

# **Die Geothermie-Bohrung Hamburg - Allermöhe Eine Analyse mit Hilfe reaktiver Transportsimulation**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Diplom - Physiker**

**Roland Wagner**

aus Wissen

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christoph Clauser  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Stefan M. Luthi  
Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Thomas Kohl

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Mai 2006

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehr- und Forschungsgebiet für Angewandte Geophysik der RWTH Aachen angefertigt. Sie ist während der Bearbeitung der Forschungsprojekte „Szenarien der Entstehung von Anhydrit-Zementation in geothermischen Lagerstätten“ und „Keimbildungsgesteuerte Zementation in geothermisch nutzbaren Reservoiren“ entstanden, die vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit finanziert wurden (BMU; Förderkennzeichen: 0327095 bzw. 0327095B)

Ohne die Hilfe und Unterstützung meiner Familie wäre der erfolgreiche Abschluss dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gilt vor allen meinen Eltern.

Michael Kühn danke ich herzlich für die (leider viel zu kurze) Zusammenarbeit und für die engagierte Betreuung meiner Dissertation. Ebenso möchte ich meinen langjährigen Kollegen Volker Rath und Hansgeorg Pape für ihre Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

Ein spezielles Dankeschön geht an Christoph Clauser, für die Möglichkeit, eine sehr spannende und interdisziplinäre Dissertation zu schreiben und für das Referat meiner Arbeit, Stefan M. Luthi und Thomas Kohl, für die Übernahme des Koreferats und ihr Interesse an meiner Arbeit, meine Kollegen Juliane Arnold, Lydia Dijkshoorn, Margarethe Linek, Andreas Hartmann, Norbert Klitzsch, Ute Kreutz, Darius Mottaghy und Renate Pechinig für die kollegiale und freundschaftliche Atmosphäre in der Geophysik, Jörn Bartels, nicht nur für zahllose Antworten auf zahllose SHEMAT-Fragen, Volker Meyn, für die Bereitstellung der Versuchsergebnisse, ohne die meine Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Für die mühsame Korrektur meiner Rechtschreibung danke ich Sabine Schuh. Dank gilt auch Oliver Baur, Klaudia Huber, Dirk Kemper und André Meyer, für die zahlreichen Ablenkungen vom Schreiben meiner Arbeit.



## Zusammenfassung

Die Bohrung Allermöhe 1 bei Hamburg wurde im Jahr 1998 abgeteuft, um aus dem dort in 3300 m Tiefe anstehenden Rhät-Sandstein Thermalwasser für geothermische Heizzwecke zu fördern. Porosität und Permeabilität des Speichergesteins waren jedoch durch massive Anhydrit-Zementation so stark reduziert, dass ein wirtschaftlicher Betrieb der geplanten geothermischen Heizzentrale (GHZ) an diesem Standort nicht möglich war. Da eine ähnlich starke Anhydrit-Zementation des Rhät nur aus der Bohrung Neuruppin 1 bekannt war, stellte sich die Frage nach der Häufigkeit des Auftretens solcher Phänomene und dem damit verbundenen Aufschlussrisiko. Aufgrund der retrograden Löslichkeit von Anhydrit sind Entstehungsszenarien wahrscheinlich, welche eine Ausfällung von  $\text{CaSO}_4$  durch Temperaturabnahme bewirken. Die Belastbarkeit solcher Hypothesen lässt sich mit Hilfe der Simulation reaktiver Strömung untersuchen. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine an experimentellen Daten kalibrierte Reaktionskinetik, welche die Lösung und Ausfällung von Anhydrit bei hohen Temperaturen und Salinitäten beschreibt. Aufgrund des Mangels an entsprechenden Daten wurde an der TU-Clausthal ein Kernflutungsversuch konzipiert, um die Ausfällung von Anhydrit in einem Kern aus Bentheimer Sandstein unter Reservoirbedingungen zu untersuchen. Die zeitliche Entwicklung der Zementation konnte mit Hilfe von röntgentomographischen Aufnahmen während des Experiment beobachtet werden. Die Auswertung des Versuches ergab, dass die Anhydrit-Ausfällung durch eine porenradienabhängige Keimbildungswahrscheinlichkeit geprägt ist und erst bei  $\text{CaSO}_4$ -Übersättigungen von mehr als 1,5 geschieht. Durch diesen Prozess entstehen periodische Zementationsmuster im Kern, die in gleicher Weise auch in Proben aus der Bohrung Allermöhe 1 und Neuruppin 1 gemessen wurden.

Aus den Ergebnissen dieses Versuches wurde eine statistische, keimbildungsgesteuerte Reaktionskinetik entwickelt, mit welcher die Entstehung und das Wachstum von Anhydrit-Kristallen genauso wie im Experiment beschrieben werden kann. Diese Kombination von Kontinuums-Theorie und statistischen Nukleationsprozessen ist ein neuer Ansatz, womit Keimbildungsprozesse auf makroskopischer Skala simuliert werden können, und der darüber hinaus eine plausible Erklärung für die in Bohrkernen gemessenen periodischen Zementationsmuster in grobporigen Sedimenten liefert.

Die Simulation reaktiver Strömung auf Reservoirskala zeigt, dass als Entstehungsszenarien der Anhydrit-Zementation episodische Hochtemperaturereignisse wahrscheinlich sind, wobei heiße Fluide aus tieferen Reservoiren durch vertikale Klüfte in Richtung Erdoberfläche strömen und im Rhät-Aquifer austreten. Das im kühleren Formationswasser des Rhät gelöste Kalziumsulfat fällt dort aus, wo die Gesteinsmatrix durch die aus den Klüften austretenden heißen Fluide erwärmt wird. Die auf diese Art verursachte Zementation ist ein Ereignis, dessen Auswirkung auf die unmittelbare Umgebung der Störungszone beschränkt bleibt. Die Permeabilität solch eines zementierten Reservoirs kann durch Verpressen einer kalten, salzhaltigen Sole verbessert werden. In dieser Arbeit wurde erstmals untersucht, wie durch eine kombinierte chemische und mechanische Stimulation die Permeabilität zementierter Reservoirs unter geeigneten Bedingungen um Größenordnungen verbessert werden kann.



## Abstract

Precipitation of minerals in hydrothermal reservoirs can decrease porosity and permeability significantly. In these cases, the amount of hot water produced by hydrothermal heat mining installations is far too low for an economical use of the resource. Massive anhydrite cementation of formerly highly porous sandstones was found at two locations within the North German Basin. These examples illustrate that the processes causing pore space clogging need to be understood in more detail in order to reduce the exploration risk with respect to heat mining.

Due to the lack of solubility data of anhydrite at high temperatures ( $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and salinities ( $> 100\text{ g NaCl L}^{-1}$ ), a core flooding experiment was performed in order to determine kinetic rate law parameters for reactive flow simulations. A Bentheim sandstone core was flooded with a highly saline NaCl solution oversaturated with respect to  $\text{CaSO}_4$ . A spatially constant thermal gradient was maintained in the core increasing from  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  at the core inlet to  $123\text{ }^{\circ}\text{C}$  at the core outlet. Because  $\text{CaSO}_4$  is less soluble at higher temperatures, anhydrite was expected to precipitate towards the outlet of the sandstone core. From time to time during the experiment the core was scanned by X-ray tomography to investigate the temporal development of crystal growth. Under experimental conditions, precipitation of anhydrite can only occur at high core temperature, where the  $\text{CaSO}_4$  supersaturation  $\Omega$  exceeds a threshold value of  $\Omega = 1.5$ . As a result, the anhydrite distribution within the core has a periodical cementation pattern: The growth of anhydrite crystals reduces the supersaturation of  $\text{CaSO}_4$ , and thus inhibits further growth in the direction of flow, until fluid mixing by diffusion compensates for the concentration deficit again.

The core flooding experiment was simulated applying (1) the Pitzer activity-coefficient approach suited for solutions at high ionic strength, (2) a new developed stochastic approach for anhydrite nucleation, which incorporates a relationship between nucleation probability, supersaturation and pore size-distribution, and (3) a reaction rate law which considers a coupling between crystal surface area and reaction rate. The simulation fits the experimental data well. The low nucleation probability and the threshold supersaturation value for precipitation cause a cementation pattern similar to the pattern in the core flooding experiment, but on a much larger spatial scale.

Large scale reservoir simulations suggest that minerals such as anhydrite may clog the pore space near of fault zones which had been activated temporarily by seismic events. Without an additional heat event, anhydrite will only precipitate in small amounts where strata-bound flow is directed down-dip into deep and warmer regions of the reservoir.

However, the productivity of a massive cemented reservoir can be increased by chemical stimulation, i. e. the forced dissolution of anhydrite around the borehole and on fracture walls in response to the injection of cold brines.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Geothermie . . . . .	1
1.2	Geothermische Heizzentralen . . . . .	2
1.3	Die Geothermiebohrung Hamburg-Allermöhe . . . . .	3
1.4	Ziel der Arbeit . . . . .	3
1.5	Inhalt der Arbeit . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1	Strömung und Transport . . . . .	7
2.1.1	Strömung . . . . .	8
2.1.2	Wärmetransport . . . . .	9
2.1.3	Stofftransport . . . . .	9
2.1.4	P-T-Eigenschaften des Systems . . . . .	10
2.1.5	Nichtlineare Strömung . . . . .	11
2.1.6	Diskretisierung und Stabilität der Lösung . . . . .	13
2.2	Reaktiver Transport . . . . .	15
2.2.1	Chemisches Gleichgewicht . . . . .	15
2.2.2	Reaktionskinetik . . . . .	20
2.2.3	Nukleationskinetik . . . . .	22
2.3	Porenraummodelle . . . . .	23
2.3.1	Klassische Porenraummodelle . . . . .	24
2.3.2	Fraktales Porenraummodell . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Keimbildung im Porenraum von Geothermiespeichern</b>	<b>29</b>
3.1	Laborversuche . . . . .	29
3.1.1	Durchströmungsexperimente unter Reservoirbedingungen . . . . .	29
3.1.2	Auswertung der Versuche . . . . .	34
3.2	Simulation der Keimbildung . . . . .	37
3.2.1	Keimbildung und Keimwachstum . . . . .	38
3.2.2	Kopplung von Nukleation und Transport . . . . .	40
3.2.3	Simulationsergebnisse . . . . .	42
3.2.4	Bewertung der Simulationsergebnisse . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Entstehungsszenarien der Anhydrit-Zementation</b>	<b>51</b>
4.1	Zementationsmuster in der Bohrung Allermöhe 1 . . . . .	51
4.2	Zementationsmuster in Bohrkernen . . . . .	52

## *Inhaltsverzeichnis*

4.3	Schichtgebundene Konvektion . . . . .	56
4.4	Episodische Hochtemperaturereignisse . . . . .	59
4.5	Bewertung der Entstehungsszenarien . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Überwinden von Permeabilitätsbarrieren</b>	<b>65</b>
5.1	Chemische Stimulation . . . . .	65
5.2	Chemische und mechanische Stimulation . . . . .	68
5.3	Bewertung der Stimulationsergebnisse . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>81</b>
<b>A</b>	<b>Diskretisierung</b>	<b>89</b>
<b>B</b>	<b>Tabelle der verwendeten Symbole</b>	<b>97</b>

# 1 Einleitung

Der weltweit zunehmende Verbrauch fossiler Brennstoffe hat unabsehbare Auswirkungen auf das Erdklima zur Folge. Die bei der Verbrennung von Kohle und Erdöl emittierten Treibhausgase, insbesondere Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), gelten als Auslöser der globalen Erwärmung. Um diesem Trend entgegenzuwirken, schreibt das Kioto-Protokoll zur Ausgestaltung der Klima-Rahmenkonvention der Vereinten Nationen verbindliche Ziele für die Verringerung der anthropogen verursachten Emission um durchschnittlich 5,2% bis zum Jahr 2012 bezüglich der Emission des Jahres 1990 fest. Die Bundesrepublik Deutschland hat sich mit der Ratifizierung des Protokolls im Jahr 2002 dazu verpflichtet, den Ausstoß von Treibhausgasen bis 2012 um 21% gegenüber dem Stand von 1990 zu senken (BMU, 2002). Dieses Ziel soll u. a. durch eine intensivere Nutzung regenerativer Energiequellen (Sonne, Wind, Wasser und Geothermie) erreicht werden, wobei ihr Anteil am Gesamtenergieverbrauch bis 2020 auf mindestens 20% erhöht werden soll.

Gegenüber konventionellen Energieträgern haben regenerative Energiequellen den Nachteil, dass sie nicht immer dort erschlossen werden können, wo Energiebedarf besteht. Die Gewinnung von elektrischer Energie aus Erdwärme ist ohne besondere technische Maßnahmen beispielsweise nur an Standorten möglich, wo an der Erdoberfläche austretender heißer Dampf die Installation von Turbinenkraftwerken zur Umwandlung mechanischer in elektrischer Energie ermöglicht (in Europa z. B. in Island, Italien). In Deutschland existieren keine natürlichen Dampflagerstätten, sodass hier geothermische Energie derzeit nur zur direkten Gebäude- oder Prozessheizung genutzt wird. Der bundesweite Bedarf an Wärmeenergie hat einen Anteil von etwa 60% am gesamtem jährlichen Energieverbrauch und wird hauptsächlich durch Verbrennung fossiler Brennstoffe gedeckt (BMWA, 2004; Clauser, 2006). Durch eine gesteigerte Nutzung geothermischer Energie für Heizzwecke könnte die jährliche  $\text{CO}_2$ -Emission deutlich reduziert werden.

## 1.1 Geothermie

Unter geothermischer Energie wird die im Gestein der Erdkruste gespeicherte thermische Energie verstanden. Infolge des geothermischen Wärmeflusses sowie der in den Gesteinen der Erdkruste durch Zerfall radioaktiver Elemente freigesetzten Wärme und der im jährlichen Mittel etwa konstanten Wärmeabstrahlung an der Erdoberfläche stellt sich in der Erdkruste ein mittlerer thermischer Gradient von etwa  $0,03 \text{ K m}^{-1}$  ein.

Um geothermische Energie nutzen zu können, muss sie mit Hilfe eines geeigneten Energieträgers an die Erdoberfläche transportiert werden. Die unterschiedlichen geothermischen Speichersysteme können folgendermaßen klassifiziert werden: In **hydrothermalen Hochenthalpie-Systemen** sind heiße Gase oder Fluide mit Temperaturen über  $150^\circ\text{C}$  Energieträger, die über natürliche Wegsamkeiten oder Bohrungen aus natürlichen bzw.

künstlich erzeugten Lagerstätten an die Erdoberfläche gelangen. Der Dampfdruck der heißen Gase ist aufgrund der hohen Gesteinstemperatur so hoch, dass ihre Wärmeenergie in speziellen Turbinenkraftwerken in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Natürliche hydrothermale Systeme treten oft in Gebieten mit hoher tektonischer oder vulkanischer Aktivität auf. Durch Verpressen von kaltem Wasser in das heiße Gestein können auch an Orten mit hohem geothermischen Gradienten künstliche, für Wasser und Dampf durchlässige Wärmetauscher geschaffen werden. In diese Wärmetauscher wird Wasser gepumpt, das als heißer Dampf über eine Förderbohrung an die Erdoberfläche gelangt. Ein aktuelles Beispiel in Europa ist der Wärmetauscher bei Soultz-sous-Forêts (Frankreich).

**Hydrothermale Niedrigenthalpie-Systeme** sind Thermalwasser-Aquifere mit Temperaturen zwischen etwa 60 °C und 120 °C. In sog. geothermischen Heizzentralen (GHZ) wird die Wärmeenergie heißer Tiefenwässer in lokale Fernwärmenetze transportiert. In Kapitel 1.2 werden GHZ ausführlicher beschrieben.

Das oberflächennahe geothermische Potenzial kann mit Hilfe von Erdwärmesonden oder Grundwasserpumpen nutzbar gemacht werden. Diese Anlagen benötigen zusätzlich Wärmepumpen, da die erreichbaren Temperaturen im flachen Untergrund für eine direkte Wärmenutzung zu niedrig sind. Diese sog. **flachen geothermischen Systeme** werden in großer Zahl für die Wärmeversorgung von einzelnen Wohnhäusern oder größeren Gebäuden eingesetzt. Ihre Anzahl beträgt in der BRD etwa 51.000 mit einer gesamten Wärmeleistung von etwa 780 MW (Clauser, 2006). Ihr Anteil am gesamten Wärmebedarf für Gebäude- und Prozessheizung ist gegenwärtig noch unbedeutend.

## 1.2 Geothermische Heizzentralen

In geothermischen Heizzentralen wird die thermische Energie heißer Wässer, die aus tiefen Aquiferen gepumpt werden, nutzbar gemacht. Unter den Aquiferen des Norddeutschen Beckens gilt der Rhät-Sandstein als besonders geeigneter Nutzhorizont für hydrothermale Energiegewinnung, da er aufgrund seiner Tiefenlage von überwiegend 2000 m – 3000 m entsprechend hohe Temperaturen besitzt. Darüber hinaus ist das Speichervolumen des Rhät aufgrund hoher Schichtmächtigkeiten von bis zu 300 m z. B. in den Randsenken von Salzstöcken in Schleswig-Holstein besonders groß (Schenck et al., 2000). Die petrophysikalischen Eigenschaften der Rhät-Sandsteine sind weitgehend bekannt, da eine große Zahl von Tiefbohrungen zumeist aus erdölgeologischer Sicht niedergebracht wurden (z. B. Gaupp, 1991; Scholle, 1992; Bartels und Iffland, 2000; Schulz und Röhling, 2000; Schenck et al., 2000; Vath, 2003).

Auch ihre weiträumige Verbreitung prädestinieren sie für eine geothermische Nutzung. Aus dem Rhät produzieren die geothermischen Heizzentralen Waren/Müritz (seit 1984), Neubrandenburg (seit 1988) und Neustadt-Glewe (seit 1995) (z. B. Bartels und Iffland, 2000). Abbildung 1.1 zeigt die Prinzipskizze der GHZ Neustadt-Glewe. Die heißen Tiefenwässer werden über eine Förderbohrung aus dem Reservoir an die Erdoberfläche gepumpt und dort in den Wärmetauscher der GHZ geleitet. Die Tiefenwässer sind aufgrund ihrer hohen Mineralisierung mit bis zu 300 g L<sup>-1</sup> sehr korrosiv und darum nicht für den

Transport durch das lokale Fernwärmenetz geeignet. Daher werden die abgekühlten Tiefenwässer in einem Abstand von einigen Kilometern von der Förderbohrung entfernt wieder in das Reservoir injiziert. Der Abstand zwischen Förder- und Injektionsbohrung muss so groß sein, dass ein thermischer Kurzschluss während der Betriebsdauer der Anlage nicht erfolgen kann. Aufgrund der hohen Investitionskosten für das Abteufen von Produktions- und Injektionsbohrung ist eine Fördermenge von etwa  $80 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  erforderlich, um einen wirtschaftlichen Betrieb über eine Dauer von mindestens 30 Jahren zu ermöglichen. Um diese Förderrate erreichen zu können, müssen Porosität und Permeabilität des Reservoirs mindestens 20 % bzw.  $10^{-13} \text{ m}^2$  betragen (Schenck et al., 2000).

