle beim Radium-Zerfall /IAEA 13/	148

Abb. 6.67	Bohrkleinproben vom Geothermiekraftwerk in Bruchsal und ihre geologische Herkunft	149
Abb. 6.68	Radondicht verschlossene Emanationskammer	151
Abb. 6.69	Die prozentuale Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen Ra-226 und Rn-222 in einem geschlossenen System	152
Abb. 6.70	Ergebnisse der Bestimmung des Emanationskoeffizienten	156
Abb. 6.71	Die Ergebnisse der Emanationsbestimmungen im Vergleich zu /BMU 03/	156
Abb. 6.72	Erzeugung eines Luftstroms mit definierter Radon-Aktivitätskonzentration (1) Radon-Quelle, (2) Volumenstromsteuerung, (3) Radon-Monitor, (4) resultierende Radon-Aktivitätskonzentration des Luftstroms	159
Abb. 6.73	Die thermostatierte Gleichgewichtseinstellung zwischen Gasphase und wässriger salinärer Phase im Luftstrom mit einer definierten Radon-Aktivitätskonzentration	160
Abb. 6.74	Verteilungsgleichgewichts von Radon zwischen Luft und wässrigen salinaren Lösungen in Abhängigkeit von der Salinität	161
Abb. 6.75	Verteilungsgleichgewichts von Radon zwischen Luft und wässrigen salinaren Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur	161
Abb. 6.76	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten: links die Messergebnisse der im Vorhaben bestimmten Radon-Verteilungskoeffizienten, rechts die Ergebnisse von Schubert et al. /SCH 12a/	162
Abb. 6.77	Montage der Messstation auf dem Trägergestell und Anschluss der Anlage an die Gasbrücke	163
Abb. 6.78	Messreihe des Gesamtsystems mit Förderung des Messgases innerhalb der ersten 10 min des Integrationszyklus (gepulster Betrieb)	165
Abb. 6.79	Kalibrierfaktoren des Gesamtsystems (gepulster Volumenstrom)	165
Abb. 6.80	Messreihe des Gesamtsystems bei kontinuierlicher Förderung des Messgases	166
Abb. 6.81	Innenansicht alpha-spektroskopisches System (4 x 60 ml HV-Kammern mit 4 x 200mm ² Ionen-implantierten Siliziumdetektoren)	167
Abb. 6.82	Vorrichtung zur Beprobung der Thermalwassergasphase	173

Abb. 6.83	Versuchsanordnung von CEA-Saclay zur Visualisierung von Gamma-Strahlungsfeldern (1980) /MAH 11/	175
Abb. 6.84	Die erste industriell einsetzbare Gamma-Kamera „Cartogam“ (1995) /MAH 11/	175
Abb. 6.85	Schnitt durch die Gamma-Kamera „Cartogam“ /MAH 11/	176
Abb. 6.86	Das „Maske – Anti-Maske“ Prinzip einer „Coded Mask“-Blende der GAMPIX Kamera von Canberra: Maske = Signal + Hintergrund, Anti-Maske (90°) = Hintergrund /MAH 11/, /CAR 11/.....	176
Abb. 6.87	Die Winkelauflösung zweier Punktquellen ohne (links) und mit (rechts) „Maske-Anti-Maske“-Prozedur derselben Gamma-Kamera /MAH 11/	177
Abb. 6.88	Links die Gamma-Kamera GAMPIX (entwickelt durch CEA), rechts die Industrievariante iPIX (Canberra) /CAR 11/, /AMG 14/.....	179
Abb. 6.89	Der Timepix-Chip und eine Skizze des Funktionsprinzips des CMOS-Bausteins /AMG 14/, /CAR 11/.....	180
Abb. 6.90	Die Detektoreffizienz der iPIX Gamma-Kamera (blaue Linie) /LAN 15/	182
Abb. 6.91	Auswahl der Masken entsprechend Untergrunddosisleistung sowie der emittierten γ -Energie der zu messenden Nuklide /LAN 15/	182
Abb. 6.92	Abhängigkeit der Detektoreffizienz von der γ -Energie und der verwendeten Maske /AMG 14/.....	184
Abb. 6.93	Gamma-Ray Imaging Spektrometer „Polaris-H“ der US-Firma H3D; (links: Modell 2016, rechts: Modell 2017) /H3D 16/	185
Abb. 6.94	Die „Apollo“ Gamma-Kamera der US-Firma H3D /H3D 16/.....	186
Abb. 6.95	Gammaspektrum von Uranerz gemessen mit einem Germanium-Halbleiterdetektor. Die Peaks zeigen die Anwesenheit der langlebigen Nuklide ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi aus der Uran-Radium-Reihe /WIK 10/.....	195
Abb. 6.96	iPIX: Fass Rückstände, Fass um 180° gedreht mit hoher ODL zur Kamera (rechts das überlagerte Gamma-Bild) - der rote Rahmen zeigt das Gamma-Sichtfeld.....	200
Abb. 6.97	Cartogam: Fass Rückstände (Objekt 13), Fass mit hoher ODL zur Kamera (rechts das überlagerte Gamma-Bild).....	202

Abb. 6.98	Gamma-Spektrum vom „Fass Rückstände (Objekt 13)“ (Nuc-Scout, Fass mit Abstand).....	203
Abb. 6.99	Polaris-H (l)/Apollo (r): Die überlagerten Gamma-Bilder vom Fass Rückstände (Objekt 13).....	204
Abb. 6.100	Das dem Gammabild (Abb. 6.99) zugeordnete Gamma-Spektrum der Polaris-H Kamera	205
Abb. 6.101	Das dem Gammabild (Abb. 6.99) zugeordnete Gamma-Spektrum der Apollo Kamera	205
Abb. 6.102	Nuklidspezifische Gamma-Visualisierung (Apollo von H3D)	206
Abb. 6.103	Vergleich der reinen Gamma-Bilder	208
Abb. 6.104	Gamma-Bild der Kameras mit zunächst nicht erklärbaren Artefakten	208
Abb. 6.105	Zunächst nicht als NORM-Quelle erkanntes Bauteil in der High-Resolution Visualisierungsansicht.....	209
Abb. 6.106	Übersicht geophysikalischer Messverfahren für die Bohrlochmessung /ZSC 05/	215
Abb. 6.107	Schematische Darstellung des Photoeffekt.....	217
Abb. 6.108	Schematische Darstellung des Comptoneffekt.....	218
Abb. 6.109	Ideales Spektrum.....	218
Abb. 6.110	Schematische Darstellung der Paarbildung	219
Abb. 6.111	Spektrum von ^{77}As mit Szintillationsdetektor (NaJ-Kristall, links) und Halbleiterdetektor (High Purity Germanium (HPGe), rechts) /GRS 12/...	220
Abb. 6.112	Typische Anordnung eines NaJ-Kristalls in einem Szintillationsdetektor /CHE 12/.....	221
Abb. 6.113	Prinzipielle Darstellung der elektronischen Komponenten eines Strahlungsdetektors /CHE 12/.....	221
Abb. 6.114	Schematische Darstellung eines Photomultiplier /CHE 12/	224
Abb. 6.115	Typische Effizienzkurve eines NaJ-Detektors /MÜL 12/.....	227
Abb. 6.116	Berechnung der Energieauflösung eines NaJ(Tl) Detektors für ^{137}Cs 662-keV γ -Strahlung /CHE 12/	228
Abb. 6.117	links: Aufnahme sämtlicher Impulse ohne Differenzierung der Photonenenergie; rechts: Aufnahme eines Energiespektrums inklusive selektiver Messung typischer ROIs /MWE 13/.....	230

Abb. 6.118	Typisches Bohrlochprofil mit entsprechender API Einheit /RID 02/	233
Abb. 6.119	Kalibrierung der Messsonde nach American Petroleum Institut und Messmethodik einer Bohrloch GR-Sonde /SEB 14/	235
Abb. 6.120	Spektrum einer In-Situ-Messung mit nachträglicher Identifizierung einiger Radionuklide /HLN 17/	238
Abb. 6.121	Peakauswertung in einer ROI	239
Abb. 6.122	Messkopf einer geöffneten Bohrlochsonde (Unirad) /KRU 11/	243
Abb. 6.123	Grundsätzliches Messaufbau der Geophysik /ZSC 05/	245
Abb. 6.124	Korrekturfunktion in Abhängigkeit der Fluidichte /SCH 09/	248
Abb. 6.125	Gamma-Ray-Logs Soultz GPK 1, GPK 3: Reinjection /SCH 13/	249
Abb. 6.126	Illustration des Abstandsgesetzes. Der Teilchenfluss verteilt sich im Fall r_2 auf eine größere Fläche A_2 (aus /CHE 12/)	258
Abb. 6.127	Beispiele von Messgeometrien mit versch. Geometriefaktoren (aus: /CHE 12/).....	259
Abb. 6.128	Dominierende Wechselwirkungen der ionisierenden Strahlung mit dem Detektormaterial in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z (aus /CHE 12/).....	261
Abb. 6.129	NaJ-Gammaspektrum einer Ba(Ra)SO ₄ -ScaleProbe.....	268
Abb. 6.130	Überlagertes Linienspektrum U-238 / Th-232 (bis 1000 keV).....	269
Abb. 6.131	Überlagertes Linienspektrum U-238/Th-232 (bis 3.000 keV).....	269
Abb. 6.132	Aufbau der Master-Messstation (Konto 2).....	273
Abb. 6.133	Innenansicht der Slave-Station	273
Abb. 6.134	Kommunikation der Master / Slave-Stationen mit angeschlossenen Detektorsonden (Konto 2 Bruchsal)	274
Abb. 6.135	Charakteristische Bereiche des Zählrohrbetriebes (aus: DooFi 17:53, 23 December 2007 (UTC) - Eigenes Werk, Gemeinfrei, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3268259)	275
Abb. 6.136	Niedrigdosisleistungssonde LB6360-H10 (Fa. Berthold).....	277
Abb. 6.137	Effizienzkurve eines NaJ-Detektors, normiert auf 662 keV.....	280
Abb. 6.138	CsJ-Detektor ohne Kapselung (links: Mit Signalverstärker, rechts: verschiedene Kristallgrößen) (SARAD GmbH, FirstSensors).....	283

Abb. 6.139 Einfluss der Umgebungstemperatur auf die spektroskopische Auflösung des CsJ-Detektors	284
Abb. 6.140 Driftverhalten des CsJ-Detektors bei Temperaturänderungen.....	285
Abb. 6.141 Einfluss der BIAS-Spannung auf die spektroskopische Auflösung des CsJ-Detektors.....	286
Abb. 6.142 Einfluss der BIAS-Spannung auf die Peakposition.....	286
Abb. 6.143 Effizienzkurve des CsJ-Detektors, normiert auf 662 keV.....	287
Abb. 6.144 CdZnTe-Detektor ohne Kapselung	289
Abb. 6.145 Einfluss der Umgebungstemperatur auf die spektroskopische Auflösung des CdZnTe-Detektors	289
Abb. 6.146 Driftverhalten des CdZnTe-Detektors bei Temperaturänderungen	290
Abb. 6.147 Ra-226 /Cs-137 Spektrum eines LaBr3-Detektors	292
Abb. 6.148 Effizienzkurve des LaBr3- Detektors, normiert auf 662 keV	292
Abb. 6.149 Exemplarische Darstellung einer Messanordnung zur kontinuierlichen Bestimmung der Radium-Aktivitätskonzentration im Thermalwasser (nach www.mirion.com)	295
Abb. 6.150 Positionierung der Detektoren Master Konto 2.....	296
Abb. 6.151 Positionierung des Detektors Slave Konto 2	296
Abb. 6.152 Instrumentierung Konto 3 Reinjektionsleitung	297
Abb. 6.153 Positionierung des CdZnTe-Detektors Konto 3 am Filter der Reinjektionsleitung.....	297
Abb. 6.154 Bereich der ODL-Installation an der Reinjektionsleitung im Geothermiekraftwerk Insheim. Eingekreist ist die Position der Detektoren.....	298
Abb. 6.155 Messsysteme Konto 2 und Konto 3 in Insheim	299
Abb. 6.156 Innenansicht Messschrank Konto 3 mit 4G/LTE Router.....	299
Abb. 6.157 Einbaulage und Positionierung der Detektoren an der Reinjektionsleitung der Anlage Insheim. In den dunkelgrauen Rohren: NaJ-Detektoren	300
Abb. 6.158 Rohrtemperatur Verdampfer I als Indikator (> 40 °C) für den Anlagenbetrieb (Messreihe GRS)	302