Vor dem Abteufen der Bohrungen ist von vorrangigem Interesse, ob der Aquifer an dem geplanten Standort die für eine wirtschaftliche Nutzung erforderlichen Permeabilitäten und Porositäten besitzt. Über die regionale Variation von Tiefe und Mächtigkeit von Reservoiren existieren oft genaue Modelle aus seismischen Messungen sowie Vorstellungen über die Faziesbedingungen zum Sedimentationszeitraum. Dagegen können Porositäten und Permeabilitäten durch sekundäre geochemische Prozesse während der Diagenese erheblich reduziert sein. Das betrifft vor allem die Ausfällung von zementbildenden Mineralen, wie zum Beispiel Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) im Porenraum. Aus diesen Unsicherheiten in der Vorhersage der petrophysikalischen Eigenschaften eines Geothermiespeichers folgt ein Aufschlussrisiko am jeweiligen Standort einer geplanten GHZ.

### 1.3 Die Geothermiebohrung Hamburg-Allermöhe

Im Hamburger Raum steht der Rhät westlich des Salzstocks Reitbrook in einer Tiefe von etwa 3200 m an (Baermann et al., 2000a). Geologische Vorerkundungen prognostizierten eine Reservoirtemperatur von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Schichtdicke von etwa 40 m, was diesen Speicher für eine geothermische Nutzung besonders gut geeignet erscheinen ließ (Baermann et al., 2000a). Aus diesem Grund wurde im Jahr 1997 die Erdölbohrung Allermöhe 1 von 2178 m auf 3305 m vertieft, um den Rhät als geothermisches Reservoir zu erschließen. Entgegen aller Erwartungen erbrachten Pumptests bei einer Druckabsenkung von 500 m nur eine Förderrate von etwa  $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  (Tran-Viet et al., 1998; Baermann et al., 2000a). *In situ*-Untersuchungen ergaben eine mittlere Permeabilität von nur  $3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ . Die Permeabilität liegt damit etwa zwei Größenordnungen unter dem Wert, der für eine wirtschaftliche Nutzung des Horizonts notwendig ist. Untersuchungen an Bohrkernen zeigten, dass der Porenraum des Rhätsandsteins, insbesondere solche Bereiche mit einer ursprünglich hohen Porosität, weitgehend mit Anhydrit zementiert ist (z. B. Baermann et al., 2000a; Meyn, 2003; Pape et al., 2005a).

### 1.4 Ziel der Arbeit

Um die Entstehung solcher Permeabilitätsbarrieren zu untersuchen, wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) das interdisziplinäre Forschungsvorhaben *Szenarien der Entstehung von Anhydrit-Zementation in geothermi-*

*schen Lagerstätten*<sup>1</sup> (im Folgenden kurz Projekt A) gefördert. An der Bearbeitung dieses Projektes waren folgende Arbeitsgruppen beteiligt: (1) das Institut für Angewandte Geophysik der RWTH Aachen (in koordinierender Funktion), (2) der Arbeitsbereich Wasserwirtschaft und Wasserversorgung der TU Hamburg-Harburg, (3) das Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der TU Clausthal, (4) das Dresdner Grundwasserforschungszentrum (e.V.), (5) das Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt sowie (6) die Geothermie Neubrandenburg GmbH.

Ziel des Projektes war es,

- die petrophysikalischen Voraussetzungen zu verstehen, die im Rhät zu einer Versiegung des Porenraums durch Zementation mit Anhydrit führen;
- geologische Szenarien zur Entstehung von Anhydrit-Zementation zu entwickeln;
- und technische Maßnahmen zu diskutieren, auf welche Art solche Permeabilitätsbarrieren überwunden werden können.

Nach Abschluss dieses Projektes wurde das Anschlussvorhaben *Keimbildungsgesteuerte Zementation in geothermisch nutzbaren Reservoiren*<sup>2</sup> (im Folgenden kurz Projekt B) begonnen, da insbesondere der Zusammenhang zwischen Porenraumstruktur und Zementation komplexer war als zu Beginn von Projekt A angenommen. Aus der Bearbeitung der Problemstellung von Projekt A ist die vorliegende Arbeit entstanden.

Für das Verständnis der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse der Überprüfung der Archivunterlagen von etwa 600 Tiefbohrungen in Nordostdeutschland von Bedeutung (Vath, 2003). Diese Untersuchung ergab, dass eine ähnlich starke Zementation wie diejenige bei Allermöhe nur in der Geothermiebohrung Neuruppin Gt/Nn 1/88, etwa 60 km nordwestlich von Berlin, beobachtet wurde (Vath, 2003). Der Standort Neuruppin ist für die Frage nach den Ursachen der Anhydrit-Zementation von besonderem Interesse, da in der Bohrung Neuruppin Gt/Nn 2/87, die nur 1050 m von der Bohrung Neuruppin Gt/Nn 1/88 abgeteuft wurde, im Gegensatz zu dieser nur unbedeutende Anhydritkonzentrationen gefunden wurden.

Um die räumlichen Verteilungsmuster der Anhydrit-Zementation des Rhät untersuchen zu können, müssen die geochemischen, hydrodynamischen und geothermischen Prozesse verstanden werden, die zu ihrer Entstehung führten. Diese sind sehr komplex und stehen miteinander in Wechselwirkung. Mit Hilfe geeigneter numerischer Simulationen kann jedoch ein Verständnis dieser Zementationsprozesse erzielt werden.

## 1.5 Inhalt der Arbeit

Die Grundlagen für die Simulation reaktiver Strömung und ihre Wechselwirkungen im Porenraum geothermischer Reservoire werden in Kapitel 2 beschrieben. Die Darstellung

---

<sup>1</sup>Förderkennzeichen des BMU: 0327095, Projektlaufzeit: 1.6.2000 - 30.9.2003

<sup>2</sup>Förderkennzeichen des BMU: 0327095B, Projektlaufzeit: 1.4.2005 - 31.3.2007

orientiert sich dort an den spezifischen Eigenschaften des numerischen Modells SHEMAT (Clauser, 2003), das für die Simulationen in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Mit SHEMAT können Strömung, Wärme- und Stofftransport sowie chemische Reaktionen auf einem regulären Finite Differenzen-Gitter (FD-Gitter) simuliert werden. Dabei wird die Abhängigkeit der Materialeigenschaften von Wasser und Gestein von Druck und Temperatur berücksichtigt. Die Transportgleichungen und die chemischen Reaktionen werden nacheinander für jeden Zeitschritt berechnet (sog. *Operator Splitting Method*). Aufgrund der temperatur- und druckabhängigen Materialeigenschaften sind die Transportgleichungen nicht mehr linear und erfordern zu ihrer Lösung spezielle Iterationsverfahren. Angesichts der großen Zahl der beim reaktiven Transport beteiligten Prozesse wird in Kapitel 2 auf eine vergleichende Darstellung von SHEMAT mit anderen numerischen Methoden verzichtet. SHEMAT wurde mit verschiedenen Verifikationen getestet und mit anderen Simulationsprogrammen verglichen (Bartels et al., 2003, 2005).

In Kapitel 2.1 werden die Bilanzgleichungen für Strömung, Wärme- und Speziestransport diskutiert. Im Anschluss daran folgt eine Untersuchung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von physikalischen Größen, durch welche die drei Bilanzgleichungen miteinander gekoppelt werden. Hiernach folgt eine Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Diskretisierung der Bilanzgleichungen. Die Theorie reaktiver Strömung und die Grundlagen geochemischer Modellierung werden in Kapitel 2.2 dargestellt. Die Ausfällung und Lösung von Mineralen und die daraus resultierende Veränderung von Porosität und Permeabilität wird in Kapitel 2.3 beschrieben.

In Kapitel 3.1 werden die petrophysikalischen Voraussetzungen für die Zementation von porösen Sandsteinen mit Anhydrit untersucht. Mit Hilfe von Ergebnissen aus einem Kernflutungsexperiment wird eine statistische, keimbildungsgesteuerte Reaktionskinetik entwickelt (Kapitel 3.2), mit deren Hilfe die Entstehung und das Wachstum von Anhydrit-Kristallen in Sandsteinen beschrieben werden kann. Diese Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Keimbildung und Massentransport stellt einen neuen Ansatz dar, womit diese unterschiedlichen Prozesse auf einer makroskopischen Skala simuliert werden können.

Die Übertragung dieser numerischen Methode auf einer Reservoirskala sowie die Bewertung und Simulation von geologischen Entstehungsszenarien der Anhydrit-Zementation folgt in Kapitel 4.4. In Kapitel 5 werden erstmals technische Maßnahmen zur Überwindung von Permeabilitätsbarrieren durch Kombination hydraulischer und chemischer Stimulation beschrieben.

Die in den Kapiteln 3, 4 und 5 dargestellten Ergebnisse sind teilweise bzw. insgesamt Gegenstand der folgenden Publikationen:

- H. Pape, C. Clauser, J. Iffland, R. Krug und R. Wagner: Anhydrite Cementation and Compaction in Geothermal Reservoirs, *Int. J. Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42, 1056-1069, 2005 (doi:10.1016/j.ijrmms.2005.05.007)
- R. Wagner, M. Kühn, V. Meyn, H. Pape, U. Vath und C. Clauser, Numerical Simulation of Pore Space Clogging in Geothermal Reservoirs by Precipitation of Anhydrite, *Int. J. Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42, 1070-1081, 2005 (doi:10.1016/j.ijrmms.2005.05.008)

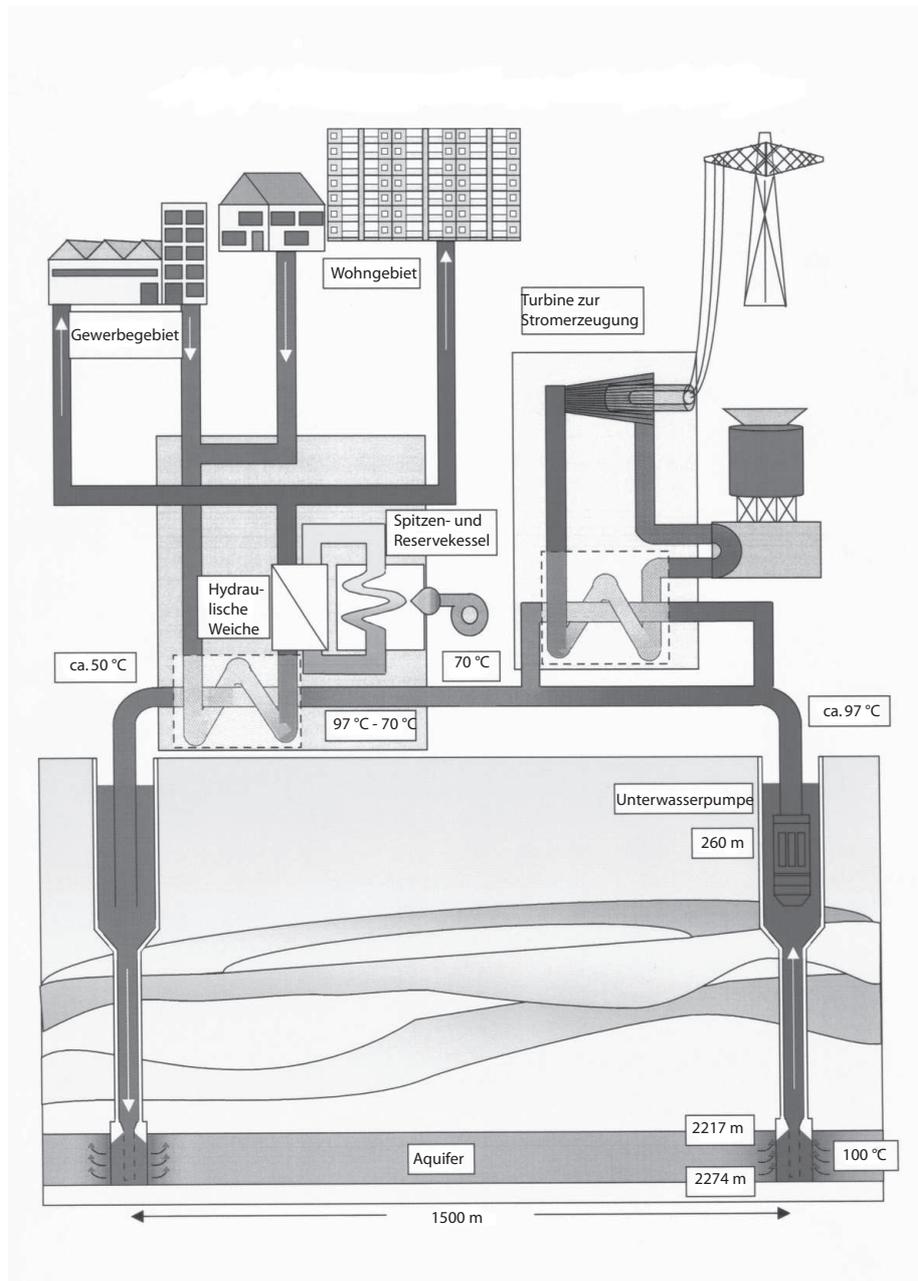


Abbildung 1.1: Die geothermische Heizzentrale Neustadt-Glewe fördert heißes Thermalwasser mit Temperaturen von etwa 100 °C aus ca. 2250 m Tiefe. Das seit 1995 bestehende Heizwerk mit einer Leistung von ca. 11 MW, von denen 4,5 MW geothermisch geleistet werden, versorgt 1300 Haushalte sowie 22 Gewerbebetriebe mit Fernwärme. Über eine *Organic-Rankine-Cycle* (ORC)-Wärme­kraftmaschine wird seit 2003 Strom erzeugt. Diese Pilot-Anlage ist Deutschlands erstes geothermisches Kraftwerk (Bildquelle: Erdwärme-Kraft GbR Neustadt-Glewe, <http://www.erdwaerme-kraft.de>).

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die numerische Simulation reaktiver Strömung in geothermischen Lagerstätten erörtert. Für die Simulation von Strömung und Wärme in tiefen Aquiferen oder klüftig-porösen Geothermiespeichern existiert eine Anzahl kommerzieller und frei zugänglicher Simulationsprogramme, die für die Untersuchung unterschiedlicher Problemstellungen geeignet sind. Einen Überblick hierüber und eine Gegenüberstellung programmspezifischer Eigenschaften beschreiben Sanyal et al. (2000). In dieser Arbeit wurde der Finite Differenzen-Simulator SHEMAT (Clauser, 2003) eingesetzt und weiterentwickelt. SHEMAT besitzt ein Modul zur Berechnung chemischer Reaktionen bei hohen Salinitäten und Temperaturen und ist darum für die Simulation reaktiver Strömung in tiefen Aquiferen geeignet.

Der Berechnung reaktiver Prozesse geht die Simulation von Strömung, Wärme- und Stofftransport voraus. In den Kapiteln 2.1.1 (Strömung), 2.1.2 (Wärmetransport) und 2.1.3 (Stofftransport) werden die entsprechenden partiellen Differentialgleichungen (PDGL) erörtert. Die Abhängigkeit der Materialeigenschaften von den thermodynamischen Systemvariablen wird in Kapitel 2.1.4 (P-T-Eigenschaften des Systems) beschrieben. In dieser Arbeit werden Szenarien untersucht, in denen die mittlere Strömungsgeschwindigkeit um Größenordnungen variiert. Unter diesen Voraussetzungen kann sich das Verhalten von Strömung grundlegend verändern. In Kapitel 2.1.5 (Nicht-lineare Strömung) werden verschiedene Strömungsgesetze und ihre Anwendung diskutiert. Die Diskretisierung der PDGL auf einem FD-Gitter wird in Kapitel 2.1.6 (Diskretisierung und Stabilität der Lösung) kurz skizziert. Eine ausführlichere Darstellung der Numerik wird im Anhang gegeben.

Das chemische Gleichgewicht variiert mit Druck, Temperatur und Salinität. Die Wechselwirkung zwischen gelösten Ionen im Fluid und verschiedenen Mineralen ist äußerst komplex und kann nur mit Hilfe spezieller Wechselwirkungsmodelle beschrieben werden, mit denen die Aktivitäten gelöster Spezies berechnet werden können. Hierfür wird in SHEMAT ein Wechselwirkungsmodell nach Pitzer (1991) verwendet, welches die Aktivität aller Spezies und hieraus die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen bei hohen Ionenstärken berechnet. Die zugrunde liegende Theorie wird in den Geowissenschaften oft „Kinetische Theorie“ genannt und ist in Kapitel 2.2 beschrieben.

In Kapitel 2.3 wird ein für die Simulation reaktiver Strömung geeignetes, fraktales Porenraummodell dargestellt, welches die in zahlreichen Messungen dokumentierte Variation der Permeabilität mit der Porosität erklärt (Pape et al., 1999).

### 2.1 Strömung und Transport

Die Simulation von reaktivem Transport wird durch ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen für Strömung, Wärme- und Stofftransport beschrieben. Im Allgemeinen

wird der Massentransport auf einer Längenskala simuliert, auf der die mikroskopischen Schwankungen der Porosität durch Integration über ein entsprechend großes repräsentatives Einheitsvolumen (REV) verschwinden. In diesem Fall kann das poröse Medium durch ein Kontinuum mit einer mittleren Porosität  $\phi$  beschrieben werden (z. B. Bear, 1972).

### 2.1.1 Strömung

Das Darcy-Gesetz beschreibt für laminare Strömung den Zusammenhang zwischen Volumenstromdichte oder mittlerer Filtergeschwindigkeit  $\mathbf{v}$  und Druckgradient  $\nabla P$ :

$$\mathbf{v} = -\frac{\mathbf{k}}{\mu} (\nabla P + \rho_f g \nabla z). \quad (2.1)$$

Hier ist  $\mu$  [Pa s] die dynamische Viskosität von Wasser,  $\mathbf{k}$  [m<sup>2</sup>] der Permeabilitätstensor,  $\rho_f$  [kg m<sup>-3</sup>] die Dichte von Wasser und  $g$  die Erdbeschleunigung. Der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.1) berücksichtigt die Auftriebskraft aufgrund von Dichteveränderungen des Wassers. Die mittlere Partikelgeschwindigkeit  $\mathbf{u}$  [m s<sup>-1</sup>] ist gleich  $\mathbf{u} = \mathbf{v}/\phi$ .

Die Strömungsgleichung kann aus der Erhaltung der Masse in einem Einheitsvolumen  $V$  abgeleitet werden. Die in SHEMAT implementierte Strömungsgleichung stellt eine spezielle Form der Navier-Stokes-Gleichung dar (z. B. Zimmerman und Bodvarsson, 1996). In einem gespannten Aquifer bewirkt eine Veränderung des Druckes mit der Zeit,  $\partial P/\partial t$ , einen Zu- oder Abfluss von Wasser über die Grenzflächen  $A$  des Einheitsvolumens  $V$ :

$$\int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho_f S_{S,P} P) dV = - \int_A (\rho_f \mathbf{v} \mathbf{n}) dA + \int_V Q dV = - \int_V \nabla (\rho_f \mathbf{v}) dV + \int_V Q dV. \quad (2.2)$$

Der erste Term auf der linken Seite von Gleichung (2.2) beschreibt die durch den Druck verursachte Kompaktion von Wasser und Gestein und die damit zusammenhängende zeitliche Veränderung der Masse in  $V$ .  $S_{S,P} = S_S/(\rho_f g) = \alpha_m + \phi \alpha_f$  [Pa<sup>-1</sup>] ist der auf den Druck normierte spezifische Speicherkoeffizient des porösen Mediums und  $\alpha_{m,f}$  [Pa<sup>-1</sup>] die Matrix- bzw. Wasserkompressibilität.  $Q$  [s<sup>-1</sup>] ist der auf  $V$  normierte Quellterm. Anstelle des Druckes wird in SHEMAT das hydraulische Potential  $h$  [m] bezüglich eines Referenzniveaus  $z$  und einer Referenzdichte  $\rho_0$  verwendet:

$$h = z + \frac{P}{\rho_0 g}. \quad (2.3)$$

Mit Gleichung (2.1), (2.3) und  $\rho_f = \rho_0(1 + \rho_r)$  folgt aus der Massenbilanz (Gleichung 2.2) die Strömungsgleichung:

$$\begin{aligned} \rho_f (\alpha_m + \phi \alpha_f) \frac{\partial P}{\partial t} &= \nabla \left[ \rho_f \frac{\mathbf{k}}{\mu} (\nabla P + \rho_f g \nabla z) \right] + Q \\ S_S \frac{\partial h}{\partial t} &= \nabla [\mathbf{K} (\nabla h + \rho_r \nabla z)] + \frac{Q}{\rho_0}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

$S_S = \rho_f g S_{S,P}$  [m<sup>-1</sup>] ist der spezifische Speicherkoeffizient und  $\mathbf{K} = \rho_f g \mathbf{k}/\mu$  [m s<sup>-1</sup>] der Tensor der hydraulischen Leitfähigkeit.

### 2.1.2 Wärmetransport

Die Differentialgleichung für Transport von Wärme wird aus der Energiebilanz abgeleitet. Eine Veränderung der Wärmemenge mit der Zeit,  $\partial Q_W / \partial t = \partial(\rho c T) / \partial t$  in einem Einheitsvolumen  $V$ , verursacht einen Zu- oder Abfluss von Energie über die Grenzflächen  $A$  von  $V$ :

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\partial}{\partial t} (\rho c T) dV &= \int_A (\lambda \nabla T - \rho_f c_f \mathbf{v} T) \mathbf{n} dA + \int_V E dV \\ &= \int_V \nabla (\lambda \nabla T - \rho_f c_f \mathbf{v} T) dV + \int_V E dV. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (2.5) beschreibt die Summe von konduktiv und advektiv transportierter Wärme, der zweite Term die durch den Quellterm  $E$  [ $\text{W m}^{-3}$ ] erzeugte Wärmeproduktion. In Gleichung (2.5) beschreibt  $\lambda$  [ $\text{W m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] den Tensor der Wärmeleitfähigkeit und  $\rho c$  [ $\text{J m}^{-3} \text{K}^{-3}$ ] die thermische Kapazität des gesamten Gesteins, also die Summe von thermischer Kapazität der Gesteinsmatrix,  $(1 - \phi) \rho_m c_m$ , und Porenraumfluid,  $\phi \rho_f c_f$ . In SHEMAT wird eine lineare Mittelung für  $\lambda$  verwendet. Damit lautet die Wärmetransportgleichung:

$$(\phi \rho_f c_f + (1 - \phi) \rho_m c_m) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla ((\phi \lambda_f + (1 - \phi) \lambda_m) \nabla T - \rho_f c_f \mathbf{v} T) + H. \quad (2.6)$$

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist eine Funktion der Porosität und nimmt in der Regel zu, wenn der Porenraum mit Wasser oder einem anderen Fluid gesättigt ist (z. B. Clauser, 2006). Da in dieser Arbeit die hydraulischen Gesteinseigenschaften und der konduktive Wärmetransport von größerer Bedeutung sind, spielt hier die Art der Mittelung von  $\lambda$  sowie die genaue Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit keine Rolle. Beispiele unterschiedlicher Gesetze für die Berechnung von  $\lambda$  als Funktion der Porosität  $\phi$  werden z. B. in Clauser (2006) beschrieben.

### 2.1.3 Stofftransport

Die Differentialgleichung für die Berechnung des Transports von gelösten Stoffen und ihrer Konzentrationen  $c_i$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ], ist der Form nach vom gleichen Typ wie die Wärmetransportgleichung (2.6):

$$\phi \frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla (\phi \mathbf{D} \nabla c_i - \mathbf{v} c_i) + M. \quad (2.7)$$

Die Trajektorie eines im Grundwasser gelösten Partikels folgt der mittleren Fließrichtung und wird durch die Vermischung gestört, die durch molekulare Diffusion und hydrodynamische Dispersion bedingt wird. Fällt eine der Achsen des Koordinatensystems mit der Strömungsrichtung zusammen, wird der Dispersions-Diffusions-Tensor  $\mathbf{D}$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] nach folgender Gleichung berechnet (z. B. Bear, 1972):

$$\mathbf{D} = \alpha_T |\mathbf{v}| \mathbf{I} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{\mathbf{v} \mathbf{v}^T}{|\mathbf{v}|} + \phi D_m T \mathbf{I}. \quad (2.8)$$

$D_m$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] ist der molekulare Diffusionskoeffizient,  $T$  [–] die Tortuosität des porösen Mediums,  $\mathbf{I}$  eine  $3 \times 3$ -Einheitsmatrix und  $\alpha_{T,L}$  [m] die transversale bzw. longitudinale Dispersivität. Die Dispersion des Strömungsfeldes entsteht durch räumliche Mittelung von Partikel-Fluktuationen. Die Dispersion hängt dabei von der Größe des Mittelungsvolumens genauso wie von der charakteristischen Größe des Modells ab. Auf der Reservoirskala (10 km) kann die longitudinale Dispersivität bis zu 100 m betragen. Die transversale Dispersivität ist dagegen ein bis zwei Größenordnungen geringer (z. B. de Marsily, 1986).

In SHEMAT wird eine vereinfachte Form des Tensors  $\mathbf{D}$  verwendet. Mit  $T = 1$  sowie gleichen Werten für die longitudinalen und transversalen Dispersivitäten lautet der Dispersionstensor  $D_{i,i} = D = \alpha_T |\mathbf{v}| + \phi D_m$ . Nur für die Simulation des Kernflutungsexperiments in Kapitel 3.2 wurde aufgrund der im Wesentlichen gleichbleibenden Strömungsrichtung ( $\mathbf{v} \approx v_x \mathbf{e}_x = v_i \mathbf{e}_i$ ) die longitudinale Dispersion berücksichtigt. In diesem Fall wird der Dispersionstensor wie folgt beschrieben:

$$D_{i,j} = \alpha_T v_i + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_{i,j}^2}{v_i} \delta_{i,j} + \phi D_m T \quad (2.9)$$

Im Folgenden werden tensorielle physikalische Größen, wie z.B. die hydraulische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit, als skalare Größen behandelt.

#### 2.1.4 P-T-Eigenschaften des Systems

Die meisten Koeffizienten der Differentialgleichungen (2.4), (2.6) und (2.7) sind Funktionen der thermodynamischen Wassereigenschaften und somit abhängig von den Systemvariablen Druck und Temperatur. Wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, nimmt z. B. die dynamische Viskosität  $\mu$  bei einer Erhöhung der Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  auf  $100^\circ\text{C}$  von etwa  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$  auf etwa  $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$  ab. Mit Ausnahme der Dichte ist dagegen die Veränderung vieler thermodynamischer Wassereigenschaften mit zunehmendem Druck eher unbedeutend - zumindest bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes.

Die Wasserdichte variiert außerdem mit der Salinität  $c[\text{NaCl}]$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] der Lösung und wird nach einer einfachen Funktion nach Batzle und Wang (1992) berechnet. Mit dieser Funktion wird zur Wasserdichte  $\rho_f(P, T)$  ein Polynom mit einem dominierenden Term erster Ordnung in  $c[\text{NaCl}]$  sowie gemischten  $P, T, c[\text{NaCl}]$ -Termen addiert. In SHEMAT wird nur der dominierende Term dieser Funktion berücksichtigt. Die Wasserdichte hängt dann näherungsweise wie folgt von der Salinität  $c[\text{NaCl}]$  ab:

$$\rho_f(P, T, n) = \rho_f(P, T) + \beta_C c[\text{NaCl}]. \quad (2.10)$$

Hier ist  $\beta_C$  [ $\text{kg mol}^{-1}$ ] ein konstanter Koeffizient. Für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  ist  $\beta_C$  jeweils  $\beta_C = 0,02$  (Kühn, 2003).

Der reziproke Zusammenhang zwischen hydraulischer Leitfähigkeit und dynamischer Viskosität bewirkt, dass bei der Injektion von kaltem Wasser in ein heißes Reservoir die hydraulische Leitfähigkeit in einem sich um die Injektionsbohrung ausdehnenden Bereich abnimmt. Dies hat unmittelbare Auswirkungen auf die Pumpleistung zur Folge, die im gleichen Maß steigen muss, um eine konstante Injektionsrate zu gewährleisten.

Der IAPWS-97 Standard (Wagner et al., 2000, Abbildung 2.1) ist eine genaue Beschreibung der thermodynamischen Wassereigenschaften bis Temperaturen weit über den kritischen Punkt hinaus ( $0 < T < 800 \text{ °C}$ ;  $0,1 < P < 100 \text{ MPa}$ ) und wird hier zur Berechnung der Koeffizienten von Gleichung (2.4), (2.6) und (2.7) verwendet.

Wärmeleitfähigkeit und thermische Kapazität hängen ebenfalls von der Temperatur ab. Vosteen und Schellschmidt (2003) beschreiben für verschiedene Gesteine eine empirische Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeit und Temperatur. Im Unterschied hierzu nimmt die thermische Kapazität ( $\rho c$ ) des Gesteins mit der Temperatur zu, da hierdurch zunehmend atomare Freiheitsgrade, welche thermische Energie in Form von Schwingungs- oder Rotationsenergie aufnehmen, aktiviert werden.

Die thermische Kapazität ( $\rho c$ ) beträgt für die meisten Gesteine etwa  $2,3 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1} \pm 0,5 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$  (Beck, 1988; Mottaghy et al., 2005). Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Gesteinseigenschaften ist für viele geothermische Fragestellungen (z. B. Paläoklima-Inversion) von Bedeutung. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 begründet wurde, sind die Beträge der thermodynamischen Gesteinseigenschaften jedoch hier nicht relevant. Darum wird ihre Abhängigkeit von Druck- und Temperatur auch nicht berücksichtigt.

### 2.1.5 Nichtlineare Strömung

Bei hohen Fließgeschwindigkeiten kann das laminare Strömungsfeld instabil werden und das Strömungsverhalten wird turbulent. In diesem Fall kann die Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr mit Gleichung (2.1) berechnet werden. Ab welcher Geschwindigkeit bzw. ab welchem Druckgradienten laminares Fließen in turbulente Strömung umschlägt, hängt vom Transport-Medium ab. Die dimensionslose Reynolds-Zahl  $Re$  ist in diesem Zusammenhang eine für jedes Transport-Medium charakteristische Zahl, welche den Übergang zur Turbulenz quantifiziert. Für poröse Medien gilt (z. B. de Marsily, 1986):

$$Re = |\mathbf{v}_D| \rho_f \sqrt{k} / \mu. \quad (2.11)$$

In porösen Medien wird laminare Strömung bis  $Re < 10$  auch lineare Strömung genannt, da zwischen Filtergeschwindigkeit und Druckgradient ein linearer Zusammenhang besteht. Turbulente Strömung entsteht für Reynold-Zahlen größer als 100. Im Übergang vom linearen zum turbulenten Strömungsverhalten,  $10 < Re < 100$ , ist die Strömung noch laminar, da die viskosen Kräfte die kinetischen Kräfte noch überwiegen. In diesem Übergangszustand ist im Unterschied zum Darcy-Gesetz der Gradient des hydraulischen Potentials proportional zum Quadrat der Filtergeschwindigkeit (de Marsily, 1986):

$$\nabla h \propto \alpha \mathbf{v} + \beta \mathbf{v}^2. \quad (2.12)$$

Für die Modellrechnungen der vorliegenden Arbeit ist das folgende Beispiel zur Ermittlung der relevanten Strömungsphysik wichtig: Für ein hochpermeables Reservoir ( $k = 10^{-12} \text{ m}^2$ ) in 3000 m Tiefe und entsprechender Wasserdichte ( $\rho_f = 950 \text{ kg m}^{-3}$ ) und Viskosität ( $\mu = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ ) folgt aus Gleichung (2.11) eine obere Grenze von  $v \approx 2 \text{ m s}^{-1}$  für die Geschwindigkeit laminarer Strömung. Ein so hoher Wert wird selbst in der unmittelbaren Umgebung von Injektions- bzw. Förderbohrungen nicht erreicht (s. Kapitel 5.1).

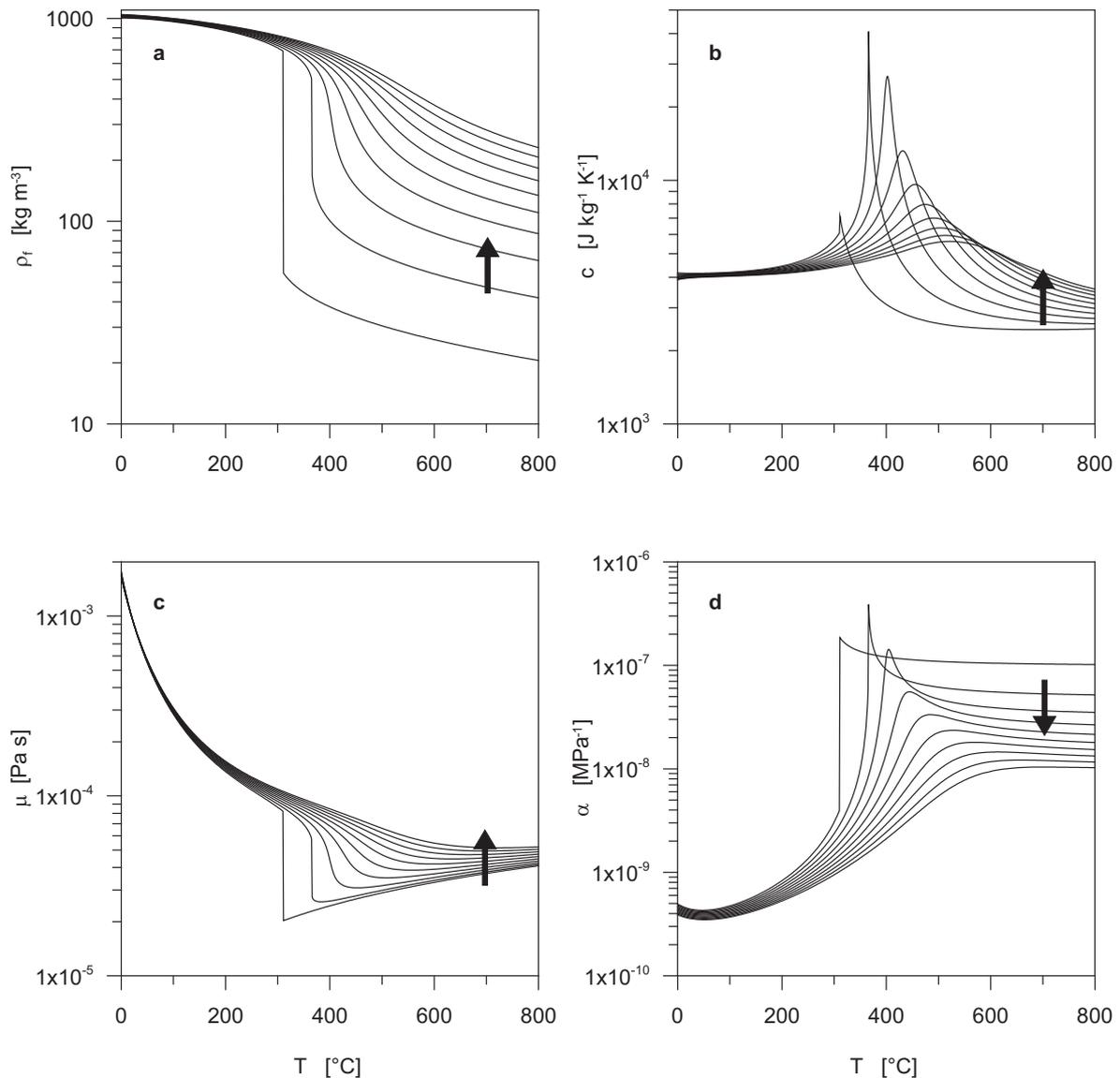


Abbildung 2.1: Thermodynamische Eigenschaften von Wasser nach Wagner et al. (2000) für  $0^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$  und  $0 \text{ MPa} < P < 100 \text{ MPa}$ . a: Dichte  $\rho_f$  in  $\text{kg m}^{-3}$ . b: Wärmekapazität  $c$  in  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ . c: Dynamische Viskosität  $\mu$  in  $\text{Pa s}$ . d: Kompressibilität  $\alpha$  in  $\text{MPa}^{-1}$ . Der Kurvenschar-Parameter ist der Druck in 10 MPa - Schritten von 10 MPa bis 100 MPa. Die Pfeile geben die Richtung der Zunahme der jeweiligen Größe mit steigendem Druck wieder.

Strömung in Klüften kann bei geringen Fließgeschwindigkeiten und glatter Kluftoberfläche wie eine Filterströmung beschrieben werden. In diesem Fall kann Gleichung (2.4) verwendet werden, wenn anstelle der Permeabilität  $k$  eine sog. Kluftpermeabilität  $k_f$  eingesetzt wird, die unmittelbar aus der Kluftweite  $a$  berechnet werden kann (Cubic Law,

z. B. Bear, 1972):

$$k_f = \frac{a^2}{12}. \quad (2.13)$$

In Klüften mit glatter Oberfläche tritt der Übergang zu turbulenter Strömung bei  $Re = 2300$  ein (Kolditz, 2002). Die Reynolds-Zahl für Strömung zwischen zwei unendlich ausgedehnten ebenen Platten mit Abstand  $a$  wird wie folgt berechnet:

$$Re = \frac{2 a \rho_f}{\mu} |\mathbf{v}|. \quad (2.14)$$

Für  $Re > 2300$  gilt ein wie in Gleichung (2.12) beschriebener Zusammenhang zwischen mittlerer Strömungsgeschwindigkeit und Druckgradient. Die effektive Kluftpermeabilität  $k_e$  ist dann gleich

$$k_e = k_f |\nabla h|^{\gamma-1} \quad (2.15)$$

und kann so in die Strömungsgleichung (2.4) eingesetzt werden. Der Exponent  $\gamma$  in Gleichung (2.15) ist ein für verschiedene Strömungsgesetze charakteristischer Parameter und ist gleich 1 für laminare Strömung und  $1/2$  für turbulentes Fließen (z. B. Kolditz, 2001). Bei der Berücksichtigung verschiedener Strömungsregimes in einem numerischen Modell sind die Koeffizienten der Strömungsgleichung hochgradig nicht-linear, weshalb geeignete Iterationsverfahren verwendet werden müssen.

Darüber hinaus übt die Struktur der Kluftoberfläche einen Einfluss auf das Strömungsverhalten aus. In Louis (1967) werden die verschiedenen Fließgesetze gegenübergestellt in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl und von verschiedenen Strukturparametern. In der vorliegenden Arbeit wird Kluftströmung für Stimulationszenarien eingesetzt. Da bei diesen Prinzipstudien die Berücksichtigung nicht leicht zugänglicher Parameter wie die Oberflächenstruktur der Klüfte nicht erforderlich ist, wird hier auf eine Darstellung dieser Abhängigkeiten verzichtet und auf Louis (1967) bzw. Kolditz (2001) verwiesen.

### 2.1.6 Diskretisierung und Stabilität der Lösung

Die PDGL für Strömung, Wärme- und Stofftransport werden in SHEMAT auf einem blockzentrierten FD-Gitter diskretisiert (s. Anhang). Für Stimulationsszenarien wurde ein zylindersymmetrisches FD-Gitter entwickelt, um solche Probleme effizienter simulieren zu können. Im Anhang wird das Verfahren ausführlich dargestellt.