Abb. 6.159	Vergleich zweier 60-min Spektren des NaJ-Detektorsystems, ohne Abschirmung.....	303
Abb. 6.160	Gammaspektrum bei Thermalwasserförderung, korrigiert um den natürlichen Background	304
Abb. 6.161	NaJ-Summenspektren in den jeweiligen Stillstandsphasen	306
Abb. 6.162	Abklingkurve Abfahrvorgang 26.11.2017	308
Abb. 6.163	Abklingkurve Abfahrvorgang 31.12.2016	308
Abb. 6.164	Abklingkurve Abfahrvorgang 08.04.2017	309
Abb. 6.165	Abklingkurve Abfahrvorgang 22.05.2017	309
Abb. 6.166	Hochdruckwasserstrahlverfahren /ZAM 14/	322
Abb. 6.167	Trockenstrahlverfahren im Einsatz /OCC 14/	323
Abb. 6.168	Dekontaminationswerkzeug mit Kantengeometrie /BÖS 11/	325
Abb. 6.169	Prinzipskizze des Abtragverfahrens mittels Vibration (links) und der Werkzeugträger (rechts) /BÖS 11/	328
Abb. D.1	UV-Spektren Bromkresol grün bei unterschiedlicher Konzentration	389
Abb. D.2	UV-Spektren Bromkresol violett bei unterschiedlicher Konzentration	389
Abb. D.3	UV-Spektren Bromphenolblau bei unterschiedlicher Konzentration	390
Abb. D.4	UV-Spektren Phenolrot bei unterschiedlicher Konzentration	390
Abb. D.5	UV-Spektren Bromkresol grün bei pH4 und pH7 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt	391
Abb. D.6	UV-Spektren Bromkresol violett bei pH4 und pH7 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt	391
Abb. D.7	UV-Spektren Bromphenolblau bei pH4 und pH7 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt	392
Abb. D.8	UV-Spektren Methylrot bei pH6 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt.....	392
Abb. D.9	UV-Spektren Phenolrot bei pH4 und pH7 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt.....	392
Abb. D.10	UV-Spektren Bromphenolblau bei pH2 für verschiedene Temperaturen.....	394

Abb. D.11	UV-Spektren Bromphenolblau bei pH10 für verschiedene Temperaturen	394
Abb. E.1	Mit dem Shimadzu-Spektrophotometer gemessene Extinktionen von Bromphenolblau (BPB) für unterschiedliche Temperaturen und Salzkonzentrationen	398
Abb. E.2	Mit der UV-Sonde gemessene Extinktionen von Bromphenolblau (BPB) für 3M NaCl-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen	399

Tabellenverzeichnis

Tab. 6.1	Technische Angaben zum Hochdruck-Hochtemperaturreaktor	19
Tab. 6.2	Technische Angaben zur pH-Elektrode der Firma Corr Instruments	21
Tab. 6.3	Technische Angaben zur Referenz-Elektrode der Firma Corr Instruments.....	22
Tab. 6.4	Technische Angaben zur Redox-Elektrode der Firma Corr Instruments.....	23
Tab. 6.5	Technische Angaben zur UV-Sonde der Firma Hellma Analytics	24
Tab. 6.6	Auswahl der in Vorversuchen getesteten H ⁺ -Farbindikatoren.....	37
Tab. 6.7	Messdaten der vor Ort, in der Geothermieanlage Insheim, durchgeführten potentiometrischen Messungen am 28.11.2017	45
Tab. 6.8	Gemessene Potentialspannungen, pH-Werte und salzkorrigierte pH-Werte (p _c H) des Insheimer Geothermalwassers vom 28.11.2017	46
Tab. 6.9	Analysierte physikalische Parameter des Insheimer Thermalwassers vom 28.11.2017 (GRS gGmbH).....	48
Tab. 6.10	Chemische Analyten des Insheimer Thermalwassers vom 28.11.2017 (Labor: GRS gGmbH)	49
Tab. 6.11	Analyten und Messmethoden der Thermalwasser-Vergleichsmessung Bruchsal vom Januar 2017	52
Tab. 6.12	Charakterisierung des geochemischen Systems Bruchsal.....	57
Tab. 6.13	Wasseranalysen vom Standort Bruchsal /RET 13, Tabellen 13 und 14/.	69
Tab. 6.14	Mittels XRD identifizierte Mineralphasen im Bruchsal Reservoir /EGG 13, Tabelle 1/, zitiert nach /ALT 89/	70
Tab. 6.15	Mittels REM identifizierte Feststoffe aus 0.45 mm filtrierten Lösungen vom Standort Bruchsal /RET 13/.....	71
Tab. 6.16	Alpha und Gamma-Linien der Radionuklide der U-238 -Zerfallsreihe.....	97
Tab. 6.17	Alpha und Gamma-Linien der Radionuklide derTh-232-Zerfallsreihe	98
Tab. 6.18	Kurzbeschreibung der bewerteten Messsysteme.....	109
Tab. 6.19	Unsicherheiten der Bestimmung von 10 kBq/m ³ mit verschiedenen Integrationsintervallen.....	118

Tab. 6.20	Erreichbare Nachweisgrenzen der beiden Messprinzipien	118
Tab. 6.21	Technologien der Membrangeometrie und deren Alternativen	122
Tab. 6.22	Laborprüfstand mit Baugruppen.....	132
Tab. 6.23	Verwendete Radonmonitore	135
Tab. 6.24	Beschreibung der Bohrkleinproben GB 2 Bruchsal /EGG 12/	150
Tab. 6.25	Berechneter Minimalabstand für die Auflösung zweier Hot Spots (iPIX Gamma-Kamera)	183
Tab. 6.26	Tabellarischer Vergleich verschiedener Kenngrößen zu kommerziell verfügbaren Gamma-Kamera-Systemen	187
Tab. 6.27	Radionuklidgehalt von Fluiden in Geothermieranlagen /EGG 13/.....	191
Tab. 6.28	Radiologische Eigenschaften von Scale in der Geothermieranlage Soulz-sous-Forêts /SCH 12b/	192
Tab. 6.29	Dosisleistungsmessungen an Anlagenteilen der Geothermieranlage in Soulz-sous-Forêts (geschlossene Anlage); Bohrungen GPK-2 (Produktion) und GPK-3/GPK-1 (Reinjektion) /GEN 10/.....	193
Tab. 6.30	Die wichtigsten radiologischen Parameter des erwarteten Nuklidvektors in einer geothermischen Anlage (natürliche Radionuklide).....	194
Tab. 6.31	iPIX: Messparameter am Fass (Objekt 13)	200
Tab. 6.32	Kontrollmessung der Kontaktdosis am Fass mit dem „Thermo Scientific RadEye B20“	201
Tab. 6.33	Cartogam: Messparameter am Fass (Objekt 13)	201
Tab. 6.34	Kontrollmessung der Kontaktdosis am Fass mit dem „Thermo Scientific RadEye B20“	202
Tab. 6.35	Polaris-H / Apollo: Messparameter am Fass Rückstände	203
Tab. 6.36	Zusammenfassender Vergleich der getesteten Gamma-Kameras	213
Tab. 6.37	Zusammenstellung verschiedener Detektortypen /KOL 09/	220
Tab. 6.38	Zerfallseigenschaften von Uran, Thorium und Kalium /BEL 59/	233
Tab. 6.39	Zusammensetzung verschiedener Gesteine /SIE 96/ im Vergleich zu dem API-Kalibrierungsstandard in Houston	236

Tab. 6.40	Spektrale Zusammensetzung der emittierten Gamma Strahlung der Uran- und Thorium Zerfallsreihe sowie von Kalium /BEL 59/	240
Tab. 6.41	Bekannte Hersteller von Gamma-Ray Sonden	243
Tab. 6.42	Typische Nuklidvektoren der Rückstandsgruppen B1 und B2	266
Tab. 6.43	Eigenschaften der untersuchten Detektoren	293
Tab. 6.44	Betrachtungszeitraumes der Dosisleistung	305
Tab. 6.45	Aktivitätskonzentration ausgewählter Radionuklide im Thermalwasser Bruchsal (aus: /EGG 13/)	312
Tab. 6.46	Übersicht zu Dienstleister für Dekontaminationsmaßnahmen	332
Tab. A.1	Kalibrierung der ZrO ₂ -Elektrode mit Alfa-Aesar-Puffer pH4 für den Temperaturbereich 95 °C - 200 °C	381
Tab. A.2	Kalibrierung der ZrO ₂ -Elektrode mit Alfa-Aesar-Puffer pH7 für den Temperaturbereich 95 °C - 200 °C	381
Tab. A.3	Potentiometrischen Messungen des Alfa-Aesar-Puffer pH4 unter Druckbelastung	382
Tab. B.1	Potentiometrische Messungen U [mV] mit der Glaselektrode für den Temperaturbereich 20 °C - 90 °C bei variierenden Salzkonzentrationen der Lösung	383
Tab. C.1	Tatsächlicher pH, gemessener pH _{beo} , sowie die salz- und temperaturabhängige Differenz für Messungen mit 1M NaCl-Lösung	385
Tab. C.2	Tatsächlicher pH, gemessener pH _{beo} , sowie die salz- und temperaturabhängige Differenz für Messungen mit 2M NaCl-Lösung	385
Tab. C.3	Tatsächlicher pH, gemessener pH _{beo} , sowie die salz- und temperaturabhängige Differenz für Messungen mit 3M NaCl-Lösung	386
Tab. C.4	Tatsächlicher pH, gemessener pH _{beo} , sowie die salz- und temperaturabhängige Differenz für Messungen mit 1,5M NaCl/0,2M CaCl ₂ -Lösung	386
Tab. C.5	Extrapolierte Δ-pH-Werte für unterschiedliche Salzkonzentrationen und Temperaturen bis 200 °C unter Verwendung der experimentellen Datensätze bis 130 °C	386
Tab. C.6	Mittels Transformationsfunktion berechnete Δ-pH-Werte für unterschiedliche Salzkonzentrationen im Vergleich zu empirisch ermittelten Daten	387

Tab. E.1	Mit dem Shimadzu-Spektrophotometer empirisch ermittelte pKs-Werte für Bromphenolblau (BPB) für variierende Salzkonzentrationen und Temperaturen	399
Tab. E.2	Mit dem Druckreaktor empirisch ermittelte pKs-Werte für Bromphenolblau (BPB) für 3M NaCl-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen	399
Tab. F.1	Aktivität [Bq/kg] ausgesuchter natürlicher Radionuklide der Bruchsal Geothermieanlage, Reservoirzusammensetzung (Eggeling, Genter, Kölbl, & Münch, 2013). * Frühere Analysen haben gezeigt, dass weder ^{228}Th , ^{232}Th noch ^{238}U in nachweisbaren Aktivitäten vorlagen.....	401
Tab. F.2	Fluidzusammensetzung im Vorlauf/Reservoir inklusive Schwermetallbelastung (SM) der Bruchsal Geothermieanlage. SM Analysen wurden von der Hydroisotop GmbH durchgeführt. [1] (Mergner, Eggeling, Kölbl, & Münch, 2012), [2] (Mundhenk, 2013), [3] (Stober, 2014), [4] (Hydroisotop, 2011).....	402

Literaturverzeichnis

- /AMB 11/ Ambos, F., Gese, C., Bösing, T.: Decontamination of Pipes and Other Equipment from the Oil and Gas Industry (NORM) in the Desert Region. In: Waste Management Symposia (WMS): Proceedings of the 37th Annual Waste Management Conference, WM2011. 37th Annual Waste Management Conference, Phoenix Convention Center, 2011.
- /AMG 14/ Amgarou, K., Patoz, A., Rothan, D., d'Agostino, P., Mena, N.: iPIX: A New Generation Gamma Imager for rapid and accurate localization of radioactive hotspots, Symposium on International Safeguards, Linking Strategy, Implementation and People, 20-24 October 2014. Hrsg.: Canberra, 17 S., 20. Oktober 2014.
- /AMI 14a/ Aminy, A.: Modellerstellung für die Rohrdekontamination mittels hochfrequenter Schlagwirkung. Dissertation, 224 S., Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, Karlsruher Instituts für Technologie (KIT): Karlsruhe, 2014.
- /AMI 14b/ Aminy, A.: Modellerstellung für die Rohrdekontamination mittels hochfrequenter Schlagwirkung. Dissertation, 224 S., Karlsruher Institut für Technologie (KIT); Karlsruhe, 30. Juli 2014.
- /AMM 93/ Amman, M., Birkhäuser, P., Bläsi, H. R., Lavanchy, J.-M., Löw, S., Meier, B., Müller, W. H.: Untere Süßwassermolasse im Erdsondenfeld Burgdorf, Charakterisierung mittels Geologie, Petrophysik und Fluid Logging. Hrsg.: Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA), Technischer Bericht, NTB 92-03, 108 S.: Wettingen, Schweiz, Januar 1993.
- /ANT 13b/ ANTECH: Antech Series G3050 RadSearch: Radioactivity and Decommissioning Monitor, Technical Note, Gamma Camera. 8 S., 2013.