Die eindimensionale Strömungsgleichung bzw. die Temperatur- und Speziesdiffusion ist eine parabolische PDE zweiter Ordnung und lautet in allgemeiner Form für ein Feld  $u$

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0. \quad (2.16)$$

Diese Diffusionsgleichung wird mit Hilfe eines symmetrischen, zentralen Differenzschemas diskretisiert. Für laminare Strömung ( $u \equiv h$ ) entspricht  $\alpha$  in Gleichung (2.16) dem Quotienten aus hydraulischer Leitfähigkeit  $K$  und spezifischem Speicherkoeffizient  $S_s$ , für Temperaturdiffusion ( $u \equiv T$ ) ist  $\alpha$  die thermische Diffusivität  $\kappa = \lambda/\rho c$ . Die Lösung zum

Zeitpunkt  $n + 1$  wird aus den bekannten Werten zur Zeit  $n$  mit Hilfe eines modifizierten Crank-Nicholson-Schemas (CNS) berechnet, welches eine beliebige Wichtung  $\theta$  zwischen rein explizitem ( $\theta = 0$ ) und rein implizitem ( $\theta = 1$ ) Lösungsverfahren erlaubt:

$$\frac{u_i^{n+1}}{\Delta t} - \alpha \left( (1 - \theta) \frac{u_{i-1}^n - 2u_i^n + u_{i+1}^n}{\Delta x^2} + \theta \frac{u_{i-1}^{n+1} - 2u_i^{n+1} + u_{i+1}^{n+1}}{\Delta x^2} \right) = 0 \quad (2.17)$$

Die Lösung der Diffusionsgleichung ist für implizite ( $0,5 < \theta < 1$ ) und voll implizite ( $\theta = 1$ ) Diskretisierung bedingungslos stabil. Für voll explizite ( $\theta = 0$ ) und explizit-implizite ( $0 < \theta < 0,5$ ) Diskretisierungen kann mit Hilfe der Störungstheorie gezeigt werden, dass die Stabilität der Lösung neben  $\theta$  sowohl von der Zeitschrittweite  $\Delta t$  als auch vom Gitterabstand  $\Delta x$  abhängt. In diesem Fall dürfen die zellenbezogenen dimensionslosen Neumann- ( $Ne$ ) und Courantzahlen ( $Co$ ) definierte Schwellenwerte nicht überschreiten (z. B. Kolditz, 2001; Hoffmann und Chiang, 2004):

$$Ne = \frac{\Delta t \alpha}{\Delta x^2} \leq \frac{1}{2} \quad (2.18)$$

$$Co = \frac{|\mathbf{v}| \Delta t}{\Delta x} \leq 1 \quad (2.19)$$

Diese Kriterien sagen aus, dass sich eine Veränderung des Feldes  $u$  innerhalb eines Zeitschrittes  $\Delta t$  nicht weiter als der Gitterabstand  $\Delta x$  ausbreiten darf. Bei der Störungstheorie werden konstante Koeffizienten der PDGL vorausgesetzt. Aus diesem Grund können bei nicht-linearen PDGL andere Schwellenwerte für stabile Lösungen gelten, die sich jedoch vorab nicht bestimmen lassen.

Die Diskretisierung des advektiven Terms in Gleichung (2.6) und (2.7) erfordert in der Regel aufwändige Diskretisierungsverfahren; das gilt insbesondere, wenn der advektive Anteil überwiegt. Ein qualitatives Maß für das Verhältnis von advektivem und diffusivem Transport ist die zellenbezogene Pecletzahl  $Pe$ ,

$$Pe = v_x \Delta x / \alpha, \quad (2.20)$$

die hier im eindimensionalen Fall neben Strömungsgeschwindigkeit  $v_x$  den lokalen Gitterabstand  $\Delta x$  und die in  $\alpha$  zusammengefassten diffusiven Terme enthält.

Die Diskretisierung der Wärme- und Massentransportgleichung durch zentrale Differenzen ergibt für  $Pe > 2$  oszillierende Lösungen (z. B. Hoffmann und Chiang, 2004). Zur Vermeidung dieser Art von Instabilität werden zur Lösung von Advektions-Gleichungen vom Typ

$$\frac{\partial u}{\partial t} + v \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (2.21)$$

sogenannte luvseitige (*upwind*) Diskretisierungsverfahren eingesetzt. Diese berücksichtigen im Gegensatz zu den zentralen Differenzenverfahren eine einseitige Diskretisierung gegen die Strömungsrichtung. Der Gewinn an Stabilität wird jedoch durch eine numerische Diffusion  $\alpha^*$  vom Betrag

$$\alpha^* = \frac{v \Delta x}{2} (1 - Co) \quad (2.22)$$

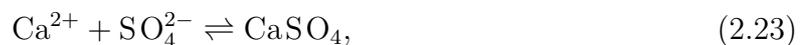
erkauft (Kolditz, 2002). In SHEMAT ist ein *Flux Blending*-Verfahren nach Il'in (1969) implementiert, das je nach Pecletzahl eine Gewichtung zwischen zentraler und luvseitiger Differenzierung vornimmt. Damit wird für nicht zu große Peclet-Zahlen ein Kompromiss zwischen Stabilität und Genauigkeit erzielt (Clauser und Kiessner, 1987). Für eine übersichtliche Darstellung der Zusammenhänge zwischen Zeitschrittweite, Courant- und Pecletzahlen wird auf die Diskussion in Rath (2000) verwiesen.

In SHEMAT wird für die Lösung der Transportgleichungen ein auf den „Bikonjugierten stabilisierten Gradienten“ (BiCGStab, van der Vorst, 1992) basierender linearer Gleichungslöser verwendet. Dieser Gleichungslöser ist um einen ILU (unvollständige LU-Zerlegung) Vorkonditionierer erweitert, der das Konvergenzverhalten beschleunigt. Für eine genaue Beschreibung wird auf Clauser et al. (2003) verwiesen.

## 2.2 Reaktiver Transport

Die Gewinnung geothermischer Energie aus hydrothermalen Lagerstätten verändert das thermodynamische Gleichgewicht des Speichersystems. In der Umgebung von Förder- und Injektionsbohrungen geothermischer Heizzentralen können gelöste Mineralbestandteile mit Lösung oder Fällung reagieren (Kühn et al., 2002; García et al., 2005).

Die sog. Spezies-Aktivität  $a$  bestimmt, in welche Richtung eine chemische Reaktion, wie z.B. die Ausfällung und Lösung von Anhydrit,



abläuft. Für die Berechnung der Aktivität existieren zwei unterschiedliche Modelle nach Debye und Hückel (1923) und Pitzer (1991), die jeweils für Lösungen geringer bzw. hoher Mineralisierung verwendet werden können. Die Grundlagen dieser beiden verschiedenen Ansätze werden in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Neben der Berechnung der Aktivitäten ist die Kinetik der ablaufenden Reaktionen von Bedeutung. In Kapitel 2.2.2 und 2.2.3 werden die Grundlagen der Reaktionskinetik sowie die Voraussetzungen für Keimbildung und Kristallwachstum skizziert. Dabei orientiert sich die Darstellung an den Bedingungen, die für die Entstehung und das Wachstum von Anhydrit-Keimen in Sandsteinen von Bedeutung sind.

Die Grundlagen der Modellierung geochemischer Prozesse und die Theorie der Reaktionskinetik sind Gegenstand der physikalischen Chemie und der statistischen Quantentheorie. Die theoretischen Grundlagen sind z. B. in den Arbeiten von Bethke (1996), Lichtner et al. (1996), Lasaga (1998), Hina und Nancollas (2000), Zhang und Nancollas (1990), Putnis et al. (1995) sowie Putnis und Mauthe (2001) ausführlich dargestellt. Eine Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung und Anwendungen der Modellierung reaktiven Transports geben Steefel et al. (2005).

### 2.2.1 Chemisches Gleichgewicht

Chemische Reaktionen sind spontane Prozesse, die ein thermodynamisches System ins Gleichgewicht führen. Bei der Diskussion chemischer Reaktionen wird das thermodynami-

sche Gleichgewicht üblicherweise chemisches Gleichgewicht genannt, welches für bestimmte thermodynamische Randbedingungen durch das Minimum der freien Enthalpie  $G$  [J] definiert ist. Das chemische Potenzial  $\mu_k$  [J mol<sup>-1</sup>] einer Spezies  $k$  ist die partielle Ableitung von  $G$  nach der Stoffmenge  $n_k$  [mol] bei konstantem Druck und konstanter Temperatur,

$$\mu_k(T, P, n_k) = \left( \frac{\partial G_k}{\partial n_k} \right)_{T, P}, \quad (2.24)$$

und beschreibt, wie die freie Enthalpie des Systems durch Zu- oder Abnahme der Atom- bzw. Molekülzahl verändert wird. In idealen Lösungen kann das chemische Potenzial

$$\mu_k(T, P, x_k) = \mu_k^0(T, P) + RT \ln x_k \quad (2.25)$$

in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $x_k$  (Molenbruch der Spezies) und der absoluten Temperatur  $T$  bezüglich eines Referenzpotenzials  $\mu_k^0$  für Standardbedingungen berechnet werden.  $R$  ist die ideale Gaskonstante  $R = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Das chemische Potenzial eines gelösten Stoffes in idealer Lösung kann außer durch den Molenbruch  $x$  z. B. auch mit Hilfe der Stoffmengenkonzentration  $c$  [mol L<sup>-1</sup>] oder der Molalität  $m$  [mol kg<sup>-1</sup>] beschrieben werden (z. B. Brdička, 1981).

In nicht-idealen Lösungen mit hohen Spezieskonzentrationen wird die freien Enthalpie durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen der Lösung verringert. In diesem Fall wird der Molenbruch  $x_k$  (bzw. die Konzentration oder Molalität) durch die Aktivität oder „effektive Konzentration“  $a_k$  ersetzt,

$$a_k = \gamma_k x_k. \quad (2.26)$$

Die Beziehung zwischen Aktivität und Molenbruch wird durch den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_k$  ( $0 < \gamma_k < 1$ ) der Spezies  $k$  beschrieben.

### Massenwirkungsgesetz

Das Massenwirkungsgesetz (Guldberg und Waage, 1867) beschreibt einen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen einzelner Reaktionsteilnehmer eines Systems im Gleichgewichtszustand, indem die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion (oder Reaktionsrate  $R_k$  in mol s<sup>-1</sup>) der Konzentration  $c[k]$  der reagierenden Spezies  $k$  zu jeder Zeit proportional ist. Für die einfache Reaktion (2.23) gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für die Geschwindigkeit  $R_{k,+}$ , mit der die Ausgangsstoffe Ca und SO<sub>4</sub> (Edukte) miteinander reagieren:

$$R_{k,+} = k_+ c[\text{Ca}] c[\text{SO}_4], \quad (2.27)$$

und für die Geschwindigkeit  $R_{k,-}$ , mit der das Reaktionsprodukt CaSO<sub>4</sub> reagiert:

$$R_{k,-} = k_- c[\text{CaSO}_4]. \quad (2.28)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\pm}$  sind in der Regel temperaturabhängig (Brdička, 1981). Ihre Einheiten hängen von der Zahl der bei der Reaktion beteiligten Spezies ab; hier  $[k_+] =$

$\text{m}^6 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$  und  $[k_-] = \text{m}^3 \text{s}^{-1}$ . Im Gleichgewichtszustand sind  $R_{k,+}$  und  $R_{k,-}$  gleich groß, d.h.  $k_+ c[\text{Ca}] c[\text{SO}_4] = k_- c[\text{CaSO}_4]$ . Damit ergibt sich folgende Beziehung zwischen den Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer im Gleichgewichtszustand:

$$K = \frac{k_+}{k_-} = \frac{c[\text{Ca}] c[\text{SO}_4]}{c[\text{CaSO}_4]}. \quad (2.29)$$

Der Quotient aus der Gleichgewichtskonzentration des Reaktionsproduktes und dem Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen der Ausgangsstoffe wird auch Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion oder auch Massenwirkungskonstante genannt. In der allgemeinen Formulierung werden die stöchiometrischen Koeffizienten  $\alpha, \beta, \lambda, \mu$  der Spezies A, B, L und M als Exponenten der Konzentrationen geschrieben, z. B.



In nicht-verdünnten Lösungen wird das Massenwirkungsgesetz (2.29) anstelle der Gleichgewichtskonzentrationen  $c[k]$  mit Hilfe der jeweiligen Spezies Aktivitäten  $a_k$  berechnet (z. B. Brdička, 1981). Für die Lösung und Ausfällung von Anhydrit gilt dann

$$K = \frac{a[\text{Ca}] a[\text{SO}_4]}{a[\text{CaSO}_4]}. \quad (2.31)$$

Der Sättigungsindex  $SI$  gibt den Sättigungszustand einer Lösung bezüglich eines Minerals wieder und beschreibt, in welche Richtung eine chemische Reaktion abläuft (z. B. Lasaga, 1998):

$$SI = \log \frac{IAP}{K} = \log \Omega \quad (2.32)$$

Hier ist  $K$  die Gleichgewichtskonstante (Gleichung 2.29) und  $IAP$  das sog. Ionenaktivitätsprodukt der bei der Reaktion beteiligten Spezies. Das Ionenaktivitätsprodukt wird wie die Gleichgewichtskonstante  $K$  in Gleichung (2.31) berechnet, jedoch wird anstelle der Gleichgewichtskonzentrationen die jeweiligen Spezies-Aktivitäten verwendet (z. B. Kühn, 2004).  $\Omega$  wird auch als Übersättigung bezeichnet.

Ist  $SI > 0$ , läuft z. B. die Reaktion (2.23) vorwärts (nach rechts), für  $SI < 0$  rückwärts (nach links). Thermodynamisches Gleichgewicht besteht bei  $SI = 0$ . Viele chemische Reaktionen laufen erst ab, wenn der Sättigungsindex einen typischen Schwellenwert von  $|SI| > 0,2$  überschreitet.

Die Energie (freie Enthalpie), die zur Umsetzung von einem Mol Ca und  $\text{SO}_4$  zu einem Mol  $\text{CaSO}_4$  nach Gleichung (2.23) erforderlich ist, hängt vom Sättigungszustand der Lösung ab (z. B. Lasaga, 1998).

$$\Delta G = -RT \ln \frac{IAP}{K} = -RT \ln \Omega. \quad (2.33)$$

### Berechnung der Spezies-Aktivitäten

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_k$  (Gleichung 2.26) existieren verschiedene Ansätze. Die erste Theorie nach Debye und Hückel (1923) ist ein einfaches Modell, das

die elektrostatische Wechselwirkung punktförmiger Ionen in einer elektrolytischen Lösung beschreibt. Die sog. Debye-Hückel-Gleichung

$$\log \gamma_k = -C z_k^2 \sqrt{I} \quad \text{mit} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^s c[j] z_j^2 \quad (2.34)$$

berechnet den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_k$  abhängig von der Ionenladung  $z_k$ , der Ionenstärke  $I$  sowie einer empirischen Konstanten  $C$ . Die Ionenstärke ist proportional zur Summe der mit dem Quadrat der Ladungen  $z_j$  der Ionen gewichteten Konzentrationen  $c[j]$  der einzelnen Ionen. Gleichung (2.34) kann jedoch nur für Lösungen mit geringen Ionenstärken von  $I < 0,1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  verwendet werden. In Systemen mit hoher Ionenstärke müssen elektrostatische Kräfte kurzer Reichweite sowie Hydratation berücksichtigt werden. Hierfür existieren Varianten der Debye-Hückel-Gleichung nach Davies (1962) und Helgeson (1969), mit denen Aktivitätskoeffizienten in Lösungen mit Ionenstärken bis  $I < 1 \text{ mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  berechnet werden können. Das Davies-Modell ist die Grundlage für das sehr verbreitete Programm PHREEQC (Parkhurst, 1995).

Für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten gelöster Spezies in Lösungen hoher Ionenstärke wird gewöhnlich das von Pitzer (1991) entwickelte Modell verwendet. Der Unterschied der beiden Modelle ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass das Pitzer-Modell im Unterschied zur Debye-Hückel-Theorie in Lösungen hoher Ionenstärke die Gleichgewichtskonzentrationen im Vergleich mit experimentellen Daten sehr gut prognostiziert. Im Gegensatz zur fundamentalen Debye-Hückel-Gleichung liegen den sog. Pitzer-Gleichungen empirische Ansätze zugrunde. Die Pitzer-Gleichungen beschreiben die Konzentrationsabhängigkeit der freien Enthalpie  $G$  nicht idealer Lösungen und berücksichtigen die Abnahme der Aktivität freier Ionen infolge der Zusammensetzung beliebiger Ionenpaare. Hiernach lautet der Unterschied  $\Delta G$  zwischen der freien Enthalpie idealer und realer Lösungen:

$$\frac{\Delta G}{n_w RT} = F(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k. \quad (2.35)$$

Hier sind  $i, j, k$  die Indizes der verschiedenen gelösten Spezies,  $m_{i,j,k}$  ihre Molalitäten [ $\text{mol kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ] und  $F(I)$  eine Funktion der Ionenstärke nach der Debye-Hückel-Gleichung (2.34) oder einer ihrer Modifikationen,  $\lambda_{ij}$  und  $\mu_{ijk}$  sind Virialkoeffizienten zweiter bzw. dritter Ordnung, welche die Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Spezies beschreiben.

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  der Spezies  $i$  folgt durch Differenzieren von Gleichung (2.35) nach ihrer Molalität  $m_i$ . Nach einer umfangreichen Rechnung, die hier nicht wiedergegeben wird, folgt nach (Pitzer, 1991):

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \frac{\partial (\Delta G / n_w RT)}{\partial m_i} \\ &= (z_i^2 / 2) F' + 2 \sum_j \lambda_{ij}(I) m_j + (z_i^2 / 2) \sum_j \sum_k \lambda'_{jk} m_j m_k + 3 \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_j m_k. \end{aligned} \quad (2.36)$$

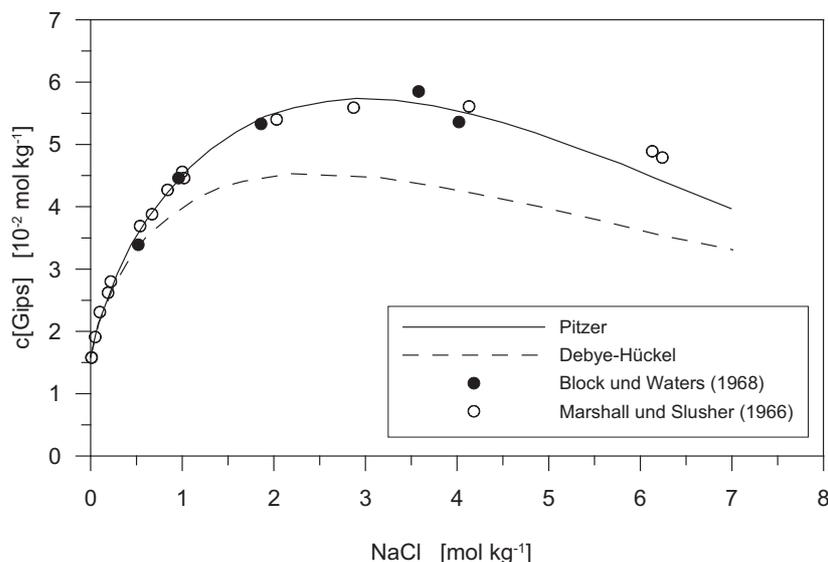


Abbildung 2.2: Löslichkeit von Gips in  $[\text{mol kg}^{-1}]$  bei 25 °C in Abhängigkeit von der NaCl-Konzentration  $[\text{mol kg}^{-1}]$  nach dem Debye-Hückel-Modell (gestrichelte Linie) und nach dem Pitzer-Modell (durchgezogene Linie). Die offenen und geschlossenen Kreise zeigen Messergebnisse von Block und Waters (1968) und Marshall und Slusher (1966) (nach Kühn, 2003).