- /AVV 01/ Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung - AVV) (AVV) in der Fassung von 2017, zuletzt geändert 2001.
- /BAC 03/ Bach, W.: Entwicklung und Qualifizierung neuer Zerlege- und Dekontaminationstechniken für den Rückbau von Forschungsreaktoren unter dem Gesichtspunkt der Kostenminimierung, bmbf Abschlußbericht (02S7758). Hrsg.: Leibniz Universität Hannover, Insitut für Werkstoffkunde, 2003.
- /BAD 07/ Badr, A. M. B. M.: The study of scale formation in oil resevoir during water injection at high-barium and hig-salinity formation water. Masterthesis, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Teknologi Malaysia: Malaysia, 2007.
- /BAR 05/ Barillon, R., Özgümüs, A., Chambaudet, A.: Direct recoil radon emanation from crystalline phases. Influence of moisture content. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 69, Nr. 11, S. 2735–2744, DOI 10.1016/j.gca.2004.11.021, 2005.
- /BEL 59/ Belknap, W. B., Dewan, J. T., Kirkpatrick, C. V., Mott, W. E., Pearson, A. J., Rabson, W. R.: API Calibration Facility for Nuclear Logs. In: American Petroleum Institute (API) (Hrsg.): *Drilling and Production Practice*. New York, S. 289–317, 1959.
- /BEY 09/ Beyermann, M., Bünger, T., Gehrcke, K., Obrikat, D.: Strahlenexposition durch natürliche Radionuklide im Trinkwasser in der Bundesrepublik Deutschland, Fachbereich Strahlenschutz und Umwelt. Hrsg.: Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), BfS-SW-Berichte, BfS-SW-06/09, 139 S.: Salzgitte, Dezember 2009.
- /BMU 01/ Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (StrlSchV) in der Fassung vom 11. Dezember 2014 (BGBl. I S. 2010), zuletzt geändert 20. Juli 2001 (BGBl. I 2001 S. 2010).
- /BMU 03/ Bundesumweltministerium, H. Schulz, L. Funke, B. Knittel, A. Koschemann, S. Rothe, W. Vogel: Entwicklung einer Messmethodik zur Bestimmung der Radonquellstärke großer Flächen und Bewertung der Radondämmwirkung von Abdeckschichten, BMU – 2003-622. Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz, BMU-2003-622, 2003.

- /BGBL 15/ Anlagenband zum Bundesgesetzblatt in der Fassung von 2015 (Bundesgesetzblatt Teil II 2015 Nr. 13), zuletzt geändert Anlagenband zum Bundesgesetzblatt Teil II Nr. 13 1. Januar 2015.
- /BMU 12/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Förderbekanntmachung zum 6. Energieforschungsprogramm Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung, Vom 13. Dezember 2011. Bundesanzeiger, Nr. 9, 7 S., 17. Januar 2012.
- /BÖS 11/ Bösing, T., Ambos, F., Aminy, A., Gentes, S.: Dekontamination von Rohrleitungen mittels Vibration. In: KONTEC Gesellschaft für technische Kommunikation mbH: Tagungsband Kontec 2011. 10. Internationales Symposium „Konditionierung radioaktiver Betriebs- und Stilllegungsabfälle“, Internationales Congress Center Dresden, 06. - 08.04.2011, April 2011.
- /BUN 07/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (Hrsg.): Methodische Weiterentwicklung des Leitfadens zur radiologischen Untersuchung und Bewertung bergbaulicher Altlasten und Erweiterung des Anwendungsbereichs (Bericht I). Reihe Umweltpolitik, BMU-2007-697, 2007.
- /CAR 11/ Carrel, F., Gmar, M., Schoepff, V.: GAMPIX: a new generation of gamma camera, Characterization and Visualization Technologies in DD&R, 5h October 2011. Hrsg.: CEA, Canberra, 37 S., 5. Oktober 2011.
- /CEE 99/ Committee on Evaluation of EPA Guidelines for Exposure to Natural Occurring Radioactive Materials, National Research Council: Evaluation of Guidelines for Exposures to Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials. ISBN 0-309-58070-6, 1999.
- /CHE 12/ Cherry, S. R., Sorenson, J. A., Phelps, M. E.: Physics in nuclear medicine. 4. Aufl., 546 S., ISBN 978-1-4160-5198-5, Elsevier/Saunders: Philadelphia, 2012.
- /CRA 99/ Crabtree, M., Eslinger, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnson, A., King, G.: Fighting Scale-Removal and Prevention, Oilfield Review. Autumn, 1999.

- /DEG 11/ Degering, D., Köhler, M., Hielscher, M.: Vorkommen und Verhalten natürlicher Radionuklide im Aquifer, im Fluid und in den Ablagerungen der Geothermieanlage Neustadt-Glewe. Z. geol. Wiss., Bd. 39, 3/4, S. 275–290, 2011.
- /DRU 10/ Le Druillennec, T., Ielsch, G., Bour, O., Tarits, C., Tymen, G., Alcalde, G., Aquilina, L.: Hydrogeological and geochemical control of the variations of ²²²Rn concentrations in a hard rock aquifer, Insights into the possible role of fracture-matrix exchanges. Applied Geochemistry, Bd. 25, Nr. 3, S. 345–356, DOI 10.1016/j.apgeochem.2009.12.002, 2010.
- /EGG 12/ Eggeling, L.: Cuttinguntersuchungen der Bohrung Bruchsal 2, GWK Bruchsal. 32 S., 2012.
- /EGG 13/ Eggeling, L., Genter, A., Kölbl, T., Münch, W.: Impact of natural radionuclides on geothermal exploitation in the Upper Rhine Graben. Geothermics, Bd. 47, S. 80–88, DOI 10.1016/j.geothermics.2013.03.002, 2013.
- /FQE 16/ FQE Chemicals: FQE NORM-Clear. erreichbar unter <https://fqechemicals.com/contaminants/barium-sulfate-scale/>, abgerufen am 31. August 2018.
- /FQE 16a/ FQE Chemicals: NORM Decontamination, Naturally Occuring Radioactive Material. 2016.
- /H3D 16/ H3D: H3D Apollo Handheld Imaging Spectrometer Spec Sheet. 2 S., 2016.
- /GEL 03a/ Gellermann, R., Schulz, H., Küppers, C.: Abschlussbericht zum Vorhaben SR 2416 BfS (Bundesamtes für Strahlenschutz) : Mengenaufkommen an NORM- Rückständen für das deutsche Entsorgungskonzept. HGN - IAF - Öko-Institut, 225 S., 2003.
- /GEL 03b/ Gellermann, R., Schulz, H., Küppers, C.: Mengenaufkommen an NORM-Rückständen für das deutsche Entsorgungskonzept, Abschlussbericht (SR 2416). Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS): Bonn, 2003.

- /GEN 10/ Genter, A., Cuenot, N., Goerke, X., Sanjuan, B.: Programme de suivi scientifique et technique de la centrale géothermique de Soultz pendant l'exploitation, Rapport d'avancement Phase III : activité 2010. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME), GEIE EMC, RA05 001, 67 S., 2010.
- /GRS 12/ Eich, P.: Kernphysikalische Grundlagen, Wechselwirkung, Abschirmung und Detektion ionisierender Strahlung. Präsentation, G2.8 Grundlagen des Strahlenschutzes, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, 21. Mai 2012.
- /HAR 12/ Haridasan, P. P.: NORM in Oil and Gas Industry - Challenges and IAEA Guidance, Radiation Safety and Monitoring Section, Division of Radiation, Transport and Waste Safety. Präsentation, EAN-NORM Workshop, IAEA: Dresden, 7. Dezember 2012.
- /HEN 01/ Hendriks, P. H. G. M., Limburg, J., de Meijer, R. J.: Full-spectrum analysis of natural γ -ray spectra. Journal of Environmental Radioactivity, Bd. 53, Nr. 3, S. 365–380, DOI 10.1016/S0265-931X(00)00142-9, 2001.
- /HLN 17/ Hessisches Landesamt für Naturschutz (HLNUG): In-Situ-Messtechnik. erreichbar unter <http://www.hlnug.de/themen/strahlenschutz/arbeitsgebiete/ueberwachung-der-umweltradioaktivitaet-imis/oberflaechengebundene-aktivitaet/in-situ-messtechnik.html>, abgerufen am 4. Januar 2017.
- /IAEA 13/ International Atomic Energy Agency (IAEA): Measurement and Calculation of Radon Releases from NORM Residues. Technical reports series, Nr. 474, 103 S.: Vienna, Austria, 2013.
- /JON 97/ Jonkers, G., Hartog, F. A., Knaepen, W.A.I., Lance, P.F.J. (Hrsg.): Characterisation of NORM in the Oil and Gas Production (E&P) Industry. International Symposium on Radiological Problems with Natural Radioactivity in the Non-Nuclear Industry, Amsterdam, 08. - 10.09.1997, 22 S., 1997.
- /KÄM 15/ Kämpfer L., Woenckhaus, J.: Neue visuelle Messtechnik im Strahlenschutz / Hot Spot Management, H3D CZT-Kamera. Hrsg.: Arbeitskreis Praktischer Strahlenschutz, 26 S., 2015.

- /KEL 09/ Kelland, M. A.: Production chemicals for the Oil and Gas Industry. ISBN 978-1-4200-9297-4, CRC Press, 2009.
- /KIM 18/ Kim, E.: Photodiode Operation - A Primer on Photodiode Technology. University of San Diego, erreichbar unter <http://home.sandiego.edu/~ekim/photodiode/pdtech.html>, abgerufen am 27. August 2018.
- /KIN 08/ Kinnunen, P.: ANTIOXI - Decontamination techniques for activity removal in nuclear environments. FP6-036367 Antioxi; VTT-R-00299-08, 12. März 2008.
- /KLE 93/ Klein, C., Hurlbut, S. C.: Manual of Mineralogy. 21. Aufl., ISBN 0-471-57452-X, John Wiley & Sons, Inc, 1993.
- /KNO 00/ Knoll, G. F.: Radiation Detection and Measurements. 3. Aufl., xiv, 802, ISBN 0-471-07338-5, Wiley: New York, 2000.
- /KOC 04/ Koch, U., Heinicke, J.: Die Bad Brambacher Mineralquellen, Hydrogeologie, Genese und seismohydrologische Besonderheiten. Präsentation, Arbeitskreis Natürliche Radioaktivität (AKNAT): Bad Brambach, Mai 2004.
- /KÖH 09/ Köhler, M.: Sonderbetriebsplan Radioaktivität für die Geothermieanlage Landau. Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA), 26. Oktober 2009.
- /KÖH 10/ Köhler, M., Degering, D.: Strahlenschutz in Anlagen der tiefen Geothermie. Präsentation, Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA), Arbeitskreis Natürliche Radioaktivität (AKNAT): Berlin, Oktober 2010.
- /KOL 09/ Kolanoski, H.: Detektoren in der Elementarphysik. Vorlesungsskript, 220 S., Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin: Berlin, 2009.
- /LAN 15/ Lange, J.: iPIX – Gamma Imager. 59 S., 2015.

- /LEM 14/ Lemaire, H., Khalil, R. A., Amgarou, K., Angélique, J.-C., Bonnet, F., Toro, D. de, Carrel, F., Giarmata, O., Gmar, M., Mena, N., Menesguen, Y., Normand, S., Patoz, A., Schoepff, V., Talent, P., Timi, T.: Implementation of an imaging spectrometer for localization and identification of radioactive sources. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Nr. 763, S. 97–103, DOI 10.1016/j.nima.2014.05.118, 2014.
- /LfU 90/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU): Leitlinien zur Geophysik an Altlasten, 2. unveränderter Nachdruck. 136 S.: Karlsruhe, 1990.
- /LIU 11/ Liu, R.: UH(API) Nuclear Logging Calibration Facility. Präsentation: University of Houston, 8. Oktober 2011.
- /MAC 04/ Mactaggart, F.: Identification and assessment of alternative disposal options for radioactive oilfield wastes, Phase II Technical Report Project UKRSR07. Edinburgh, 2004.
- /MAH 11/ Mahe, C.: Characterization and Visualization Technologies in D&R, Gamma Imaging. Präsentation, IAEA Practical Training Workshop, International Atomic Energy Agency (IAEA), Dezember 2011.
- /MÖL 11/ Möllmann, becker: Strömungsisometrie Thermalwasserkreislauf Bruchsal Gesamt. CAD Plan aus FE-Vorhaben OSGA. Plan 7293H301A. Hrsg.: GTN Geothermie Neubrandenburg GmbH, 1 S.: Neubrandenburg, 21. Juli 2011.
- /MÜL 12/ Müller, O.: Zerfallsspektroskopie von ^{144}Xe . Bachelor Thesis, Institut für Kernphysik, Technische Universität Darmstadt: Darmstadt, 2012.
- /MWE 13/ Mwenifumbo, C. J., Mwenifumbo, A. L.: Geophysical logging methods for uranium geology and exploration. Geological Survey of Canada, Technical Note, Bd. 4, DOI 10.4095/292248: Ottawa, Ontario, 2013.
- /NAU 99/ Naumann, D., Erzinger, J., Kemal, E., Faber, E.: Gasanalytik am Thermalwasser der Geothermie-Anlage Neustadt-Glewe - Ergebnisse und Rekon-

struktion der Genese anhand der Isotopie, Geothermisches Heizwerk Neustadt-Glewe: Zustands- und Stoffparameter, Prozeßmodellierungen, Betriebserfahrungen und Emissionsbilanz. Hrsg.: GFZ Potsdam, Geothermie Report ,, 99-1, 99. Aufl., 16 S.: Potsdam, 1999.