Hier sind  $F'$  und  $\lambda'$  Ableitungen von  $F$  und  $\lambda$  nach der Ionenstärke  $I$ . Für eine ausführliche Herleitung und die Zusammenfassung der weiterführenden Gleichungen wird auf die sehr ausführliche Darstellung in Pitzer (1991), Bethke (1996) und Herbert und Mönig (1996) verwiesen.

Die CPU-Zeit für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten nach dem Debye-Hückel-Modell, Gleichung (2.34), oder nach dem Pitzer-Ansatz, Gleichung (2.36), liegt etwa drei Größenordnungen über der CPU-Zeit für die Berechnung der Strömungs- und Transportgleichungen. In den Modellrechnungen dieser Arbeit werden ausschließlich äquimolare  $\text{CaSO}_4$ -Lösungen untersucht. Aus diesem Grund kann das nicht-lineare Gleichungssystem (2.36) auf eine Gleichung reduziert werden. Die Aktivität der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen ist somit nur von den Systemvariablen Temperatur und Salinität abhängig. Um die Berechnung der Aktivitäten zu beschleunigen, wurde ein Datensatz erstellt, welcher die Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{Ca}^{2+}$  bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$  für bestimmte Temperaturen  $T$  und Salinitäten  $c[\text{NaCl}]$  in dem Wertebereich  $0^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$  bzw.  $0 \text{ mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O} < m < 5 \text{ mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$  enthält. Der Datensatz wurde mit dem Programm CHEMEQ (Kühn, 2003) erstellt, das unter Verwendung der Pitzer-Gleichungen die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet. Der Datensatz ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Mit Hilfe eines bikubischen Interpolationsverfahrens wird mit minimalem numerischen Aufwand die Kalziumsulfat-Löslichkeiten für beliebige  $T, m$ -Werte aus dem Datensatz berechnet, ohne dass die Pitzer-Gleichung (2.36) gelöst werden muss.

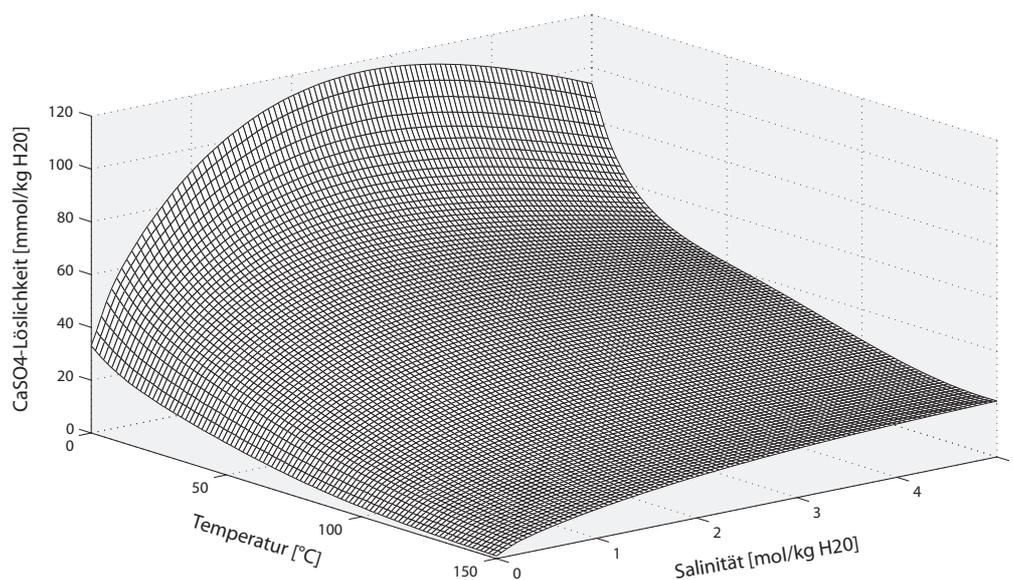


Abbildung 2.3:  $\text{CaSO}_4$ -Löslichkeit in  $\text{mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$  für Temperaturen bis  $150^\circ\text{C}$  und Salinitäten bis  $5 \text{ mol kg}^{-1}$ , berechnet mit CHEMEQ (Kühn, 2003).

### 2.2.2 Reaktionskinetik

In geothermischen Lagerstätten verlaufen viele heterogenen Reaktionen so langsam, dass Reservoirfluide und Gestein nicht im chemischen Gleichgewicht sind. Deshalb können über- oder untersättigte Lösungen über große Distanzen transportiert werden, ohne dass sich die Lösungszusammensetzung trotz veränderlicher  $P - T$ -Bedingungen nennenswert ändert.

Für die Simulation von Strömung, Wärme- und Stofftransport muss die räumliche Diskretisierung und die Wahl der Zeitschritte an die Reaktionsgeschwindigkeit angepasst werden. Maßgeblich hierfür ist die Zeit  $\tau$ , nach deren Ablauf sich das chemische Gleichgewicht einstellt. Ist  $\tau$  deutlich größer als die Verweildauer eines Ions in einer Zelle des finiten Gitters, muss die Veränderung der Spezieskonzentrationen mit Hilfe einer geeigneten Reaktionskinetik beschrieben werden.

Zunächst wird davon ausgegangen, dass neben der wässrigen Phase bereits eine feste Phase existiert. Die Bedingungen für die Entstehung von Keimen in einem System, in dem – von der Gesteinsmatrix abgesehen – noch keine feste Phase existiert, wird in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

#### Elementare Reaktionen

Während einer chemischen Reaktion laufen verschiedene Prozesse nacheinander ab (s.u.). Die Kinetik der elementaren Reaktion von Ca- und  $\text{SO}_4$ -Ionen zu einem  $\text{CaSO}_4$ -Molekül wird durch die Reaktionsrate  $R_{k,+}$  [ $\text{mol s}^{-1}$ ] beschrieben (Gleichung 2.27). Hierbei ist die

Konzentration der beteiligten Spezies ein bestimmender Faktor. Je größer die Konzentration einer Spezies ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese zusammenstoßen und ein Molekül bilden (Stoßzahlenansatz der Thermodynamik).

Nach dem Massenwirkungsgesetz sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von den Spezies-Konzentrationen abhängig. Die Reaktionsraten sind für beide Reaktionspfade (Lösung und Ausfällung) unterschiedlich. Im Moment der Kollision bilden die Partikel einen sog. aktivierten Komplex, dessen Bindungsenergie (freie Enthalpie  $G^*$ ) größer ist als diejenige der Produkte bzw. Edukte. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Zerfallsgeschwindigkeit des aktivierten Komplexes festgelegt, d.h. aus dem Produkt seiner Konzentration und der Frequenz seines Zerfalls (z. B. Brdička, 1981; Lasaga, 1998).

Während des Ablaufs der Reaktion muss die Potentialbarriere des aktivierten Komplexes überwunden werden. Dann sind die Ratenkonstanten  $k_{\pm}$  exponentiell von den Enthalpie-Differenzen  $\Delta G_{\pm}^*$  zwischen aktiviertem Komplex und den Produkten bzw. Edukten abhängig:

$$k_{\pm} \propto e^{-(\Delta G_{\pm}^*/RT)} \quad (2.37)$$

Wenn die Potentialform des aktivierten Komplexes in beiden Richtungen der Reaktion gleich ist, ist das Verhältnis der beiden Ratenkonstanten unabhängig von  $G^*$  und der Quotient der Reaktionsraten gleich

$$\frac{R_{k,+}}{R_{k,-}} \approx e^{-(\Delta G/RT)}. \quad (2.38)$$

Damit folgt die resultierende Netto-Rate  $R_k = R_{k,+} - R_{k,-}$ :

$$R_k = R_{k,+} (1 - e^{\Delta G/RT}). \quad (2.39)$$

Für elementare Reaktionen, die nahe am chemischen Gleichgewicht ablaufen, d.h.  $\Delta G \ll RT$ , kann Gleichung (2.39) vereinfacht werden:

$$R_k \propto (1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}}) \xrightarrow{\Delta G \ll RT} -\frac{\Delta G}{RT}. \quad (2.40)$$

Gleichung (2.40) gibt eine lineare Beziehung zwischen der Reaktionsrate und der Enthalpiedifferenz einer elementaren Relation nahe dem chemischen Gleichgewicht an.

### Heterogene Reaktionsmechanismen

Heterogene Reaktionen verlaufen meist an der Grenzfläche einer festen und einer flüssigen oder gasförmigen Phase. Die Kinetik aller beim Wachstum eines Kristalls beteiligten Prozesse ist in der Regel kompliziert und meistens spezifisch. Allgemein laufen bei einer heterogenen Reaktion folgende elementare Schritte ab: (1) Diffusion der Reaktanden zur Oberfläche, (2) Sorption der Reaktanden an der Oberfläche, (3) chemische Reaktionen an der Kristalloberfläche, (4) Desorption der Produkte von der Oberfläche, (5) Diffusion der Produkte von der Oberfläche (z. B. Brdička, 1981). Diese Prozesse verlaufen mit unterschiedlichen Reaktionsraten, sodass der langsamste Prozess die Kinetik der Brutto-Reaktion bestimmt.

Nach Lasaga (1998) können Ratengesetze nach Gleichung (2.40) ebenso für Brutto-Reaktionen verwendet werden, wenn sie nahe am chemischen Gleichgewicht ablaufen oder wenn sie durch einen einzelnen elementaren Prozess dominiert werden. Wenn diese Bedingungen nicht zutreffen, werden empirische Ratengesetze verwendet:

$$R_k = k f(A) (\Omega - 1)^n \quad (2.41)$$

Hier ist  $n$  ein empirischer Parameter (effektive Reaktionsordnung),  $f(A)$  eine Funktion der Oberfläche des wachsenden oder zerfallenden Kristalls und  $k$  die effektive Ratenkonstante. Nach Zhang und Nancollas (1990) wird die effektive Reaktionsordnung  $n$  durch den dominierenden Prozess bestimmt. Eine grobe Klassifizierung des Reaktionsprozesses kann durch Charakterisierung der Reaktion nach transport- bzw. diffusionsgesteuerten Prozessen oder nach Oberflächenprozessen vorgenommen werden: Für erstere gilt etwa  $1 < n < 2$ , für letztere  $n > 2$ .

### 2.2.3 Nukleationskinetik

Aus einer übersättigten Lösung bilden sich spontan Keime, die jedoch bis zum Erreichen einer kritischen Größe mit größerer Wahrscheinlichkeit zerfallen als wachsen. Ihre Nukleationsrate hängt einerseits von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der ein Keim spontan in der Lösung entsteht, andererseits von der Geschwindigkeit, mit der ein Keim nach dem Überschreiten der kritischen Größe wächst. Die Beschreibung dieser beiden Prozesse ist Gegenstand der klassischen Nukleationstheorie (z. B. Lasaga, 1998; Auer und Frenkel, 2001).

Die Wahrscheinlichkeit (pro Partikel)  $P_k$  dafür, dass eine spontane Teilchen-Fluktuation zu Entstehung eines kritischen Keims führt, hängt exponentiell von der freien Enthalpie  $\Delta G$  ab, die für die Zusammensetzung dieses Keims erforderlich ist (Auer und Frenkel, 2001):

$$P_k = \exp(-\Delta G/k_B T) \quad (2.42)$$

Hier ist  $k_B = 1,380662 \text{ J K}^{-1}$  die Boltzmann-Konstante. Die freie Enthalpie eines überkritischen Keims setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Der erste Beitrag drückt aus, dass die Bildung eines Keims energetisch günstiger ist als der Zustand der Lösung, der zweite Beitrag berücksichtigt die Energie  $\Delta G_\sigma$ , die für die Bildung einer Grenzfläche zwischen Lösung und Kristall aufgewendet werden muss.

Geht man davon aus, dass die freie Enthalpie eines Keims aus  $i$  atomaren oder molekularen Einheiten die gleiche innere Struktur besitzt wie ein makroskopischer Kristall, dann beträgt z. B. nach Lasaga (1998) die freie Enthalpie  $\Delta G_i$  eines sphärischen Clusters mit Radius  $r$  und Molekülzahl  $i$ :

$$\Delta G_i = -i \Delta G_r + \Delta G_\sigma \quad (2.43)$$

$$= -i k_B T \ln \Omega + 4\pi r^2 \sigma, \quad (2.44)$$

wobei  $\Delta G_r = k_B T \ln \Omega$  die Enthalpiedifferenz für die elementare Reaktion *Atom*  $\rightarrow$  *Molekül* ist.

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  bringt zum Ausdruck, dass in einem zusammengesetzten System mit nur wenigen Einheiten ( $i < 1000$ ) insbesondere diejenigen Einheiten in der Nähe der Keimoberfläche eine viel geringere Bindungsenergie besitzen als Moleküle im Keiminnern. Die Oberflächenspannung  $\sigma$  hängt von der Keimoberfläche bzw. vom Keimradius  $r$  ab, wird für praktische Zwecke aber als konstant angenommen. Die Konsequenzen, die sich aus dieser Vereinfachung ergeben, werden ausführlich in Lasaga (1998) diskutiert.

Für sphärische Keime mit Volumen  $v$  gilt

$$r = (3 i v / 4 \pi)^{1/3}, \quad (2.45)$$

wobei  $v = V/i$  das Volumen der kleinsten molekularen Einheit ist. Einsetzen von Gleichung (2.45) in (2.44) und differenzieren von (2.44) nach  $r$  ergibt bei  $r_c = 2 v \sigma / \Delta G_r$  einen maximalen Wert der freien Enthalpie  $\Delta G_i$

$$\Delta G_i = \frac{16 \pi v^2 \sigma^3}{3 \Delta G_r^2} \quad (2.46)$$

Die Anzahl  $i_c$  der Einheiten in einem kritischen Cluster der Größe  $r_c$  beträgt nach Gleichung (2.45)

$$\begin{aligned} r_c &= (3 i_c v / 4 \pi)^{1/3} = 2 v \sigma / \Delta G_r \\ \rightarrow i_c &= \frac{32 \pi v^2 \sigma^3}{3 \Delta G_r^3}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Nach Auer und Frenkel (2001) ist die Nukleationsrate  $J$  pro Einheitsvolumen proportional zu  $P_k$  (Gleichung 2.42):

$$J \propto \exp(-\Delta G_k / k_B T) = \exp\left(-\frac{16 \pi v^2 \sigma^3}{3 k_B^3 T^3 (\ln \Omega)^3}\right) \quad (2.48)$$

$$J \propto \Omega^{i_c} \quad (2.49)$$

Die Nukleationsrate hängt in exponentieller Weise von der Übersättigung  $\Omega$  ab. In Abbildung 2.4 ist dieser Zusammenhang beispielhaft für amorphes Silizium demonstriert. In einer halblogarithmischen Darstellung von  $J$  gegen  $\Omega$  ist die Nukleationsrate  $J$  praktisch Null bis zum Erreichen einer kritischen Übersättigung, nach deren Überschreiten sie exponentiell ansteigt.

## 2.3 Porenraummodelle

Im Sinne einer geothermischen Nutzung sind Porosität  $\phi$  und Permeabilität  $k$  von Speichergesteinen neben der effektiven Speichermächtigkeit die beiden wesentlichen Eignungskriterien. Während die Porosität von Speichergesteinen mit Hilfe von Bohrlochmessungen oder an Proben im Labor präzise bestimmt werden kann, ist die Messung der Permeabilität schwieriger und erfordert einen ungleich größeren experimentellen Aufwand. Die Permeabilität steht in engem Zusammenhang nicht nur mit der Porosität, sondern auch mit der

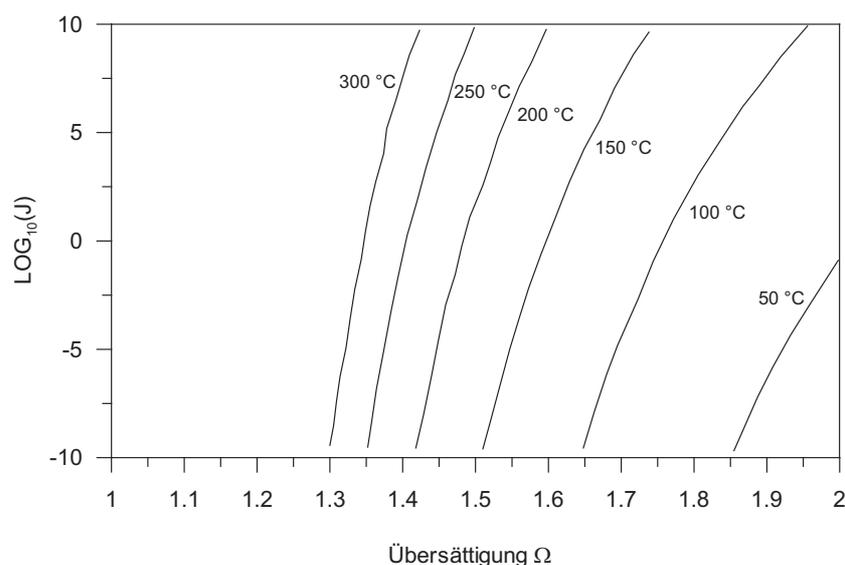


Abbildung 2.4: Nukleationsrate  $J$  [ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ] von amorphem Silizium in Abhängigkeit von Übersättigung und Temperatur (nach Lasaga, 1998).

Geometrie des Porenraums. Da insbesondere für Sedimentgesteine eine sehr umfangreiche petrophysikalische Datenbasis existiert, werden üblicherweise empirisch ermittelte Daten zur Bestimmung von Koeffizienten für theoretisch begründete Gleichungen zur Berechnung der Permeabilität verwendet (z. B. Rath, 2000).

In Kapitel 2.3.1 werden einfache Porenraummodelle mit glatten Oberflächen sowie empirische  $k - \phi$ -Beziehungen behandelt. Diese Modelle haben den Nachteil, dass sie nur für einen begrenzten Porositäts-Bereich zuverlässige Angaben über die zu erwartende Permeabilität erlauben. In Kapitel 2.3.2 wird ein allgemeines, fraktales Porenraummodell beschrieben, das die Grundlage für die in dieser Arbeit verwendeten Beziehung zwischen reaktiver Strömung und hydraulischen Gesteinseigenschaften bildet.

### 2.3.1 Klassische Porenraummodelle

Die Kozeny-Carman Gleichung (Kozeny, 1927; Carman, 1937, 1948, 1956) beschreibt die Permeabilität  $k$  eines einfachen glattwandigen Kapillarmodells mit Tortuosität  $T$ , Porosität  $\phi$  und Kapillarradius  $r_{Kap}$  (Pape et al., 1999):

$$k = \frac{\phi}{8T} r_{Kap}^2 = \frac{1}{8F} r_{Kap}^2. \quad (2.50)$$

$F = T/\phi$  ist der Formationsfaktor des porösen Mediums. Für Kapillarmodelle kann  $r_{Kap}$  aus makroskopischen Messgrößen, z. B. der spezifischen inneren Oberfläche, berechnet werden,  $r_{Kap} = 2/S_{por}$ . Ebenso kann für ein Porenraummodell bestehend aus glatten Sphären ein hydraulisch effektiver Porenradius aus der Sphären- bzw. Korngröße  $r_{Korn}$  abgeleitet

werden:  $r_{Kap} = 2\phi r_{Korn}/3(1-\phi)$ . Die Permeabilität von glatten Kapillaren bzw. Sphären lautet nach Gleichung (2.50):

$$k = \frac{\phi}{2T S_{por}^2} \quad (2.51)$$

bzw.

$$k = \frac{1}{18T} \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} r_{Korn}^2. \quad (2.52)$$

Diese sehr einfachen Modelle können das hydraulische Verhalten von realen Speichergesteinen nur für Porositäten  $\phi < 10\%$  beschreiben (Pape et al., 1999). Für bestimmte Faziestypen werden darum aus einer Vielzahl empirischer Daten spezielle  $k - \phi$ -Beziehungen ähnlich Gleichung (2.52) abgeleitet, wobei der Exponent der Porosität  $\phi$  im Zähler von Gleichung (2.52) von 1 bis 12 variieren kann (Pape et al., 1999; Rath, 2000). Der Exponent der Porosität wird durch die Diagenese (mechanische und chemische Kompaktion) bestimmt und erreicht sehr hohe Werte, wenn z. B. die Konnektivität des Porennetzwerkes durch mechanische Kompaktion reduziert ist (Pape et al., 1999).

### 2.3.2 Fraktales Porenraummodell

Eine allgemeine Permeabilitäts-Porositäts-Beziehung basiert auf dem fraktalen Porenraummodell nach Pape et al. (1984), das eine selbstähnliche, hierarchische Porenraumstruktur besitzt. Das poröse Medium wird durch eine kompakte Anordnung von Kugeln dargestellt. Auf jeder Kugeloberfläche sind kleine Kugelsegmente angeordnet. Jedes Kugelsegment der Generation  $i$  ist wieder Ausgang für eine neue Generation  $i + 1$  weiterer Kugelsegmente, deren Radien in einem festen Verhältnis  $\varepsilon = r_{i+1}/r_i$  ( $r_{i+1} \ll r_i$ ) zueinander stehen (Abbildung 2.5). Die charakteristische Selbstähnlichkeit dieses Modells wird durch die fraktale

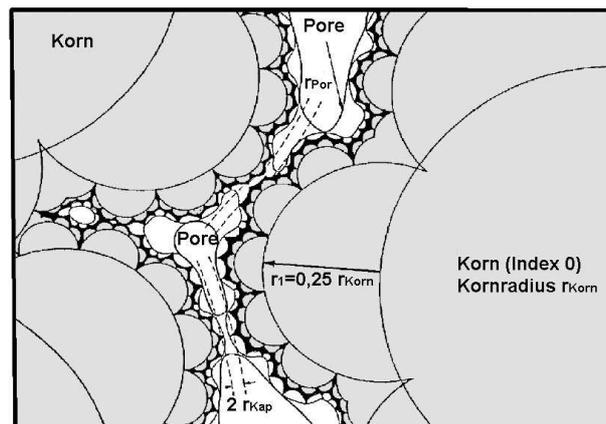


Abbildung 2.5: Schematischer Querschnitt durch einen Sandstein. Es werden geometrische Poren mit Radius  $r_{Por}$  von hydraulischen Modellkapillaren mit Radius  $r_{Kap}$  unterschieden (nach Pape et al., 1999).

Dimension  $D$  ausgedrückt, welche die Zahl  $N$  der sub-hierarchischen Kugelsegmente mit dem Korngrößenverhältnis  $\varepsilon$  in Beziehung setzt:

$$D = \frac{\log N}{\log(\varepsilon^{-1})} \quad (2.53)$$

Die fraktale Dimension  $D$  kann aus Messungen der Porosität bzw. der spezifischen Oberfläche ermittelt werden. Bei der Quecksilber-Injektionsmethode zur Messung der Porosität sowie der BET Methode<sup>1</sup> zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche hängt das Messergebnis von der jeweiligen maximalen Messauflösung  $\lambda$  ab. Pape et al. (1987) berechnen eine mittlere fraktale Dimension  $D = 2,36$  für typische nordwestdeutsche Reservoirsandsteine. Für unterschiedliche tonige bis reine Sandsteintypen variiert  $D$  zwischen  $2,0 \leq D \leq 2,5$ . Nach Pape et al. (1987) sind Tortuosität  $T$  und Porosität  $\phi$  ebenso Funktionen von  $D$ . Damit erhält man nach Gleichung (2.50) eine für Sandsteine fundamentale  $k - \phi$ -Beziehung:

$$k = (191 \cdot (10\phi)^{10}) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2. \quad (2.54)$$

Der Porositätsexponent 10 resultiert aus der fraktalen Dimension  $D = 2,36$  poröser Reservoirsandsteine mit  $\phi > 10\%$ . Für Porositäten  $\phi < 10\%$  sind die nach Gleichung (2.54) berechnete Permeabilitäten zu gering im Vergleich mit gemessenen Werten. Um eine bessere Anpassung an die Messwerte zu erzielen, werden für Porositäten  $\phi < 10\%$  bzw.  $\phi < 1\%$  Potenzgesetze mit Exponenten von 2 bzw. 1 definiert. Durch lineare Kombination dieser drei Terme leiten Pape et al. (1999) für typische Sandsteine des Norddeutschen Beckens eine für den gesamten Porositätsbereich gültige Funktion ab:

$$k = (31\phi + 7463\phi^2 + 191(10\phi)^{10}) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2. \quad (2.55)$$

Die drei Koeffizienten der Potenzreihe müssen jeweils für verschiedene Sandsteintypen unterschiedlicher Sedimentationsräume mit Hilfe gemessener Daten kalibriert werden.

In Abbildung 2.6 sind Permeabilitäten von Proben verschiedener Sandsteintypen dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt den Permeabilitätsverlauf für Sandsteine aus dem Rotliegenden. Die beiden untersten Kurven in Abbildung 2.6 repräsentieren tonige Sandsteine. Dazu wurden die Koeffizienten des Potenzgesetzes so angepasst, dass eine optimale Übereinstimmung mit speziellen Proben am jeweiligen Ende der Porositätsskala erzielt wurde (Pape et al., 1999). Nach Pape et al. (1999) verursacht die mechanische Kompaktion des Reservoirs während seiner Versenkung den in Abbildung 2.6 sichtbaren steilen Kurvenverlauf für  $\phi > 10\%$ . Im weiteren Verlauf der Versenkung  $\phi < 10\%$  fällt die Abnahme der Permeabilität mit der Porosität durch chemische Kompaktion (Zementation) deutlich geringer aus.

Die fein-grob-gestrichelte Linie in Abbildung 2.6 zeigt den  $k - \phi$ -Verlauf für Fontainebleau-Sandstein. Bei diesem erfolgt (im Gegensatz zum vorher gesagten) die Kompaktion zuerst durch (Quarz-) Zementation. Hierdurch wächst die Oberfläche der Quarz-Körner, ohne jedoch wesentlich ihre Struktur zu verändern. Erst im weiteren Stadium der Zementation,

<sup>1</sup>Methode zur Bestimmung der spezifische Oberfläche aus experimentellen Daten. „BET“ steht für die Namen Brunauer, Emmett und Teller, Entwickler der BET-Methode (Brunauer et al., 1938).

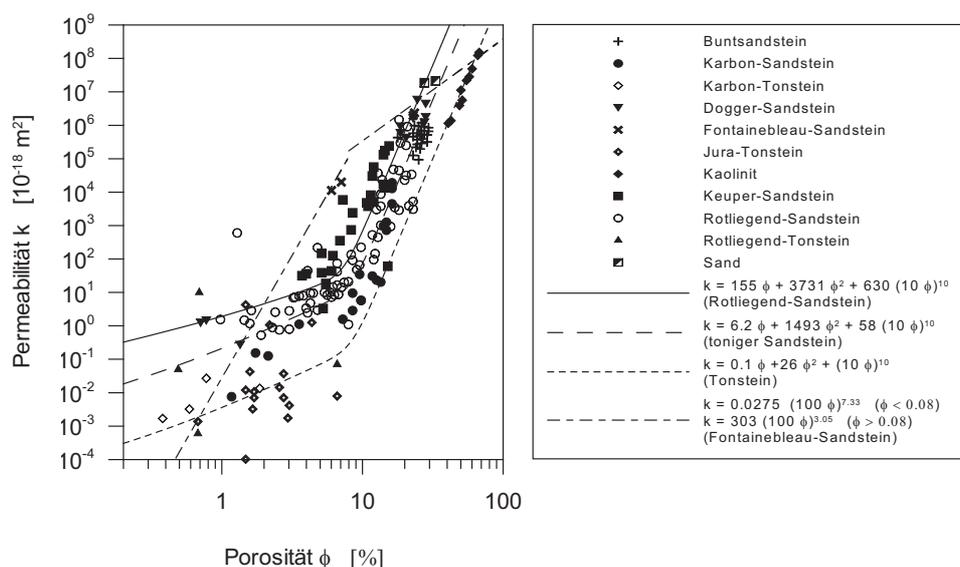


Abbildung 2.6: Doppelt-logarithmische Auftragung der Permeabilität gegen Porosität für verschiedene konsolidierte und unkonsolidierte, reine bzw. tonige Sandsteine. Die Kurven stellen allgemeine  $k-\phi$ -Beziehungen nach Gleichung (2.55) dar, wobei die Koeffizienten mit Hilfe verschiedener Datensätzen kalibriert wurden (nach Pape et al., 1999). Die Symbole repräsentieren von den für die Kalibrationen verwendeten Daten unabhängige Messwerte.

wenn sich die Quarzkörner berühren, nimmt die Oberflächenrauigkeit zu und der Porositätsexponent erreicht einen Wert von 7,33 (Pape et al., 2005a).

Wie die Ergebnisse von Kernflutungsexperimenten zur experimentellen Simulation von Anhydritausfällung in Kapitel 3 zeigen, wird die Zementation durch Anhydrit in erster Linie von den Keimbildungsprozessen in den Poren gesteuert (Meyn, 2003). Die Zementation geht von wenigen Kristallen aus, welche im Verlauf ihres Wachstums einzelne Poren vollständig füllen, über die Poren hinaus weiterwachsen und auf diese Art eine skelettartige Struktur bilden (Pape, 2003). Solange die einzelnen Keime weit genug voneinander entfernt sind, bleibt die Tortuosität des gesamten Porensystems praktisch unverändert und der  $k-\phi$ -Verlauf ist dem der Quarz-Zementation von Fontainebleau-Sandsteinen ähnlich (Abbildung 2.6) und wird durch einen niedrigen Exponenten charakterisiert. Experimentelle Belege hierfür wurden durch Untersuchungen der Porenraumstruktur mit Hilfe der PFG-NMR Methode (*Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance Method*) gefunden (Pape et al., 2005b). Diese Ergebnisse zeigten, dass die Porenradien zementierter Sandsteine so groß sind wie diejenigen von unzementierten Sandsteinen, wogegen die Tortuosität außergewöhnlich groß ist. Demnach verändert Anhydrit-Zementation die Netzwerkeigenschaften des Porenraums auf einer Skala, die deutlich größer ist als der mittlere Kornabstand.



## 3 Keimbildung im Porenraum von Geothermiespeichern

In dem in der Einleitung beschriebenen Forschungsvorhaben (Projekt A), aus dem die vorliegende Arbeit entstanden ist, wurden u. a. Kernflutungsexperimente durchgeführt, um unter realen Reservoirbedingungen die petrophysikalischen Voraussetzungen für die Zementation von Porenspeichern mit Anhydrit zu verstehen. Die Ergebnisse der Experimente (Kapitel 3.1) zeigen, dass die Ausfällung von Anhydrit durch eine sehr geringe Keimbildungswahrscheinlichkeit charakterisiert ist. In Kapitel 3.2 (Simulation von Keimbildung) wird eine nicht-lineare Reaktionskinetik entwickelt, womit der Verlauf eines Kernflutungsversuchs simuliert werden kann. Mit Hilfe dieser Reaktionskinetik können die auf der Porenskala ablaufenden Prozesse sowie ihre Kopplung mit Strömung und Wärmetransport untersucht werden. Für die Untersuchung geologischer Entstehungsszenarien sind neben den hier untersuchten gesteinsphysikalischen Bedingungen zusätzlich hydrothermale Bedingungen zu berücksichtigen, die in Kapitel 4 diskutiert werden.

### 3.1 Laborversuche

Am Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der Technischen Universität Clausthal wurden bereits vor Beginn von Projekt A mehrere Kernflutungsversuche zur Lösung und Ausfällung von Mineralen durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es, unter möglichst realistischen Reservoirbedingungen die Wechselwirkung zwischen Porenfluid und Sandsteinen zu untersuchen (Lajcsak und Meyn, 2000; Bartels et al., 2001). In Tabelle 3.1 werden die verschiedenen Versuchsreihen skizziert.

#### 3.1.1 Durchströmungsexperimente unter Reservoirbedingungen

In allen Kernflutungsexperimenten wurden Kerne aus Bentheimer Sandstein verwendet. Dieser Sandstein besitzt vergleichsweise homogene petrophysikalische Eigenschaften, insbesondere eine kaum mit dem Ort variierende Porosität<sup>1</sup>. Er eignet sich aus diesem Grund besonders als Versuchs-Standard. Die petrophysikalischen Eigenschaften des Bentheimer Sandsteins sind in Abbildung 3.1 anhand einer kumulativen Kappilarradienverteilung (links) und einer Messung der axialen Variation der Permeabilität von zwei Bohrkernen dargestellt.

Der Kapillarradius  $r_{Kap}$  gibt die Größe der Fließkanäle an, welche die einzelnen Poren miteinander verbinden. Damit ist  $r_{Kap}$  diejenige Größe, welche die hydraulischen Fließeigenschaften bestimmt (Gleichung 2.50 und Abbildung 2.5). In Tabelle 3.2 sind die Eigenschaften der Bentheimer Sandsteinkerne aufgeführt. Diese Messungen wurden an den

---

<sup>1</sup>Persönliche Mitteilung, Dr. V. Meyn, TU Clausthal, 2005

Tabelle 3.1: Kernflutungsversuche am Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der TU Clausthal

Projekt	Versuchsprogramm	Untersuchungen des Porenraums
Hydraulisches, thermisches und mechanisches Verhalten geothermisch genutzter Aquifere ( <i>Versuchsserie 1</i> , Lajcsak und Meyn (2000))	Kernflutungsversuche zur Lösung und Ausfällung von Calcit, Quarz und Anhydrit	Porosität, Kapillarradien, Permeabilität
Szenarien der Entstehung von Anhydrit-Zementation in geothermischen Lagerstätten (Projekt A, <i>Versuchsserie 2</i> , Meyn (2003))	Kernflutungsversuche zur Simulation von Anhydrit-Keimbildung	Computertomographische Untersuchung des Porenraums während des Experiments

Bohrkernen, die in Projekt A verwendet wurden, nicht wiederholt. Alle Bohrkerne stammen jedoch aus dem gleichen Sandstein-Block, sodass die Werte in Tabelle 3.2 und in Abbildung 3.1 als repräsentative Eigenschaften für alle Kernflutungsversuche angesehen werden können. Die Kerne hatten einen Durchmesser von  $d = 29$  mm und eine Länge von 320 – 500 mm. Mit diesen Sandsteinkernen wurden zwei verschiedene Versuchsserien durchgeführt (s. u.). Die Kerne wurden in eine Hochdruck-Hochtemperatur-Flutanlage eingebracht, die von außen gleichmäßig beheizt werden konnte. Mit Hilfe mehrerer Heizelemente konnte ein definierter Temperaturverlauf entlang der Kernachse eingestellt werden (Abbildung 3.2).

### 3.1.1.1 Versuchsserie 1

In der ersten Versuchsserie wurde der Sandstein-Kern vor dem Experiment mit Salzsäure gereinigt und anschließend mit einer Kalziumsulfat-Lösung geflutet. Da die Löslichkeit von Anhydrit mit steigender Temperatur abnimmt, erfolgt im auf ca. 80 °C – 90 °C beheizten Kern eine Ausfällung. Insgesamt wurden auf diese Weise etwa 10 g Anhydrit im Kern abgelagert. Mit Hilfe röntgentomographischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass überall im Porenraum etwa 10 µm große Anhydrit-Kristalle gleichmäßig verteilt waren (Lajcsak und Meyn, 2000).

Die um den Kernhalter angebrachten Heizelemente erzeugten einen Temperaturverlauf von 80 °C am Kerneingang bis 100 °C am Kernausgang. Der Kern wurde bei einem Druck von 10 MPa insgesamt 20 Tage lang mit einer Kalziumsulfat-Lösung (Salinität 100 g L<sup>-1</sup>) mit einer Injektionsrate von 30 cm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> geflutet. Das am Kernende austretende Eluat wurde analysiert und am Kernanfang erneut injiziert.

Nach Abschluss des Experiments wurde die Permeabilität mit einem Ringpermeameter (Lajcsak und Meyn, 2000) gemessen. Im Vergleich zu den Messungen vor der Kernflutung

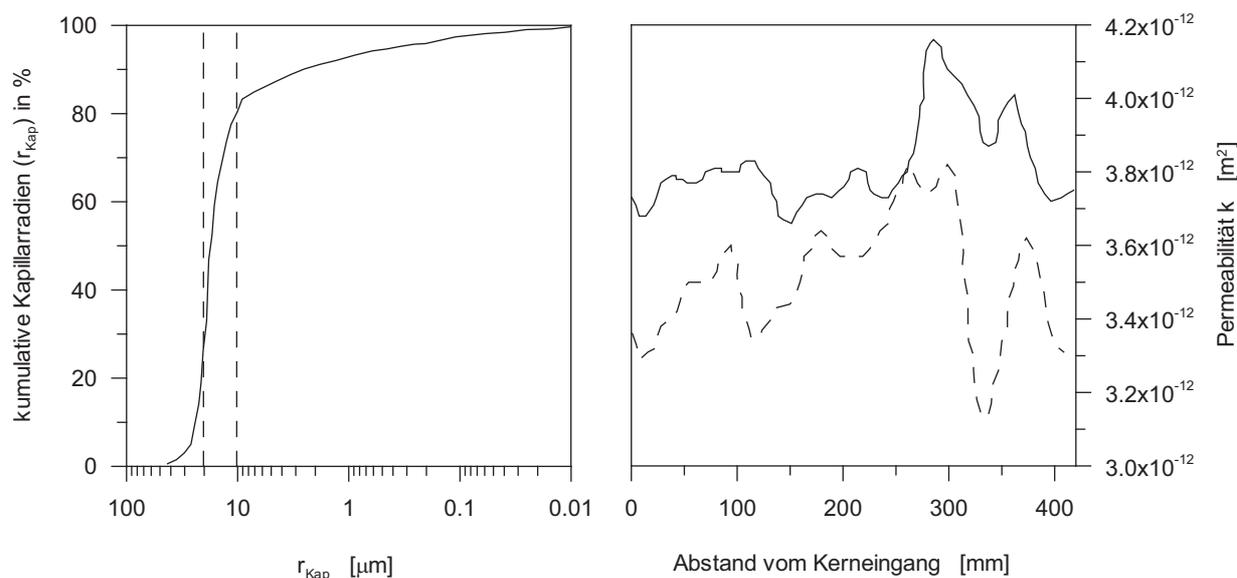


Abbildung 3.1: Links: kumulative Kapillarradien  $r_{Kap}$  verschiedener Proben aus Bentheimer Sandstein (Mittelwert:  $\bar{r}_{Kap} = 17 \mu\text{m}$ . Die gestrichelten Linien begrenzen 60 % aller Messwerte zwischen  $10 \mu\text{m} < r_{Kap} < 20 \mu\text{m}$ . Rechts: axiale Variation der Permeabilität von zwei verschiedenen, mit HCl gewaschenen Bohrkernen aus Bentheimer Sandstein, gemessen mit einem Ringpermeameter (nach Lajcsak und Meyn, 2000). Diese Bohrkern stammen aus dem gleichen Sandstein-Block wie der in Projekt A untersuchte Kern.

ergab sich eine Permeabilitätserhöhung in der Kernhälfte mit niedriger Temperatur und eine Permeabilitätsreduzierung in der Kernhälfte mit hoher Temperatur, jeweils bedingt durch die Lösung bzw. Ausfällung von Anhydrit.