/NEL 83/ Nelson, P. H., Rachiele, R., Smith, A.: Transport of Radon in Flowing Boreholes at Stripa, Sweden. Bd. 88, B3, 11 S.

/NOW 13/ Nowak, T., Maßmann, J.: Endlagerstandortmodell Nord (AnSichT) - Teil III: Auswahl von Gesteins und Fluideigenschaften für numerische Modellberechnungen im Rahmen des Langzeitsicherheitsnachweises, Zwischenbericht, F+E Endlagerung 9Y3207000000. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, B3.1/B50112-43/2012-0009/001, 32 S., 2013.

/OCC 14/ Occupational Safety and Health Administration (Hrsg.): Protecting Workers from the Hazards of Abrasive Blasting Materials. OSHA Fact Sheet, erreichbar unter <https://www.osha.gov/Publications/OSHA3697.pdf>, abgerufen am 31. August 2018.

/PEL 96/ Pellegrini, D., Stammose, D., Biton, G., Chambaudet, A.: Effect of moisture content and particle size fractionation on radon emanation from uranium mill tailings. In: Barnett, I., Neznal, M. (Hrsg.): Radon investigations in the Czech Republic VI and the 3rd international workshop on the geological aspects of radon risk mapping. Czech Geological Survey, Prague, S. 99–107, 1996.

/PHI 06/ Philipsborn, H. v., Geipel, R.: Radioaktivität und Strahlungsmessung, Strahlenschutz. Hrsg.: Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz (StMUGV), 8. Aufl., April 2006.

/PRZ 00/ Przylibski, T. A.: Estimating the radon emanation coefficient from crystalline rocks into groundwater. Applied Radiation and Isotopes, Bd. 53, Nr. 3, S. 473–479, DOI 10.1016/S0969-8043(99)00145-1, 2000.

/QUI 03/ Quindos-Poncela, L. C., Fernandez, P. L., Sainz, C.: An improved scintillation cell for radon measurements. Nuclear Instruments and Methods in

Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Bd. 2003, A512, S. 606–609, 2003.

- /RID 02/ Rider, M. H.: The geological interpretation of well logs. 2. Aufl., viii, 280, ISBN 0954190602, Rider-French Consulting Ltd: Sutherland, Scotland, 2002.
- /ROB 74/ Roberts, W. L., Rapp, G. R., Weber, J.: Encyclopedia of minerals. 693, 128, ISBN 0-442-26820-3, Van Nostrand Reinhold Co: New York, 1974.
- /RÖS 91/ Rösler, H. J.: Lehrbuch der Mineralogie. 5. Aufl., ISBN 3-342-00288-3, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1991.
- /SAK 11/ Sakoda, A., Ishimori, Y., Yamaoka, K.: A comprehensive review of radon emanation measurements for mineral, rock, soil, mill tailing and fly ash. Applied Radiation and Isotopes, Bd. 69, Nr. 10, S. 1422–1435, DOI 10.1016/j.apradiso.2011.06.009, 2011.
- /SCH 08/ Schmidt, A., Schlueter, M., Melles, M., Schubert, M.: Continuous and discrete on-site detection of radon-222 in ground- and surface waters by means of an extraction module. Applied radiation and isotopes : including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine, Bd. 66, Nr. 12, S. 1939–1944, DOI 10.1016/j.apradiso.2008.05.005, 2008.
- /SCH 09/ Schlumberger (Hrsg.): Log Interpretation Charts, 2009 Edition. 310 S., 2009.
- /SCH 12a/ Schubert, M., Paschke, A., Lieberman, E., Burnett, W. C.: Air-water partitioning of ²²²Rn and its dependence on water temperature and salinity. Environmental Science & Technology, Bd. 46, Nr. 7, S. 3905–3911, DOI 10.1021/es204680n, 2012.
- /SCH 12b/ Scheiber, J., Nitschke, F., Seibt, A., Genter, A.: Geochemical and Mineralogical Monitoring of the Geothermal Power Plant Soultz-Sous-Fortes (France). In: Stanford University: Proceedings: Thirty-Seventh Workshop

on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford Geothermal Workshop, Stanford, 30.01.-01.02.2012, SGP-TR, Nr. 194, 2012.

- /SEB 14/ Sebastian, U.: Gesteinskunde, Ein Leitfaden für Einsteiger und Anwender. 3. Aufl., ISBN 978-3-642-41757-3, Springer Spektrum: Berlin, Heidelberg, 2014.
- /SIE 96/ Siehl, A.: Umweltradioaktivität. Geologie und Ökologie im Kontext, XI, 411 S., ISBN 3433018138, Ernst: Berlin, 1996.
- /SIN 93/ Singh, B., Singh, S., Virk, H. S.: Radon diffusion studies in air, gravel, sand, soil and water. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, Bd. 22, 1-4, S. 455–458, DOI 10.1016/0969-8078(93)90107-F, 1993.
- /SSG 17/ Gesetz zur Neuordnung des Rechts zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung in der Fassung vom 27. Juni 2017, zuletzt geändert 27. Juni 2017 (BGBl. I 2017 Nr. 42 S. 1966).
- /SSK 02/ Strahlenschutzkommission (SSK) (Hrsg.): Leitfaden zur Messung von Radon, Thoron und ihren Zerfallsprodukten. Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission, Bd. 47, ISBN 3-437-21478-0, Köllen Druck + Verlag, Bonn: Bonn, 2002.
- /SSV 17/ Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung) (StrlSchV) in der Fassung vom 20. Juli 2001, zuletzt geändert 27. Januar 2017 (BGBl. I 2017 Nr. 5 S. 114).
- /SUR 95/ Surbeck, H.: Determination of natural radionuclides in drinking water; a tentative protocol. The Science of the Total Environment, Bd. 173, S. 91–99, 1995.
- /VAR 11/ Varskog, P., Gellermann, R.: Identification, Handling and Disposal of NORM in the Norwegian Petroleum Industry. In: International Atomic Energy Agency (IAEA): Naturally occurring radioactive material (NORM VI), Proceedings of the sixth International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Material. Marrakesh, 22.-26. March 2010, Proceedings series /

International Atomic Energy Agency, Nr. 1497, ISBN 978-92-0-113910-8: Vienna, 2011.

- /WAH 15/ Wahl, C. G., Kaye, W. R., Wang, W., Zhang, F., Jaworski, J. M., King, A., Boucher, Y. A., He, Z.: The Polaris-H imaging spectrometer. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Bd. 784, S. 377–381, DOI 10.1016/j.nima.2014.12.110, 2015.
- /WES 10/ Westkämper, E., Warnecke, H.-J.: Einführung in die Fertigungstechnik. Studium, 8. Aufl., XI, 302 Seiten, ISBN 978-3-8348-0835-6, Vieweg + Teubner: Wiesbaden, 2010.
- /WIE 99/ Wiegand, J., Feige, S.: Origin of radium in high-mineralised water. In: IAEA: Technologically enhanced natural radiation TENR II, Proceedings of an International Symposium held in Rio de Janeiro, Brazil, 12–17 September 1999. IAEA TECDOC SERIES, Bd. 1271, IAEA TECDOC 1271, S. 107–111: Wien, 1999.
- /WIK 18/ Wikipedia: Porosität. 2018.
- /WIN 00/ Winters, Scott J., Smith, Karen P.: Feasibility of Re-Melting NORM-Contaminated Scrap Metal. University of Chicago: Argonne, 2000.
- /WIS 01/ Wisser, S.: Natürliche Radionuklide im Thermalwasser des rheinland-pfälzischen Kurortes Bad Kreuznach. Mittl. POLLICHIMA, Bd. 88, Nr. 88, S. 115–121, 2001.
- /WYL 13/ Wylde, J. J., Slayer, J. L.: Halite Scale Formation Mechanisms, Removal and Control, A Global Overview of Mechanical, Process, and Chemical Strategies. In: Society of Petroleum Engineers: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. The Woodlands, Texas, USA, 2013-04-08, DOI 10.2118/164081-MS, 2013.
- /ZAM 14/ Zambelli, G., Pietrantonio, D. di, Oppici, C., Ciarmatori, A., Carnaccini, F.: NORM and TENORM Management and Decontamination procedures. In: Breton, J. G. C., Quartieri, J., Guida, M., Guida, D., Guarnaccia, C. (Hrsg.):

Latest trends in energy environment and development. Energy, Environmental and Structural Engineering Series, Nr. 25, S. 244–250, ISBN 978-960-474-375-9, WSEAS, 2014.

/ZSC 05/ Zscherpe, G., Steinbrecher, D.: Bohrlochgeophysik. In: Knödel, K. (Hrsg.): Geophysik, Mit 57 Tabellen. Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Bd. 3, 2. Aufl., ISBN 978-3-540-22275-0, Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2005.

Literaturverzeichnis (AP1 und AP2)

- /ALT 89/ Althaus, E., Bauer, F., Karotke, E., Ott, G., Zrinjcsak, P. (1989): Geothermisches Projekt Bruchsal – Mineralogische Untersuchungen. Mineralogisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, Germany, p. 31.
- /APP 14/ C. A. J. Appelo, D. L. Parkhurst, V. E. A. Post (2014): Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, pp. 49–67.
- /ASS 14/ Aßmann, S., Frank, C. and. Körtzinger, A. (2011): Spectrophotometric high-precision seawater pH determination for use in underway measuring systems. *Ocean Sci.*, 7, pp. 597–607.
- /BAT 60/ Bates, R.G., Guggenheim, E.A. (1960): Report on the standardization of pH and related terminology. ISSN 0033-4545, *Pure and Applied Chemistry*, 1, pp. 163-168.
- /BEN 18/ Pascale Bénézech, Ulf-Niklas Berninger, Nicolas Bovet, Jacques Schott, Eric H. Oelkers (2018): Experimental determination of the solubility product of dolomite at 50-253 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 224, pp. 262–275.
- /BRA 79/ Bradley, D. J. & Pitzer, K. S., (1979): Thermodynamics of electrolytes - Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350 °C and 1 kbar, *J. Phys. Chem.*, 83, pp. 1599-1603.
- /COR 18/ Corr Instruments: <http://www.corrinstruments.com>
- /EIC 88/ Eichinger, L., Ertel, S. (1988): Ergebnisse von Gas- und Isotopengehaltsbestimmungen am Thermalwasser der Geothermiebohrungen 1 und 2 Bruchsal, Attenkirchen, Hydroisotop GmbH, Bde. 1 und 2., pp. 21.
- /EGG 13/ Eggeling L., Genter, A., Kölbl, Th., Münch, W. (2013): Impact of natural radionuclides on geothermal exploitation in the Upper Rhine Graben. *Geothermics* 47, pp. 80–88.

- /GRI 90/ Grimm, W. D. (1990): Feldspatführender Sandstein, reich an Gesteinsbruchstücken: Roter und Grauer Westersandstein Karlshafen, Arbeitshefte des Bayrischen Landesamtes für Denkmalpflege, Hrsg.: Bayrisches Landesamt für Denkmalpflege, Bd. 50, pp. 251 - 655.
- /HAG 14/ Hagemann, S., Bischofer, B., Scharge, T., Schönwiese, D. (2014): Entwicklung von Methoden und Modellen zur Bestimmung des Redoxpotentials salinärer Lösungen. (GRS-260). pp. 260.
- /HEL 78/ Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. American journal of science (278-A) pp. 229.
- /HÖR 17/ Hörbrand, T. (2017): Comparison of Hydrogeochemical Model Approaches for Problems in Deep Geothermal Energy. Vorgelegt als Masterarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie und Wasserchemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades "Master of Science" im Studiengang Ingenieur- und Hydrogeologie.
- /HYD 11/ Hydroisotop Thermalwasseranalyse des Geothermiekraftwerkes Bruchal [Interner Bericht], Attenkirchen: Hydroisotop GmbH, 2011, pp. 6.
- /JIA 10/ Jiang, Li et al. (2010): United States Patent. US 7,835,003 B2. Optical pH-sensor.
- /JIN 03/ Jing, L. (2003): A review of techniques, advances and outstanding issues in numerical modelling for rock mechanics and rock engineering. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 40(3), pp. 283-353.
- /KAM 11/ The KamLAND Collaboration Partial radiogenic heat model for Earth revealed by geoneutrino measurements (2011), Nature Geoscience, Bd. 4, pp. 647 - 651.
- /KLO 47/ Klotz, I.M. (1947): The effects of salts and proteins on the spectra of some dyes and indicators. Chemical reviews, 41, pp. 373-399.

- /KUL 13/ Kulik, D.A., Wagner, T., Dmytrieva, S.V., Kosakowski, G., Hingerl F.F., Chudnenko, K.V., Berner, U. (2013): GEM-Selektor geochemical modeling package: Revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. *Computational Geosciences* 17, pp. 24. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10596-012-9310-6>.
- /MER 12/ Mergner, H., Eggeling, L., Kölbl, Th., Münch, W., Genter, A. (2012): Geothermische Stromerzeugung: Bruchsal und Soultz-sous-Forêts, *Mining Geo.*, 20. Symposium, 4, pp. 666 - 673.
- /MID 90/ Midgley, D. (1990): A review of pH measurement at high temperatures. ISSN 0039-9140, *Talanta*, 37, pp. 767-781.
- /MIL 09/ Millero F.J., DiTrollo, B., Suarez, A. F., Lando, G. (2009): Spectroscopic measurements of the pH in NaCl brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, pp. 3109-3114.
- /MOO 14/ Moog, H.C., Cannepin, R. (2014): Entwicklung einer thermodynamischen Datenbasis für die Geothermie (GeoDat) und Erstellung eines Reservoirmodells für den Standort Groß-Schönebeck. Report GRS - 337, ISBN 978-3-944161-17-4, pp. 160.
- /MOS 04/ Mosley, L. M., Husheer, S.L.G, Hunter, K.A. (2004): Spectrophotometric pH measurement in estuaries using thymol blue and m cresol purple. *Marine Chemistry* 91, pp. 175– 186.
- /MUN 13/ Mundhenk, N. (2013): Corrosion and scaling in utilization of geothermal energy in the Upper Rhine graben. Dissertation am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Technologie, Fakultät für Bauingenieur, Geo- und Umweltwissenschaften, pp.106.
- /NIT 14/ Nitschke, F., Scheiber, J., Kramer, U., Neumann, T. (2014): Formation of alternating layered Ba-Sr-sulfate and Pb-sulfide scaling in the geothermal plant of Soultz-sous-Forêts, Stuttgart, Bd. 191/2, pp. 145 - 156.

- /PAT 13/ Patsavas, M. C., Byrne R. H., Liu, X. (2013): Physical–chemical characterization of purified cresol red for spectrophotometric pH measurements in seawater. *Marine Chemistry* 155, pp. 158–164.
- /PAU 93/ Pauwels H., Fouillac, C. und Fouillac, A.-M. (1993): Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, U.S.A., Pergamon Press Ltd., 57, pp. 2727 - 2749.
- /PEN 76/ Peng, D.-Y. und Robinson, D.B. (1976): A New Two-Constant Equation of State. 10.1021/i160057a011, ISSN 0196-4313, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15 (1) pp. 59-64.
<http://doi.org/10.1021/i160057a011>
- /PET 07/ Petersen, S., Hack, K. (2007): The Thermochemistry Library ChemApp and its applications. *Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.)* 98, 10, pp. 935-945.
- /PIT 91/ Pitzer, K.S. (1991): Ion interaction approach: Theory and data correlation, in: *Activity coefficients in electrolyte solutions* (Pitzer, K.S., ed.), Boca Raton, Florida: CRC Press, pp.75-153.
- /RAF 99/ Rafferty, K. (1999): Scaling in geothermal heat pump systems, Idaho, USA, U.S. Department of Energy. Contract No. DE-FG07-90ID 13040, pp. 63.
- /RAG 06/ Raghuraman, B. et al. (2006): Extended-Range Spectroscopic pH Measurement Using Optimized Mixtures of Dyes. *Applied spectroscopy*, 60, pp. 1461-1468.
- /RET 13/ Rettenmaier, D., Gaucher, E., Kohl, T., Meixner, J., Möllmann, G., Mundhenk, N., Rauppach, K., Rinke, M., Seibt, A., Steger, H. & Wolfgramm, M. (2013). LOGRO - Langzeitbetrieb und Optimierung eines Geothermiekraftwerks in einem geklüftet-porösen Reservoir im Oberrheingraben. Schlussbericht Förderkennzeichen 0325111 A. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

- /RUN 93/ Runde, W. (1993): Zum chemischen Verhalten von drei- und fünfwertigem Americium in salinen NaCl-Lösungen. In: München, Techn. Univ. S. pp. 227.
- /SCH 14/ Schlagermann, P., Mergner, H., Kölbel, Th., Fuchs, S., Kather, A., Möllmann, G.-U., Birner, J., Bartels, J., Wolfgramm, M., Mertens, S., Bücherl, M. Schaber, K.-H. (2014): Optimierte Stromerzeugung aus hoch salinaren Thermalwässern mit hohen Gasgehalten, OSGa / EnBW Energie Baden-Württemberg AG (FKZ 0325258B), Technische Universität Hamburg-Hamburg, Institut für Energietechnik (FKZ 0325258A).
- /SEI 16/ Seibt, A. (2016): Geochemische Untersuchungen des Tiefenwassers der Bohrung in Insheim Gt I2. Analysebericht der BWG Geochemische Beratung GmbH, pp.10.
- /SPO 89/ Sposito, G. (1989): The Chemistry of Soils, Oxford University Press, ISBN-0-19-504615-3.
- /SPY 88/ Nicolas F., Spycher, M., Reed, H. (1988): Fugacity coefficients of H₂, CO₂, CH₄, H₂O and of H₂O- CO₂-CH₄ mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling, In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 52, 3, pp. 739-749. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90334-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90334-1).
- /STO 14/ Stober, I., Wolfgramm, M. (2014): Hintergrundpapier: Geothermale Tiefenwässer in Deutschland, Berlin, GtV-Bundesverband Geothermie e.V., pp. 21.
- /TAN 18/ Tantaline: <https://tantaline.com>
- /TSO 74/ Tsonopoulos, C. (1974): An empirical correlation of second virial coefficients. 10.1002/aic.690200209, ISSN 0001-1541, The American Institute of Chemical Engineers Journal, 20 (2), pp. 262-272.

Abkürzungsverzeichnis

ANEMONA	Anlagenmonitoring als Schlüsseltechnologie für den erfolgreichen Betrieb von Geothermiekraftwerken in Deutschland
AP	Arbeitspaket
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
BNC	Bayonet Neill Concelman
DACM	Data Acquisition and Control Module
DAkKS	Deutsche Akkreditierungsstelle
DMZ	De-Militarisierte Zone
EnBW	Energie Baden-Württemberg
FGTM	Fast Gas Transfer Membrane
GZG	Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen
GW	Grundwasser
IP	Internet Protocol
IT	Informationstechnik
KS	Kunststoff-Stahlschrank
LTE	Long Term Evolution
NWG	Nachweisgrenze
NaJ	Natrium-Jodid
NAT	Network Address Translation
NiMH	Nickel-Metallhydrid-Akkumulator
NORM	Naturally Occurring Radioactive Material

ODL	Ortsdosisleistung
RFID	Radio Frequency Identification
ROI	Regions of Interest
SD	Secure Digital
SEV	Sekundärelektronen-Vervielfacher
TCP/IP	Transmission Control Protocol/Internet Protocol
PAEC	Potential Alpha Energy Concentration
PID	Proportional Integral Derivative Controller
PMT	Photomultiplier Tube
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
UMTS	Universal Mobile Telecommunication System
USB	Universal Serial Bus
VKTA	Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf
VPN	e.V. Virtual Private Network

A Anhang

Tab. A.1 Kalibrierung der ZrO_2 -Elektrode mit Alfa-Aesar-Puffer pH4 für den Temperaturbereich 95 °C - 200 °C

T [°C]	T [K]	pH-Wert Literatur	pH interpoliert	U gemessen
95	368.15	4.23	4.238	582.03
100	373.15		4.278	579.04
110	383.15		4.357	573.06
120	393.15		4.432	567.08
125	398.15	4.49	4.469	564.09
130	403.15		4.504	561.1
140	413.15		4.574	555.12
150	423.15	4.63	4.640	549.14
160	433.15		4.702	543.16
170	443.15		4.762	537.18
175	448.15	4.78	4.791	534.19
180	453.15		4.819	531.2
190	463.15		4.872	525.22
200	473.15	4.93	4.923	519.24

Tab. A.2 Kalibrierung der ZrO_2 -Elektrode mit Alfa-Aesar-Puffer pH7 für den Temperaturbereich 95 °C - 200 °C

T [°C]	T [K]	pH-Wert Literatur	pH interpoliert	U gemessen
95	368.15	7.015	7.004	389.97
100	373.15	7.005	7.010	384.67
110	383.15		7.028	374.07
120	393.15		7.050	363.47
125	398.15	7.045	7.063	358.17
130	403.15		7.078	352.87
140	413.15		7.112	342.27
150	423.15	7.165	7.151	331.67
160	433.15		7.195	321.07
170	443.15		7.245	310.47
175	448.15	7.275	7.273	305.17
180	453.15		7.301	299.87
190	463.15		7.362	289.27
200	473.15	7.425	7.429	278.67

Tab. A.3 Potentiometrischen Messungen des Alfa-Aesar-Puffer pH4 unter Druckbelastung

T [°C]	U [mV]	p [bar]
95	582	6.55
100	588	64.56
100	587	94.00
119	562	7.48
120	576	68.35
121	577	94.81
140	567	74.67
140	562	98.95
141	559	8.62
159	548	96.63
159	549	10.23
160	548	79.94
179	532	13.74
180	531	87.19
180	528	98.6
195	518	17.25

B Anhang

Tab. B.1 Potentiometrische Messungen U [mV] mit der Glaselektrode für den Temperaturbereich 20 °C - 90 °C bei variierenden Salzkonzentration der Lösung

Salz	c [mol/kg]	T [K]				
		295.35	313.65	333.15	348.15	363.15
NaCl	0.5	162.3	167.1	166.2	168.1	164.1
	1	166.4	170.5	169.6	170.2	170.4
	1.5	170.4	175.5	174	176	174.1
	2	176	180.1	178.1	177.4	171.4
	2.5	179	183.2	180.1	178.4	173.5
	3	184.8	188.8	187.3	184.5	177.8
CaCl ₂	0.2	159.4	163.6	163.3	165	160.6
NaCl/CaCl ₂	1.5/0.2	172.5	175.6	174.4	173.6	169.7

C Anhang

Potentiometrische Messungen im Druckreaktor mit verschiedenen Salz-Hintergrundkonzentrationen für den Temperaturbereich 95 °C - 200 °C.

Tab. C.1 Tatsächlicher pH, gemessener pH_{beo} , sowie die salz- und temperaturabhängige Differenz für Messungen mit 1M NaCl-Lösung

pH	CH+ [mol/l]	T [°C]	T [K]	c NaCl [mol/kg]	U [mV]	pH_{beo}	Differenz aus $pH-pH_{beo}$
3.082	0.00083	95.6	368.75	1.0	672.0	3.094	-0.012
3.082	0.00083	101	374.15	1.0	669.1	3.137	-0.056
3.082	0.00083	108.7	381.85	1.0	667.6	3.167	-0.086
3.082	0.00083	116.4	389.55	1.0	668.5	3.170	-0.089
3.082	0.00083	121.5	394.65	1.0	669.4	3.170	-0.089
3.082	0.00083	127.3	400.45	1.0	672.2	3.151	-0.070
3.082	0.00083	131.8	404.95	1.0	673.8	3.145	-0.064
3.082	0.00083	139.3	412.45	1.0	676.9	3.134	-0.052
3.082	0.00083	152.5	425.65	1.0	676.3	3.193	-0.112
3.082	0.00083	161.2	434.35	1.0	675.8	3.239	-0.157
3.082	0.00083	167.4	440.55	1.0	674.3	3.286	-0.204
3.082	0.00083	184.6	457.75	1.0	674.9	3.376	-0.294
3.082	0.00083	190.5	463.65	1.0	672.0	3.442	-0.360
3.082	0.00083	192.3	465.45	1.0	670.6	3.467	-0.385
3.082	0.00083	198	471.15	1.0	669.3	3.516	-0.435
3.082	0.00083	198.2	471.35	1.0	668.2	3.528	-0.446