Dieses Experiment wurde von Bartels et al. (2002) unter Einbeziehung aller bekannten Randbedingungen auf einem eindimensionalen Finiten Differenzen-Gitter simuliert. Mit Hilfe einer  $k - \phi$ -Beziehung nach Gleichung (2.55) und mit einem Porositätsexponenten von 11 wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen erzielt. In diesem Modell wurde angenommen, dass an jedem Ort und zu jedem Zeitpunkt ein chemisches Gleichgewicht zwischen Mineral und Lösung besteht.

### 3.1.1.2 Versuchsserie 2

Kernproben aus der Bohrung Allermöhe 1 zeigen, dass die Ausfällung von Anhydrit unter natürlichen Reservoirbedingungen offenbar überwiegend in großen Poren stattfindet. So zeigen sich im Abstand von wenigen Zentimetern abwechselnd zementierte und unzementierte Bereiche, welche die Verteilung der Porenradien widerspiegeln (Baermann et al., 2000b; Meyn, 2003). Aus diesem Grund wurde im Unterschied zu Versuchsserie 1 in dieser Versuchsserie in einem nicht mit Anhydrit präparierten Sandsteinkern untersucht, ob dort die gleichen Zementationsmuster wie in der Bohrung Allermöhe 1 auftreten. Darüber hin-

Tabelle 3.2: Petrophysikalische Eigenschaften von Bohrkernen aus Bentheimer Sandstein (nach Lajcsak und Meyn, 2000)

Eigenschaft	Wert
Porosität $\phi_0$	$0,22 \pm 0,01$
Permeabilität $k$	$(3 - 4) \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$
innere Oberfläche	$0,18 - 0,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
mittl. Kapillarradius $\bar{r}_{Kap}$	$(17 \pm 1) \mu\text{m}$

aus wurden begleitende Untersuchungen zur Fällungskinetik von Anhydrit in Kapillaren durchgeführt. Von den drei in Projekt A durchgeführten Versuchen war ein Versuch als Grundlage für die numerische Simulation von Keimbildung geeignet. Im Folgenden wird daher nur dieser Versuch diskutiert.

Der Kernflutungsversuch wurden mit einem speziellen Kernhalter durchgeführt, der während des laufenden Versuchs für kurze Zeit aus der Versuchsanlage entnommen werden konnte. Damit war es möglich, zu verschiedenen Zeiten röntgentomographische Untersuchungen an Teilen des Kerns durchzuführen. Voruntersuchungen ergaben, dass aufgrund der sehr geringen Fällungskinetik eine spezifische Injektionsrate von  $q/A = 1,3 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  bzw. eine Durchströmungsrate von  $3 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  eingestellt werden musste, um während der Versuchsdauer von mehreren Monaten signifikante Anhydrit-Ausfällung zu erzwingen. Tabelle 3.3 gibt die experimentellen Randbedingungen des Experiments an.

In dem hier untersuchten Experiment wurde der Sandstein-Kern 141 Tage lang mit einer Injektionsrate  $q = 3 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$  geflutet, was einer Volumenstromdichte von  $v = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  entspricht. Die in den Kern injizierte  $\text{CaSO}_4$ -Lösung wurde durch Sättigung einer  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $220 \text{ g L}^{-1}$ ) mit Gips bei Raumtemperatur, anschließender Filtration der Lösung sowie 10 %-iger Verdünnung mit einer  $\text{NaCl}$ -Lösung ( $220 \text{ g L}^{-1}$ ) hergestellt.<sup>2</sup>

### 3.1.1.3 Axiales Zementationsmuster im Kern

Im Versuch wurde ein weitgehend linearer Temperaturverlauf zwischen Kerneingang und Temperaturmaximum eingestellt. Abbildung 3.3 (links) zeigt das axiale Temperaturprofil, das mit einem zylindersymmetrischen numerischen Modell mit den bekannten Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Materialien berechnet wurde (Meyn, 2003). Die radiale sowie axiale Ungenauigkeit der Temperatur im Kern beträgt  $\Delta T < 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $\Delta T < 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der schraffierte Bereich kennzeichnet die Stellen im Kern, in denen nach ersten computertomographischen Untersuchungen eine signifikante Keimbildung beobachtet wurde. Offensichtlich erfolgt eine Keimbildung unter den Versuchsbedingungen erst bei einer Temperatur von mehr als etwa  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die

<sup>2</sup>Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) zeigt im Gegensatz zum Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) eine monoton mit steigender Temperatur fallende Löslichkeit. Anhydrit ist oberhalb von etwa  $42 \text{ }^\circ\text{C}$  thermodynamisch stabil.

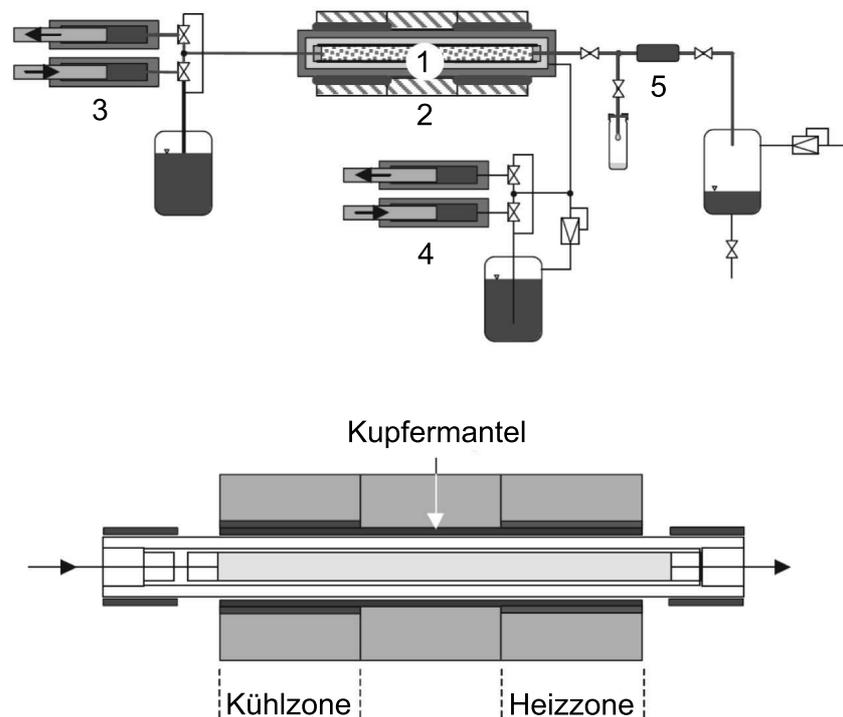


Abbildung 3.2: Oben: Schema der Apparatur für Fällungsexperimente in porösen Medien (Versuchsreihe 2). 1: Kern; 2: Kernhalter; 3/4: Labortron-Pumpen, 5: Probensammelgefäße. Unten: Schema der Temperierung im Kernhalter (nach Meyn, 2003).

Orte maximaler Temperatur und maximaler Zementation – anders als erwartet – nicht zusammenfallen.

Abbildung 3.3 (rechts) zeigt die computertomographisch bestimmten Absorptionswerte  $AMU$  für den mit Anhydrit zementierten Kernbereich zwischen  $x_1 = 155$  mm und  $x_2 = 250$  mm. Da die Dichte von Anhydrit mit etwa  $2,95 \text{ g cm}^{-3}$  größer ist als die Dichte von Quarz ( $2,5 \text{ g cm}^{-3}$ ), weist eine Erhöhung des  $AMU$ -Wertes auf Anhydrit-Ausfällung hin. Das Zementationsmuster in Abbildung 3.3 (rechts) zeigt eine axiale Struktur mit einer Wellenlänge von etwa 4 mm – 5 mm. Die Kalibrierung der Computertomographie zur Berechnung des exakten Anhydrit-Gehaltes aus den  $AMU$ -Werten ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt (Ende 2005) noch nicht abgeschlossen<sup>3</sup>. Aus diesem Grund muss hier eine vorläufige Kalibrierung vorgenommen werden, um eine sichere untere Grenze für die Anhydrit-Konzentration im Kern zu erhalten.

In den computertomographischen Aufnahmen (Abbildung 3.4) sind in einem weniger stark zementierten Bereich etwa 100 mm vor Kernausgang pro Querschnitt bis zu 20 ellipsenförmige Keime mit einer Erstreckung von 2,5 mm senkrecht zur Fließrichtung zu

<sup>3</sup>Persönliche Mitteilung, Dr. V. Meyn, TU-Clausthal, 2005

Tabelle 3.3: Experimentelle Randbedingungen des Kernversuchs (nach Meyn, 2003).

Eigenschaft	Wert
Kerndurchmesser $d$	29 mm
Kernlänge $l$	320 mm
Injektionsrate $q$	$3 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$
Versuchsdauer $t_e$	141 d
Eingangstemperatur $T_{ein}$	$70 \text{ }^\circ\text{C}$
Maximaltemperatur $T_{max}$	$123 \text{ }^\circ\text{C}$
CaSO <sub>4</sub> -Injektionskonzentration $c_{in}$	$5,4 \text{ g L}^{-1}$
NaCl-Konzentration $c_{\text{NaCl}}$	$220 \text{ g L}^{-1}$

erkennen. Die Ausdehnung der Keime ist in Fließrichtung um einen Faktor 2,5 kleiner. Meyn (2003) berechnete aus den Ergebnissen eine Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J \approx 3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### 3.1.1.4 Zeitliche Veränderung der Ausgangskonzentration

Die am Ausgang der Flutungsstrecke gemessene CaSO<sub>4</sub>-Konzentration wurde mit der Eingangskonzentration normiert und ist in Abbildung 3.5 über die gesamte Versuchsdauer aufgetragen.

Nach Meyn (2003) beträgt die Messungenauigkeit etwa 2%. Dieser Fehler ist durch die Fehlerbalken in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Ausgangskonzentration erreicht nach  $t_e = 140 \text{ d}$  einen Wert von 78% der Eingangskonzentration. Die Gleichgewichtskonzentration am Temperaturmaximum beträgt etwa 55% der Eingangskonzentration. Offensichtlich ist selbst nach mehr als vier Monaten Versuchsdauer noch kein chemisches Gleichgewicht erreicht.

### 3.1.2 Auswertung der Versuche

Die in Abbildung 3.3 (rechts) und 3.5 dargestellten Messergebnisse können mit Hilfe einer geeigneten Reaktionskinetik simuliert werden. Die Messergebnisse müssen auf absolute Werte skaliert werden, damit simulierte und gemessene Werte verglichen werden können. Damit die axiale Anhydritverteilung aus den  $AMU$ -Werten berechnet werden kann, muss davon ausgegangen werden, dass die Dichte des Kerns vor der Flutung homogen und Quarz die einzige Mineralphase des Korngerüsts war. In diesem Fall kann ein linearer Zusammenhang zwischen der Gesamtdichte und  $AMU$ -Wert angenommen werden.

Die Fläche unter der  $AMU$ -Kurve in Abbildung 3.3 ist unter den oben beschriebenen Annahmen proportional zur gesamten Anhydrit-Menge, die im Laufe des Versuchs im Kern ausfällt. Zur Kalibrierung werden folgende Schritte durchgeführt: (1) Die pro Zeiteinheit im Kern ausfallende Anhydritmenge ist proportional zur zeitlichen Veränderung des Kalziumsulfat-Konzentration am Kernaugang. (2) Die  $AMU$ -Werte sind proportional

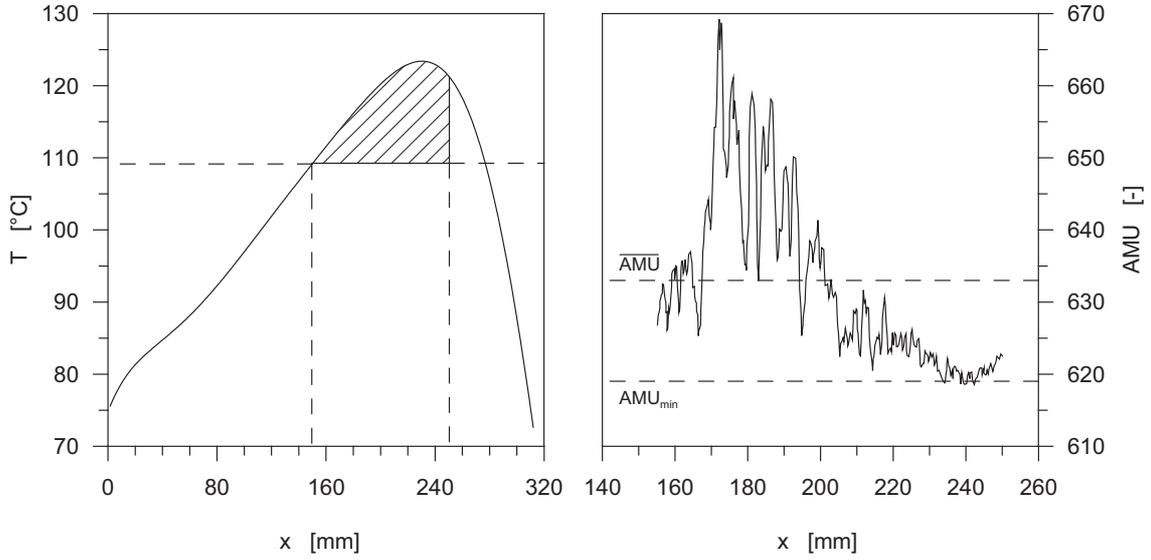


Abbildung 3.3: Links: Temperatur  $T$  entlang der Kernachse. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die Stellen, in denen computertomographisch Anhydritausfällungen im Kerninnerem detektiert werden konnte. Rechts: Absorption  $AMU$  in  $200\ \mu\text{m}$  dicken Kernscheiben nach 141 Tagen (nach Meyn, 2003). Weitere Erläuterungen im Text.

zum Zementationsgrad  $\alpha = \phi_{Anh}/\phi_0$  (mit  $\phi_0 =$  unzementierte Porosität, s. Tabelle 3.2) im zementierten Kernabschnitt zwischen  $x_1 = 155\ \text{mm}$  und  $x_2 = 250\ \text{mm}$ . Die einzelnen Schritte werden im Folgenden ausführlich skizziert.

Der zeitliche Verlauf der  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration am Kernaussgang ließe sich durch eine lineare Beziehung gut beschreiben. Eine exponentielle Abnahme kommt jedoch der Tatsache näher, dass die Ausgangskonzentration nach hinreichend langer Zeit eine Gleichgewichtskonzentration erreichen muss. Die  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration am Kerneingang beträgt  $c_{in} = 5,4\ \text{g L}^{-1}$  bzw.  $c_{in} = 39,9\ \text{mol m}^{-3}$ . An der Stelle des Temperaturmaximums ( $T_{max} = 123\ ^{\circ}\text{C}$ ) beträgt die Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}^{123\ ^{\circ}\text{C}} = 22,9\ \text{mol m}^{-3}$ . Damit kann der zeitliche Verlauf der Auslaufkonzentration  $c(t)$  wie folgt beschrieben werden:

$$c(t) = c_{eq}^{123\ ^{\circ}\text{C}} + (c_{in} - c_{eq}^{123\ ^{\circ}\text{C}}) e^{-t/\tau} \quad (3.1)$$

In Abbildung 3.5 ist der absolute Verlauf der Ausgangskonzentration zusammen mit der exponentiellen Anpassung (Gleichung 3.1) dargestellt. Dabei wurde nur die Zeitkonstante  $\tau$  angepasst, während die Parameter  $c_{eq}^{123\ ^{\circ}\text{C}}$  und  $(c_{in} - c_{eq}^{123\ ^{\circ}\text{C}})$  auf konstante Werte,  $22,9\ \text{mol m}^{-3}$  bzw.  $17,0\ \text{mol m}^{-3}$ , gesetzt wurden. Aus der Regression folgt eine Zeitkonstante  $\tau = (200,3 \pm 6,9)\ \text{d}$  mit einem Korrelationskoeffizienten  $R^2 = 0,96$ . Durch Integration der Konzentration über die Versuchszeit von  $t_a = 0\ \text{d}$  bis  $t_e = 141\ \text{d}$  erhält man das

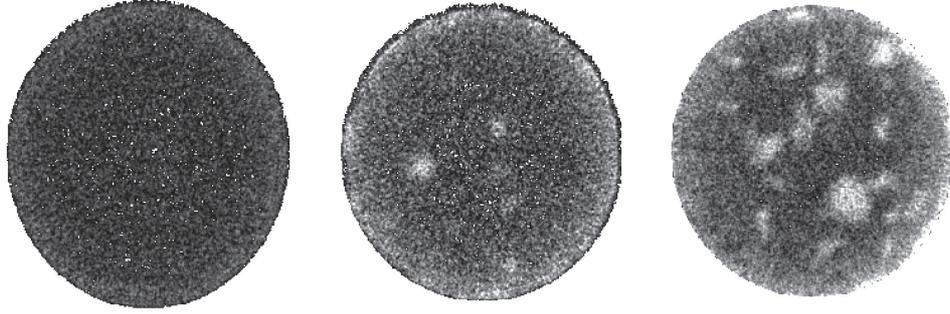


Abbildung 3.4: Computertomographische Aufnahme einer Kernscheibe (bei Kernposition  $x = 228$  mm, Durchmesser 29 mm, Dicke 0,2 mm) nach Versuchsbeginn (links), nach 73 Tagen (mitte) und 137 Tagen (rechts) Versuchsdauer. Die Gesteinsmatrix (Quarz) ist schwarz, Anhydrit grau dargestellt (nach Meyn, 2003).

Anhydrit-Volumen  $V_{Anh}$  im Kern zwischen  $x_1$  und  $x_2$ :

$$\begin{aligned}
 V_{Anh} &= v_{Anh}^{mol} q \int_{t_a}^{t_e} c_{Anh} dt = v_{Anh}^{mol} q \int_{t_a}^{t_e} (c_{in} - c(t)) dt & (3.2) \\
 &= v_{Anh}^{mol} q (c_{in} - c_{eq}^{123^\circ\text{C}}) [t_e - \tau (1 - e^{-t_e/\tau})] \\
 &= 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3
 \end{aligned}$$

Hier ist  $v_{Anh}^{mol} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  das Molvolumen von Anhydrit.

Die Skalierung der  $AMU$ -Werte in Abbildung 3.3 erfolgt, indem die Fläche unter der  $AMU$ -Kurve mit der gesamten Anhydritmenge im Kern in Beziehung gebracht wird. Das Kernvolumen zwischen  $x_1$  und  $x_2$  beträgt  $V_K = 6,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$  und damit der Volumenanteil von Anhydrit  $\phi_{Anh} = V_{Anh}/V_K = 0,035$ . Aus einer durchschnittlichen Anfangs-Porosität von  $\phi_0 = 0,22$  folgt damit für den mittleren Zementationsgrad  $\alpha = 0,16$ .