Tab. C.2 Tatsächlicher pH, gemessener pH_{beo} , sowie die salz- und temperaturabhängige Differenz für Messungen mit 2M NaCl-Lösung

pH	CH+ [mol/l]	T [°C]	T [K]	c NaCl [mol/kg]	U [mV]	pH_{beo}	Differenz aus $pH-pH_{beo}$
3.265	0.00054	100.5	373.65	2.0	669.0	3.138	0.127
3.240	0.00058	101.2	374.35	2.0	674.0	3.074	0.166
3.265	0.00054	124.3	397.45	2.0	666.0	3.219	0.046
3.240	0.00058	124.6	397.75	2.0	670.0	3.171	0.069
3.265	0.00054	139.8	412.95	2.0	669.0	3.228	0.037
3.240	0.00058	141.9	415.05	2.0	671.0	3.212	0.028
3.240	0.00058	160.5	433.65	2.0	669.0	3.310	-0.070
3.265	0.00054	161.3	434.45	2.0	666.0	3.346	-0.081
3.240	0.00058	179.7	452.85	2.0	667.0	3.428	-0.188
3.265	0.00054	184.8	457.95	2.0	661.0	3.517	-0.252
3.240	0.00058	196.8	469.95	2.0	660.0	3.597	-0.358
3.265	0.00054	200	473.15	2.0	651.0	3.702	-0.438

Tab. C.3 Tatsächlicher pH, gemessener pH_{beo} , sowie die salz- und temperaturabhängige Differenz für Messungen mit 3M NaCl-Lösung

pH	CH+ [mol/l]	T [°C]	T [K]	c NaCl [mol/kg]	U [mV]	pH_{beo}	Differenz aus $\text{pH}-\text{pH}_{\text{beo}}$
3.393	0.000405	96.2	369.35	3.0	693	2.819	0.573
3.393	0.000405	105.1	378.25	3.0	685	2.939	0.454
3.393	0.000405	124.5	397.65	3.0	675	3.110	0.283
3.393	0.000405	141.2	414.35	3.0	670	3.221	0.172
3.393	0.000405	160.6	433.75	3.0	666.8	3.334	0.059
3.393	0.000405	179.1	452.25	3.0	665.4	3.441	-0.048
3.393	0.000405	195	468.15	3.0	661.3	3.574	-0.181
3.393	0.000405	200.0	473.15	3.0	657.5	3.641	-0.248

Tab. C.4 Tatsächlicher pH, gemessener pH_{beo} , sowie die salz- und temperaturabhängige Differenz für Messungen mit 1,5M NaCl/0,2M CaCl_2 -Lösung

pH	CH+ [mol/l]	T [°C]	T [K]	c NaCl[mol/kg]	U [mV]	pH_{beo}	Differenz aus $\text{pH}-\text{pH}_{\text{beo}}$
3.141	0.000723	99.9	373.05	1,5/0,2	681	2.982	0.159
3.141	0.000723	110.3	383.45	1,5/0,2	677.4	3.046	0.095
3.141	0.000723	121.4	394.55	1,5/0,2	676.7	3.080	0.060
3.141	0.000723	136.8	409.95	1,5/0,2	676.7	3.127	0.013
3.141	0.000723	144	417.15	1,5/0,2	676.7	3.154	-0.013
3.141	0.000723	150.8	423.95	1,5/0,2	678.2	3.165	-0.024
3.141	0.000723	161.4	434.55	1,5/0,2	678.3	3.213	-0.072
3.141	0.000723	171.8	444.95	1,5/0,2	679.0	3.259	-0.119
3.141	0.000723	186	459.15	1,5/0,2	678.0	3.354	-0.213
3.141	0.000723	190.3	463.45	1,5/0,2	675.4	3.407	-0.266
3.141	0.000723	196.1	469.25	1,5/0,2	675.1	3.448	-0.307

Tab. C.5 Extrapolierte $\Delta\text{-pH}$ -Werte für unterschiedliche Salzkonzentrationen und Temperaturen bis 200 °C unter Verwendung der experimentellen Datensätze bis 130 °C

1M NaCl		2M NaCl		3M NaCl	
T [K]	delta pH 130 °C	T [K]	delta pH 130 °C	T [K]	delta pH 130 °C
368,15	0,0115	368,15	0,1753	368,15	0,5790
373,15	0,0000	373,15	0,1568	373,15	0,5290
378,15	-0,0115	378,15	0,1383	378,15	0,4790
383,15	-0,0230	383,15	0,1198	383,15	0,4290
388,15	-0,0345	388,15	0,1013	388,15	0,3790

1M NaCl		2M NaCl		3M NaCl	
393,15	-0,0460	393,15	0,0828	393,15	0,3290
398,15	-0,0575	398,15	0,0643	398,15	0,2790
403,15	-0,0690	403,15	0,0458	403,15	0,2290
408,15	-0,0805	408,15	0,0273	408,15	0,1790
413,15	-0,0920	413,15	0,0088	413,15	0,1290
418,15	-0,1035	418,15	-0,0097	418,15	0,0790
423,15	-0,1150	423,15	-0,0282	423,15	0,0290
428,15	-0,1265	428,15	-0,0467	428,15	-0,0210
433,15	-0,1380	433,15	-0,0652	433,15	-0,0710
438,15	-0,1495	438,15	-0,0837	438,15	-0,1210
443,15	-0,1610	443,15	-0,1022	443,15	-0,1710
448,15	-0,1725	448,15	-0,1207	448,15	-0,2210
453,15	-0,1840	453,15	-0,1392	453,15	-0,2710
458,15	-0,1955	458,15	-0,1577	458,15	-0,3210
463,15	-0,2070	463,15	-0,1762	463,15	-0,3710
473,15	-0,2300	473,15	-0,2132	473,15	-0,4710

Tab. C.6 Mittels Transformationsfunktion berechnete Δ -pH-Werte für unterschiedliche Salzkonzentrationen im Vergleich zu empirisch ermittelten Daten

c NaCl	T	T ²	T*c	empirisch	berechnet	DDpH
[mol/kg]	[K]	[K]	[K*mol/kg]	Δ pH	Δ pH	(emp.-rechn.)
1.0	368.75	135976.6	368.75	-0.012	-0.0587	0.047
1.0	374.15	139988.2	374.15	-0.056	-0.0593	0.004
1.0	381.85	145809.4	381.85	-0.086	-0.0637	-0.022
1.0	389.55	151749.2	389.55	-0.089	-0.0722	-0.016
1.0	394.65	155748.6	394.65	-0.089	-0.0801	-0.009
1.0	400.45	160360.2	400.45	-0.070	-0.0913	0.022
1.0	404.95	163984.5	404.95	-0.064	-0.1015	0.038
1.0	412.45	170115.0	412.45	-0.052	-0.1217	0.070
1.0	425.65	181177.9	425.65	-0.112	-0.1667	0.055
1.0	434.35	188659.9	434.35	-0.157	-0.2030	0.046
1.0	440.55	194084.3	440.55	-0.204	-0.2320	0.028

c NaCl	T	T ²	T*c	empirisch	berechnet	DDpH
1.0	457.75	209535.1	457.75	-0.294	-0.3265	0.032
1.0	463.65	214971.3	463.65	-0.360	-0.3636	0.004
1.0	465.45	216643.7	465.45	-0.385	-0.3754	-0.010
1.0	471.15	221982.3	471.15	-0.435	-0.4142	-0.020
1.0	471.35	222170.8	471.35	-0.446	-0.4156	-0.031
2.0	373.65	139614.3	747.3	0.127	0.1887	-0.062
2.0	374.35	140137.9	748.7	0.166	0.1872	-0.022
2.0	397.45	157966.5	794.9	0.046	0.1195	-0.073
2.0	397.75	158205.1	795.5	0.069	0.1184	-0.049
2.0	412.95	170527.7	825.9	0.037	0.0534	-0.016
2.0	415.05	172266.5	830.1	0.028	0.0432	-0.015
2.0	433.65	188052.3	867.3	-0.070	-0.0608	-0.009
2.0	434.45	188746.8	868.9	-0.081	-0.0658	-0.016
2.0	452.85	205073.1	905.7	-0.188	-0.1932	0.005
2.0	457.95	209718.2	915.9	-0.252	-0.2327	-0.019
2.0	469.95	220853.0	939.9	-0.358	-0.3326	-0.025
2.0	473.15	223870.9	946.3	-0.438	-0.3610	-0.077
3.0	369.35	136419.4	1108.05	0.573	0.4527	0.121
3.0	378.25	143073.1	1134.75	0.454	0.4179	0.036
3.0	397.65	158125.5	1192.95	0.283	0.3231	-0.040
3.0	414.35	171685.9	1243.05	0.172	0.2207	-0.049
3.0	433.75	188139.1	1301.25	0.059	0.0774	-0.019
3.0	452.25	204530.1	1356.75	-0.048	-0.0834	0.035
3.0	468.15	219164.4	1404.45	-0.181	-0.2405	0.060
3.0	473.15	223870.9	1419.45	-0.248	-0.2936	0.045

D Anhang

UV-Spektren: Vorversuche zur Konzentrationsauswahl des H⁺-Indikators

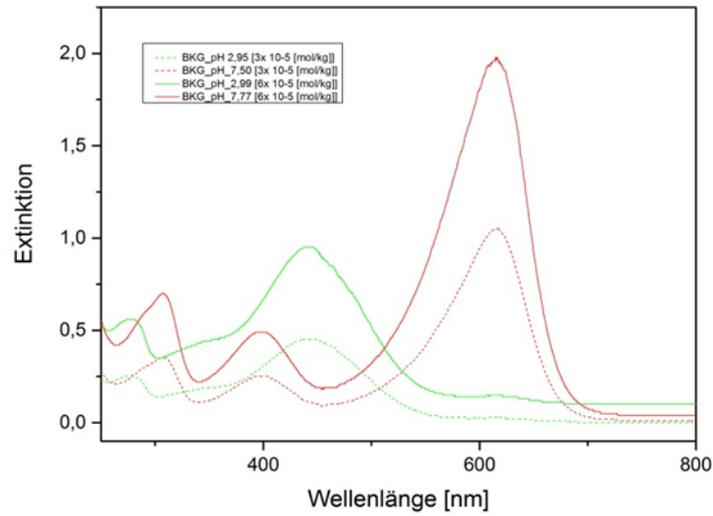


Abb. D.1 UV-Spektren Bromkresol grün bei unterschiedlicher Konzentration

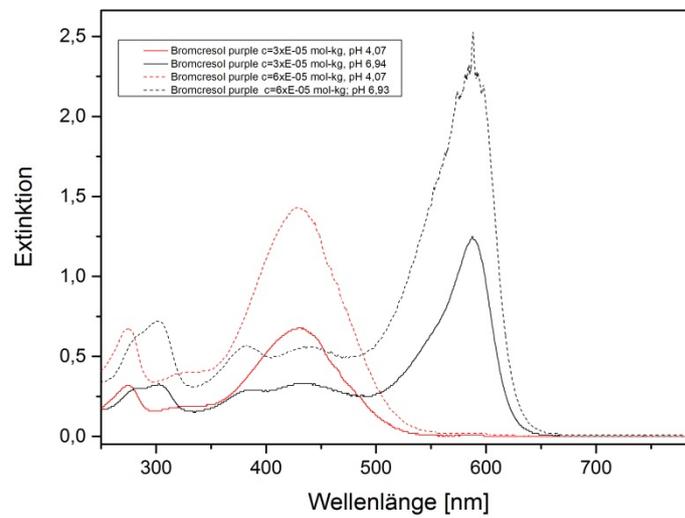


Abb. D.2 UV-Spektren Bromkresol violett bei unterschiedlicher Konzentration

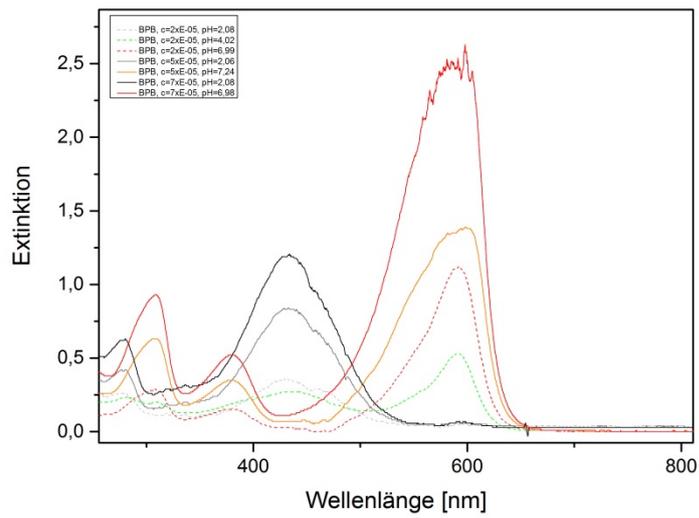


Abb. D.3 UV-Spektren Bromphenolblau bei unterschiedlicher Konzentration

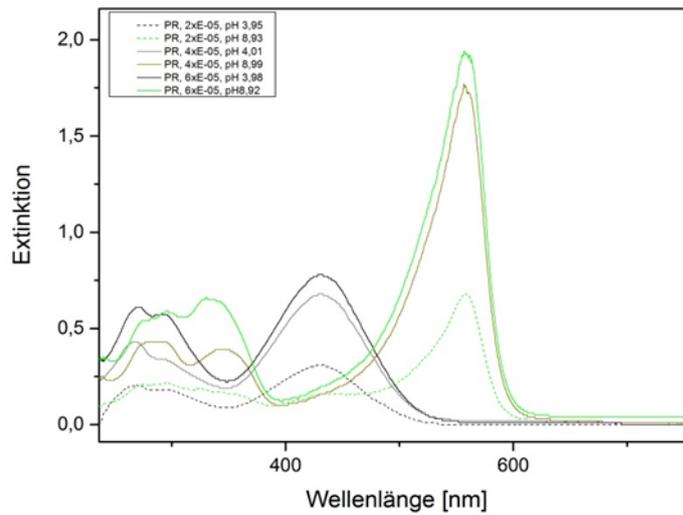


Abb. D.4 UV-Spektren Phenolrot bei unterschiedlicher Konzentration

UV-Spektren: Vorversuche zur Salz und T-Stabilität der H⁺-Indikatoren

Die Konzentration des H-Indikators betrug jeweils 6×10^{-5} [mol/kg]. Die Lösungen wurden jeweils mindestens für 2 h in einem Mini-Druck-Reaktor erhitzt. Die anschließende Messung der Spektren erfolgte nach Abkühlung der Lösung auf 25 °C Labortemperatur.

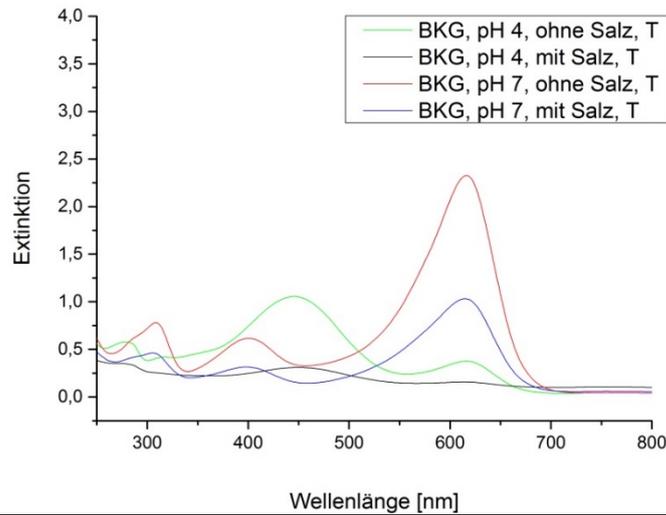


Abb. D.5 UV-Spektren Bromkresol grün bei pH4 und pH7 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt

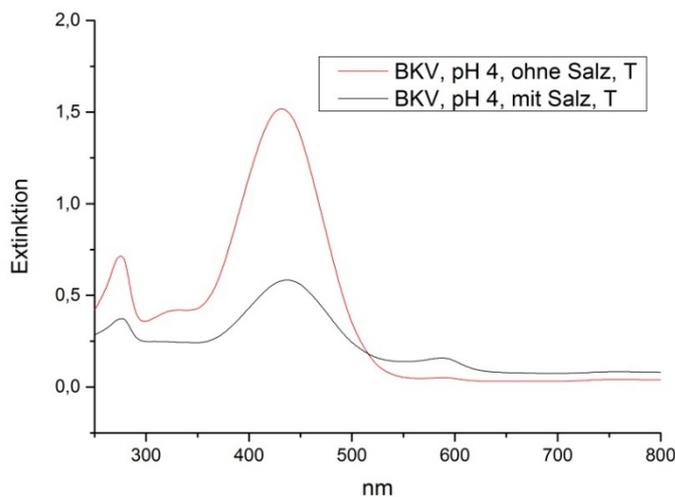


Abb. D.6 UV-Spektren Bromkresol violett bei pH4 und pH7 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt

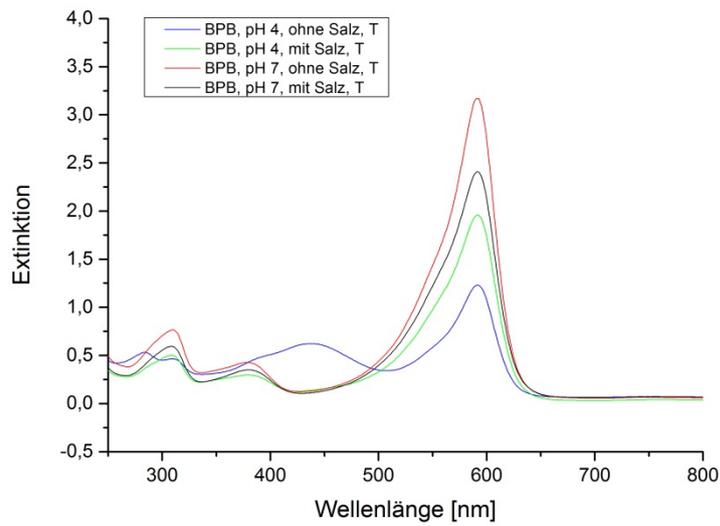


Abb. D.7 UV-Spektren Bromphenolblau bei pH4 und pH7 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt

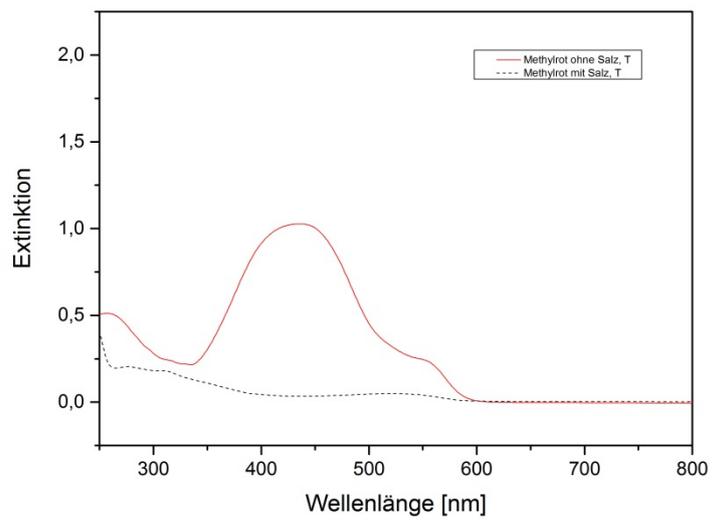


Abb. D.8 UV-Spektren Methylrot bei pH6 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt

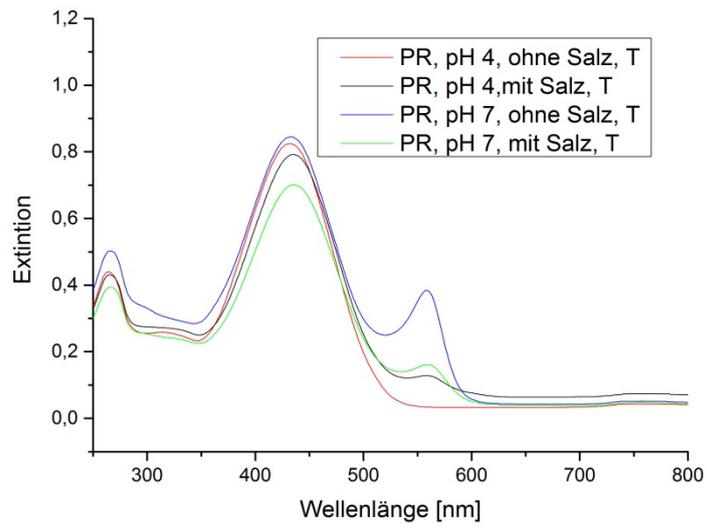


Abb. D.9 UV-Spektren Phenolrot bei pH4 und pH7 mit und ohne Salzzugabe auf 200 °C erhitzt

Temperaturabhängige UV-Spektren von Bromphenolblau (BPB)

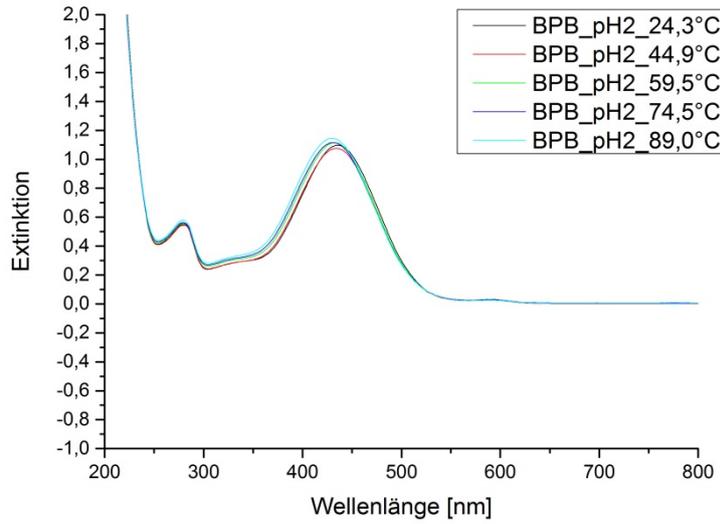


Abb. D.10 UV-Spektren Bromphenolblau bei pH2 für verschiedene Temperaturen.

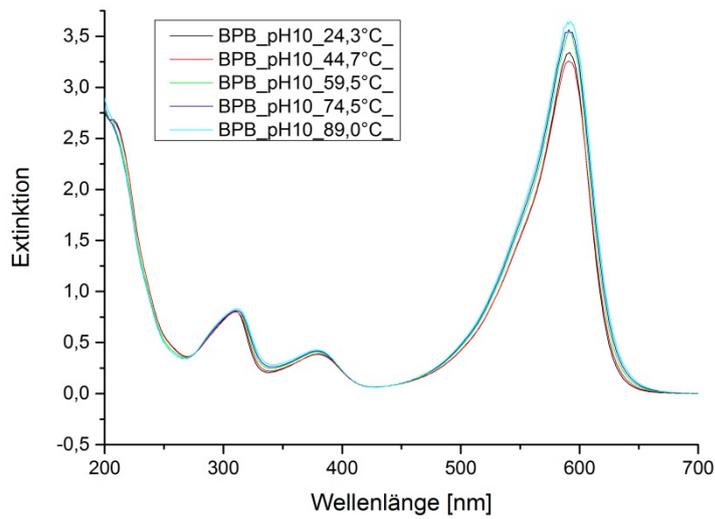
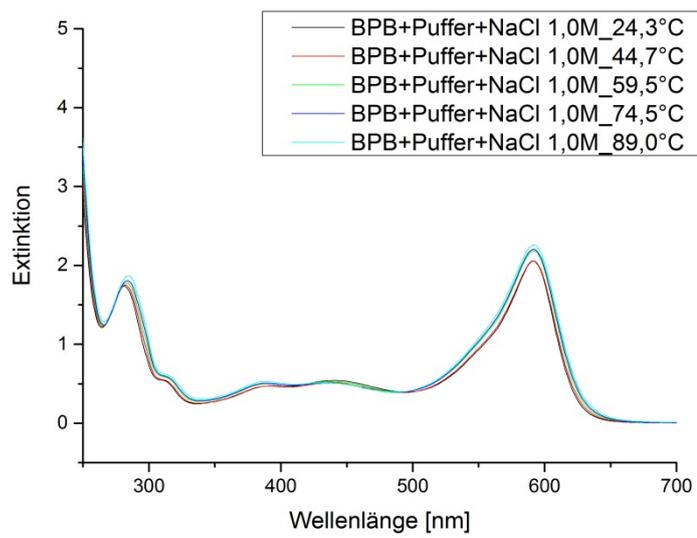
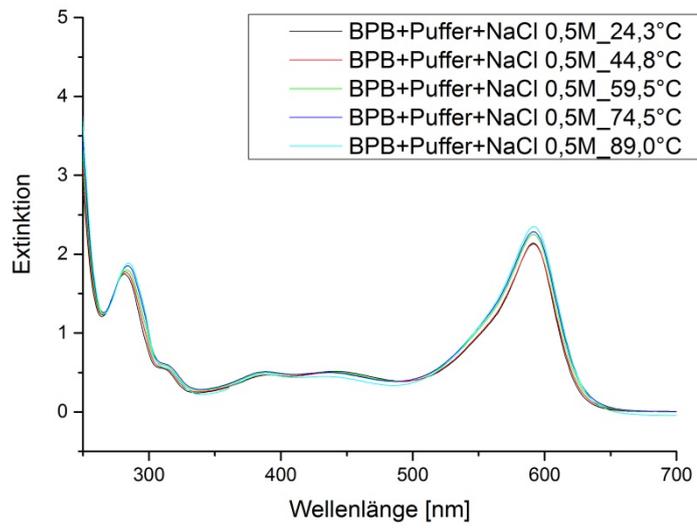
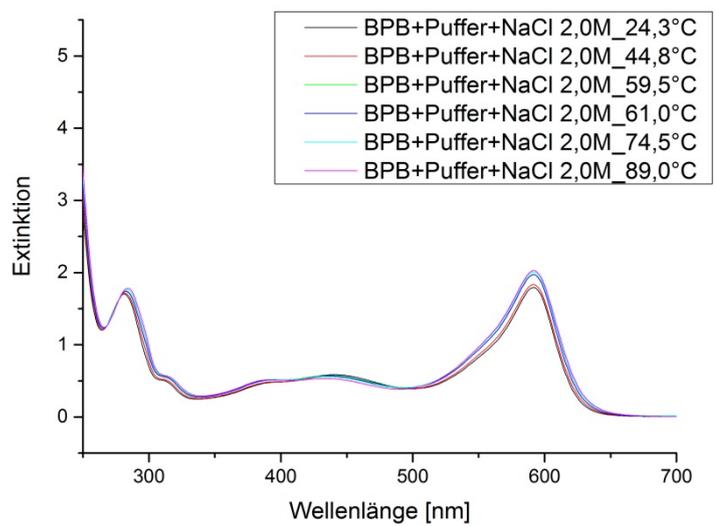
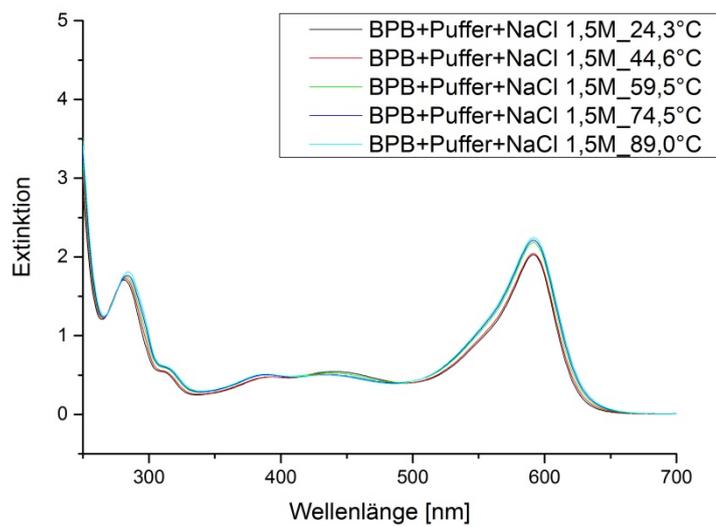
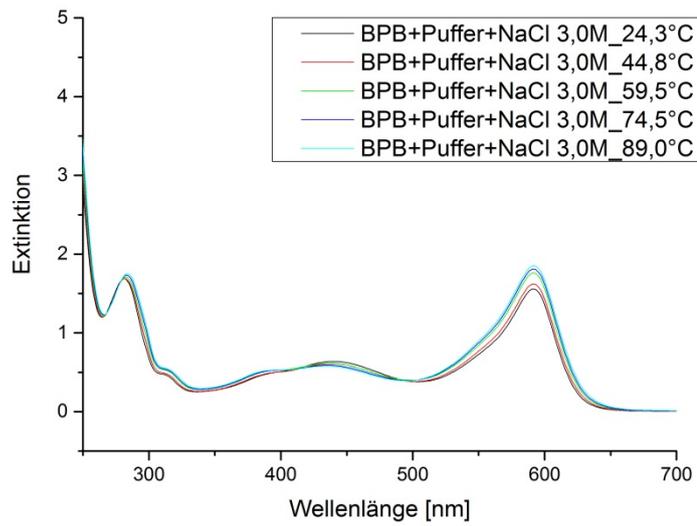
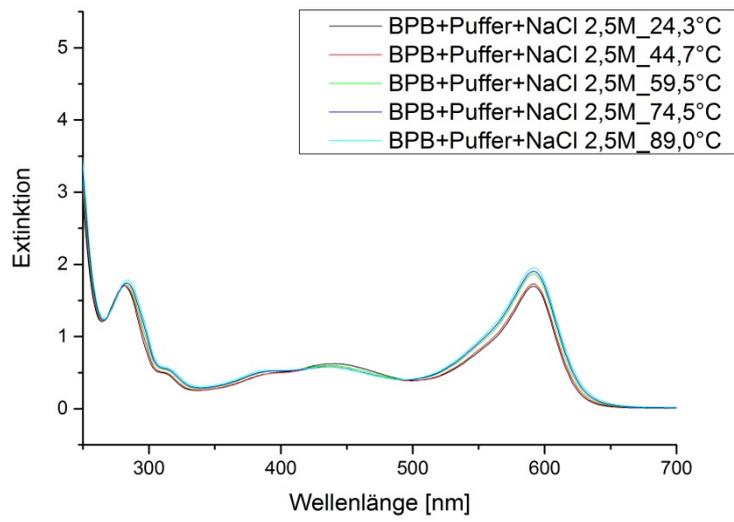


Abb. D.11 UV-Spektren Bromphenolblau bei pH10 für verschiedene Temperaturen

E Anhang







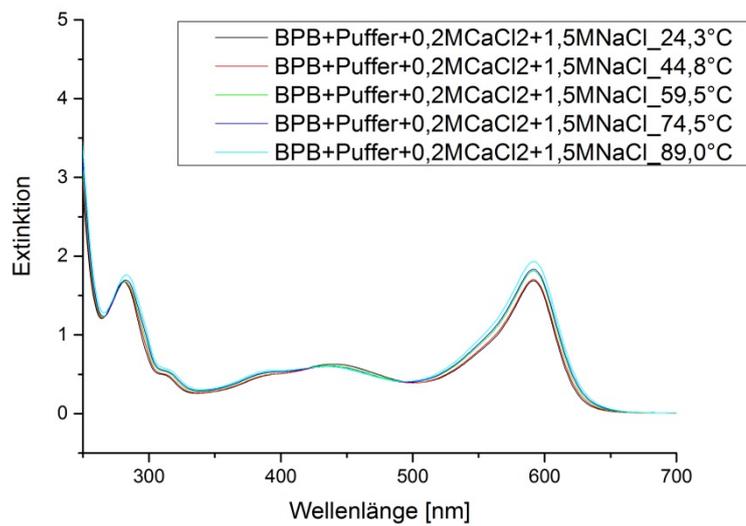
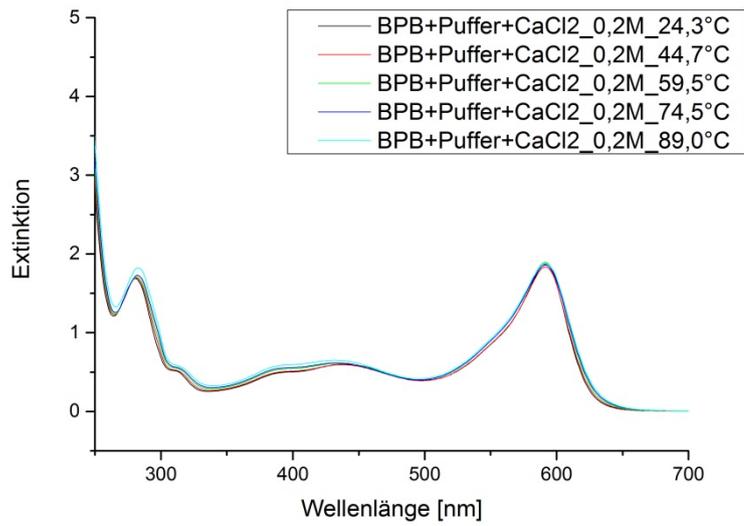


Abb. E.1 Mit dem Shimadzu-Spektrophotometer gemessene Extinktionen von Bromphenolblau (BPB) für unterschiedliche Temperaturen und Salzkonzentrationen

Tab. E.1 Mit dem Shimadzu-Spektrophotometer empirisch ermittelte pKs-Werte für Bromphenolblau (BPB) für variierende Salz-Konzentrationen und Temperaturen

c NaCl [mol/kg] / T [K]	297,45	317,85	332,65	347,65	362,15
0,5	4,076	4,076	4,090	4,307	4,195
1	4,005	3,985	4,005	4,232	4,032
1,5	3,975	3,953	3,983	4,206	4,007
2	3,875	3,861	3,880	4,071	3,897
2,5	3,824	3,807	3,829	4,013	3,795
3	3,790	3,771	3,784	3,977	3,727
1,5M NaCl/0,2m CaCl ₂	3,709	3,627	3,659	3,765	3,533
0,2 CaCl ₂	3,620	3,612	3,631	3,789	3,505

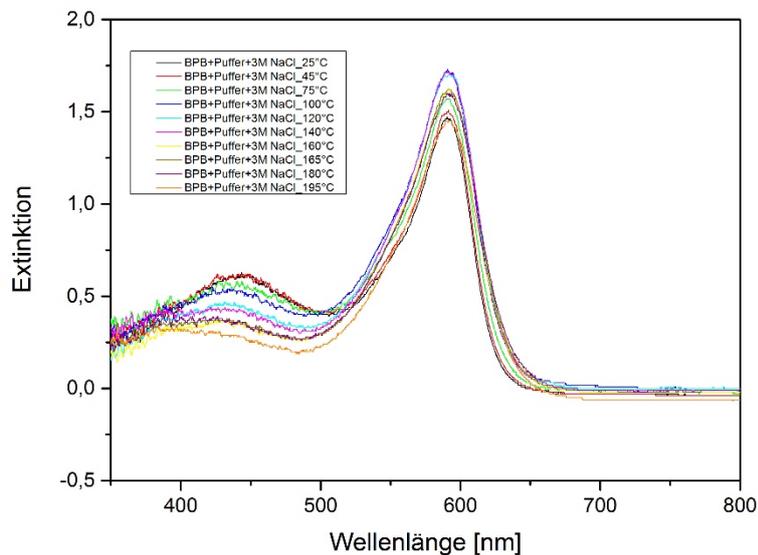


Abb. E.2 Mit der UV-Sonde gemessene Extinktionen von Bromphenolblau (BPB) für 3M NaCl-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen

Tab. E.2 Mit dem Druckreaktor empirisch ermittelte pKs-Werte für Bromphenolblau (BPB) für 3M NaCl-Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen

c NaCl [mol/kg] / T [°C]	373,15	393,15	413,15	433,15	438,15
3	3,981	3,864	3,921	3,904	4,048

F Anhang

Fluidzusammensetzung Geothermalwasser Bruchsal

Tab. F.1 Aktivität [Bq/kg] ausgesuchter natürlicher Radionuklide der Bruchsal Geothermieanlage, Reservoirzusammensetzung (Eggeling, Genter, Kölbl & Münch, 2013).

Radionuklid	Konzentration [Bq/kg]
²²² Rn	37,8 ± 2,8
²²⁴ Ra	9,38 ± 0,7
²²⁶ Ra	28,2 ± 1,3
²²⁸ Ra	15,4 ± 0,9
²²⁸ Th	n.a.*
²³² Th	n.a.*
²³⁸ U	n.a.*
⁴⁰ K	107 ± 7

n.a. – nicht analysiert

* Frühere Analysen haben gezeigt, dass weder ²²⁸, ²³²Th noch ²³⁸U in nachweisbaren Aktivitäten vorlagen

Tab. F.2 Fluidzusammensetzung im Vorlauf/Reservoir inklusive Schwermetallbelastung (SM) der Bruchsal Geothermieanlage. SM Analysen wurden von der Hydroisotop GmbH durchgeführt. [1] (Mergner, Eggeling, Köbel, & Münch, 2012), [2] (Mundhenk, 2013), [3] (Stober, 2014), [4] (Hydroisotop, 2011)

Bestandteil	Konzentration	Einheit	Referenz
Na ⁺	32,4 – 36,8	g/L	[1] [2]
Li ⁺	155	mg/L	(Hydroisotop, 2011)
Ca ²⁺	7,2 -7,9	g/L	[1][2]
K ⁺	3,2 – 3,3	g/L	[2] [1]
Mg ²⁺	150 - 340	mg/L	[2] [1]
NH ₄ ⁺	42	mg/L	(Hydroisotop, 2011)
Sr ²⁺	380	mg/L	
Ba ²⁺	8	mg/L	
Br ⁻	304	mg/L	
SO ₄ ²⁻	303	mg/L	
F ⁻	4	mg/L	
J ⁻	1.2	mg/L	
Cl ⁻	70,7 - 74,3	g/L	[1] [2]
HCO ₃ ⁻	340 - 363	mg/L	[1] [4]
Pb	2,6	mg/l	(Hydroisotop, 2011)
Mn _{tot}	25,8	mg/l	
Zn	17	mg/l	
Fe _{tot}	52,1	mg/l	
Fe ²⁺	35,2	mg/l	
Fe ³⁺	16,9	mg/l	
As _{tot}	12	mg/l	
As ³⁺	11	mg/l	
As ⁵⁺	1	mg/l	
HAsO ₄ ²⁻	1,9	mg/l	

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum
Boltzmannstraße 14
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de