Außerhalb des in Abbildung 3.3 (rechts) dargestellten Kernabschnitts wurden keine Absorptionsdaten gemessen. Deshalb wird davon ausgegangen, dass der kleinste  $AMU$ -Wert in diesem Kernabschnitt ein globales Minimum ist und damit einem Zementationsgrad  $\alpha = 0$  entspricht. Die numerische Integration der  $AMU$ -Kurve von  $x_1$  nach  $x_2$  ergibt abzüglich des minimalen  $AMU$ -wertes  $AMU_{min} = 619$  einen Wert von  $A_{AMU} = 50,7 \text{ m}$ . Der durchschnittliche  $AMU$ -Wert beträgt  $\overline{AMU} = 13,9 + AMU_{min}$ . Der Wert 13,9 wird dem Anhydrit-Volumenanteil  $\phi_{Anh} = 0,035$  zugeordnet. Damit können die  $AMU$ -Werte skaliert werden:

$$\begin{aligned}
 \Delta AMU &= \beta \cdot \Delta \phi_{Anh} \\
 \beta &= 13,9/0,035 = 397,1 & (3.3)
 \end{aligned}$$

Damit entspricht der maximale Absorptionwert  $AMU_{max} = 669$  einem Anhydrit-Volumenanteil von

$$\phi_{Anh,max} = \frac{AMU_{max} - AMU_{min}}{\beta} = \frac{50,66}{397,1} = 0,13 & (3.4)$$

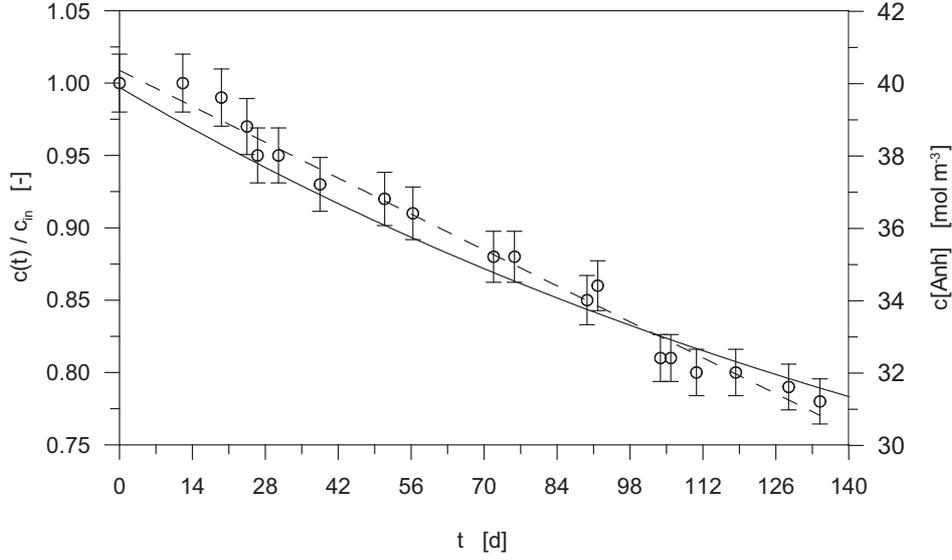


Abbildung 3.5: Zeitliche Änderung der normierten Ausgangskonzentration (nach Meyn, 2003). Die durchgezogene Linie ist eine exponentielle Anpassung ( $R^2 = 0,96$ ), die gestrichelte Linie eine lineare ( $R^2 = 0,98$ ) durch die gemessenen Werte (Kreise).

bzw. einem Zementationsgrad  $\alpha_{max} = \phi_{Anh,max}/\phi_0 = 0,6$ . Damit gilt für die Beziehung zwischen Absorption und Anhydrit-Konzentration folgende Gleichung:

$$\Delta c_{Anh} = \frac{\Delta AMU}{v_{Anh}^{mol} \cdot \beta} \quad (3.5)$$

Abbildung 3.6 zeigt die nach Gleichung (3.5) berechnete Anhydrit-Konzentration im Kern zwischen  $x_1$  und  $x_2$ . Die maximale Konzentration beträgt nach Gleichung (3.5) bei  $x = 172$  mm etwa  $c_{Anh,max} = 2773$  mol m<sup>-3</sup>.

## 3.2 Simulation der Keimbildung

Die computertomographischen Aufnahmen in Abbildung 3.4 zeigen, dass die Ausfällung von Anhydrit von wenigen Stellen im Kern ausgeht. Die Entwicklung einer keimbildungs-gesteuerten Reaktionskinetik auf einem FD oder FE Gitter ist nur mit einigen Einschränkungen möglich. Eine grundlegende Schwierigkeit besteht darin, dass einerseits die Nukleation und das Keimwachstum auf der Porenskala ( $\Delta l \approx 100$   $\mu$ m) ablaufen, während andererseits die Strömungsgleichung (2.4) bzw. das Darcy-Gesetz in porösen Medien auf einer Längenskala von weniger als einigen Millimetern nicht mehr gültig ist (Bear, 1972).

In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass in einem FD Element nur maximal ein Anhydrit-Keim entstehen und weiterwachsen kann. Die Dimension des FD Gitters muss also an die im Experiment beobachtete Keimdichte und maximale Keimgröße sowie an die Gültigkeitsgrenzen für die Diskretisierung der Transportgleichungen angepasst werden.

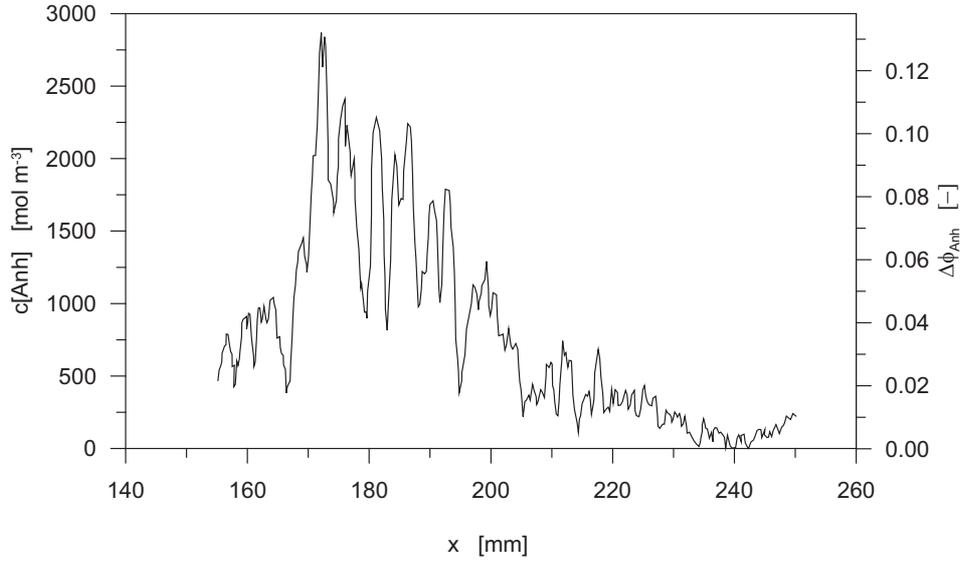


Abbildung 3.6: Axiale Anhydrit-Konzentration in Kernversuch 2 nach 141 Tagen Versuchsdauer. Die Anhydrit-Konzentration wurde nach Gleichung (3.5) aus den AMU-Werten (Abbildung 3.3) berechnet. Die Skala auf der rechten Seite gibt den Volumenanteil von Anhydrit an.

Die Keime werden als Konzentrationssenken behandelt, deren Betrag von der Größe der Keime abhängt. Die Kopplung zwischen Nukleation und Transportprozessen erfolgt mit Hilfe einer geeigneten Beziehung zwischen Zementationsgrad und Permeabilität (s. u.).

### 3.2.1 Keimbildung und Keimwachstum

Für die Simulation des Kernversuchs wird folgendes Modell verwendet: Die Bilanzgleichungen für Strömung, Wärme- und Stofftransport werden auf einem dreidimensionalen FD-Gitter mit einer konstanten Gittergröße von  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 3,2 \text{ mm}$  simuliert. Damit kann der kreisförmige Kernquerschnitt mit einer Fläche von  $A = \pi (14,5 \text{ mm})^2 = 661 \text{ mm}^2$  durch einen nahezu gleich großen rechtwinkligen Querschnitt aus  $8 \times 8$  FD-Elementen dargestellt werden. Die Diskretisierung ist so gewählt, dass die Gültigkeitsgrenzen des Darcy-Gesetzes nicht überschritten werden.

Aus dem Experiment folgt, dass in einem so dimensionierten FD-Gitter im Durchschnitt weniger als ein Keim pro Zelle existiert. Mit der von Meyn (2003) berechneten Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J = 3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  beträgt die Summe  $n_K$  aller Keime im Kernvolumen  $V_K$  zwischen  $x_1$  und  $x_2$  nach  $t_e = 141 \text{ d}$ :

$$n_K = J T V_K \phi_0 = 3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 141 \cdot 86400 \text{ s} \cdot 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot 0,22 = 507 \quad (3.6)$$

Die Zahl der FD Elemente in  $V_K$  beträgt  $8 \cdot 8 \cdot (x_1 - x_2) / \Delta x = 1898$ . Nach diesen Überlegungen kann davon ausgegangen werden, dass im Kernabschnitt zwischen  $x_1$  und  $x_2$

im Mittel auf 4 FD Elemente etwa ein Anhydrit-Keim vorkommt. Darüber hinaus zeigen computertomographische Aufnahmen, dass der Durchmesser eines Keims während des Versuchs nicht größer als 2 – 3 mm wird. Der Gitterabstand von 3,2 mm stellt somit die beste Auflösung dar, die innerhalb der Gültigkeitsgrenzen des Darcy-Gesetzes und der Keimgröße bzw. Keimdichte im Kern erreicht werden kann. Die Kopplung zwischen den auf unterschiedlichen Längenskalen ablaufenden Prozessen, Nukleation und Transport erfolgt mit Hilfe einer geeigneten Beziehung zwischen zellenbezogener Anhydrit-Konzentration und Permeabilität (Kapitel 3.2.2). Die zellenbezogene Reaktionskinetik wird dann durch folgende, nacheinander ablaufende Schritte beschrieben:

### 1. Berechnung der Keimbildungswahrscheinlichkeit $J$

Wie in Abbildung 3.3 (links) zu sehen ist, erfolgt die Ausfällung von Anhydrit erst bei einer Temperatur von über 110 °C, was einer Übersättigung  $\Omega_0 = c_{eq}^{70^\circ\text{C}}/c_{eq}^{110^\circ\text{C}} \approx 42/28 = 1,5$  entspricht. Bei geringeren Temperaturen bzw. Übersättigungen ist die Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J$  zu gering, um eine signifikante Anzahl von Keimen während der Dauer des Versuchs außerhalb des Kernvolumens zwischen  $x_1$  und  $x_2$  entstehen zu lassen.

Das der Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen zugrunde liegende Modell nach Pitzer berücksichtigt sowohl die Konzentrationen der frei gelösten Spezies,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ , als auch die Konzentration gelöster Komplexe der Spezies. Für die Anhydrit-Reaktion ist jedoch nur die Konzentration der frei gelösten Spezies von Bedeutung. In dieser Arbeit erfolgt aus programmspezifischen Gründen die Berechnung der Übersättigung  $\Omega$  aus dem Verhältnis von Spezieskonzentration und entsprechender Gleichgewichtskonzentration, obwohl nach Gleichung (2.32) hierfür das Ionenaktivitätsprodukt und die Gleichgewichtskonstante erforderlich ist. Die hier verwendete Näherung ist nur in Lösungen mit geringer Ionenstärke erlaubt (Hina und Nancollas, 2000).

Für kleine Änderungen der Übersättigung  $\Delta \Omega$  ( $\Delta \Omega \ll \Omega_0$ ) folgt aus Gleichung (2.49):

$$\Delta J/J(\Omega_0) = i_c(\Omega_0) \cdot \Delta \Omega/\Omega_0 \quad (3.7)$$

bzw.

$$J(\Omega) = J(\Omega_0) \cdot \left( 1 + i_c(\Omega_0) \frac{\Delta \Omega}{\Omega_0} \right) \quad (3.8)$$

Die Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J$  variiert nach Meyn (2003) mit der Größe der Poren. Untersuchungen hierzu wurden mit Hilfe von Fließexperimenten in Rohren und Kapillaren durchgeführt. Nach Meyn (2003) ist die Keimbildungswahrscheinlichkeit proportional zum Porenvolumen  $V_{Por} \propto r_{Por}^3$  und zur Porenoberfläche  $S_{Por} \propto r_{Por}^2$ , also

$$J \propto V_{Por} \cdot S_{Por} \propto (r_{Por})^5. \quad (3.9)$$

Bei konstanter räumlicher Porendichte kann die Keimbildungswahrscheinlichkeit auf ein Einheitsvolumen des Kerns skaliert werden. Die Annahme konstanter Porendichte ist bei nicht zu großen Variationen der Korngröße gerechtfertigt. Damit kann im numerischen Modell  $J$  auf das Volumen einer FD-Zelle skaliert werden. Mit Bezug auf eine Referenz-Porengröße  $\hat{r}_{Por}$  folgt dann für die Keimbildungswahrscheinlichkeit in porösen Medien mit

variabler Porenradienverteilung:

$$J(\Omega) = J(\Omega_0) \cdot \left(1 + i_c(\Omega_0) \frac{\Delta \Omega}{\Omega_0}\right) \cdot \left(\frac{r_{Por}}{\widehat{r}_{Por}}\right)^5 \quad (3.10)$$

## 2. Berechnung der Oberfläche der Keime

Wenn in einer Zelle  $(i, j, k)$  mit Zellenvolumen  $\Delta x_i \Delta y_j \Delta z_k$  noch kein Keim vorhanden ist und ein auf Gleichung (3.8) basierender Zufallsgenerator (`ran4.for` aus Press et al., 1992) für Ausfällung entscheidet, wird in der Zelle  $(i, j, k)$  ein initialer, kugelförmiger Keim mit Anfangsradius  $r_0$  und Oberfläche

$$O = 4 \pi r_0^2 \quad (3.11)$$

platziert (Abbildung 3.7). Wenn in dieser Zelle bereits ein (kugelförmiger) Keim mit Volumen  $V_{Anh}$  vorhanden ist, wird seine Oberfläche  $O$  aus der bereits vorhandenen Anhydritkonzentration  $c_{Anh}$  berechnet. Mit  $V_{Anh} = c_{Anh} v_{Anh}^{mol} \Delta x_i \Delta y_j \Delta z_k$  und  $V_{Anh} = 4/3 \pi r^3$  folgt:

$$O = 4 \pi r^2 = \left(6 \sqrt{\pi} c_{Anh} v_{Anh}^{mol} \Delta x_i \Delta y_j \Delta z_k\right)^\gamma, \quad (3.12)$$

mit  $\gamma = 2/3$ . Die Keime sind jedoch nur annähernd kugelförmig. Ihre genaue Struktur ist eher skelettartig und umschließt ab einer gewissen Größe mehrere Körner der Gesteinsmatrix. Die äußere Form ähnelt einem Ellipsoid. Die Struktur der Keimoberfläche kann durch eine Veränderung des Exponenten  $2/3$  berücksichtigt werden.

## 3. Keimwachstum

Die pro Zeit  $\Delta t$  in der Zelle  $(i, j, k)$  ausfallende Anhydritmenge  $\Delta c_{Anh}$  wird durch eine Reaktionskinetik nach Gleichung (2.41) berechnet:

$$\Delta c_{Anh} = - \frac{\Delta t r_k O}{\Delta x_i \Delta y_j \Delta z_k} (\Omega - 1)^n \quad (3.13)$$

Die empirischen Parameter  $r_k$  [mol m s<sup>-1</sup>] und  $n$  müssen durch Anpassung der Versuchsergebnisse an die numerisch berechneten Daten optimiert werden.

Insgesamt sind für die oben beschriebene Keimbildungskinetik sieben voneinander unabhängige Parameter erforderlich. In Tabelle 3.4 sind alle Parameter nochmals zusammengefasst. Ein Flussdiagramm zu der oben beschriebenen Kinetik ist in Abbildung 3.7 skizziert.

### 3.2.2 Kopplung von Nukleation und Transport

Die Kopplung von Nukleation und Strömung bzw. Transport erfolgt über die mit der Zementation abnehmende Porosität. Für die Simulation des Kernversuchs sind die in Kapitel 2.3 diskutierten Porenraummodelle weniger geeignet, da sie von einer isotropen, gleichmäßigen Verringerung der Kapillarradien ausgehen. Durch die Zementation bleibt die Porenraumstruktur – von den Anhydritkeimen abgesehen – unverändert. Solange die Keimdichte eine bestimmte Grenze nicht überschreitet oder ihre Ausdehnung klein genug bleibt, damit

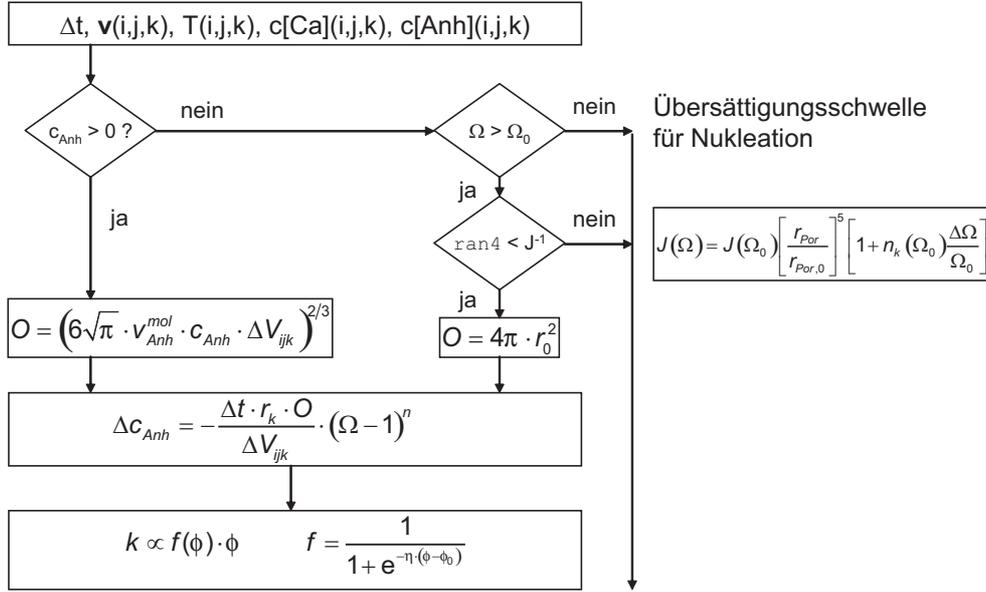


Abbildung 3.7: Flussdiagramm der Nukleationskinetik. Nach jedem Zeitschritt  $\Delta t$  werden an jeder Stelle  $(i, j, k)$  des Modells Temperatur  $T$ , Strömungsfeld  $\mathbf{v}$  sowie Spezies- und Mineralkonzentrationen,  $c[\text{Ca}]$  und  $c[\text{SO}_4]$  bzw.  $c[\text{Anh}]$ , an die Reaktionskinetik übergeben. Wenn in der Zelle  $(i, j, k)$  bereits ein Keim vorhanden ist,  $c[\text{Anh}] > 0$ , wächst dieser gemäß Gleichung (3.13) abhängig von seiner Oberfläche  $O$  sowie der lokalen Übersättigung  $\Omega$ . Wenn in der gleichen Zelle noch kein Keim existiert und die Bedingung für Keimbildung  $(\Omega > \Omega_0)$  gegeben sind, wird nach Entscheidung eines Zufallsgenerators dort ein Keim mit der Anfangsgröße  $O = 4\pi r_0^2$  definiert.

die Konnektivität des Porenraums bestehen bleibt, nimmt die Permeabilität eines Einheitsvolumens linear mit der Porosität ab (Guéguen und Palciauskas, 1994). Eine anschauliche Beschreibung ist, dass der durchströmbare Querschnitt einer FD-Zelle  $(i, j, k)$  linear mit dem Zementationsgrad bzw. der Porosität sinkt. Für diese Art der Zementation kann die zellenbezogene Permeabilität nach Guéguen und Palciauskas (1994) wie folgt berechnet werden:

$$k = k_0 \cdot f(\phi) \cdot \phi \quad (3.14)$$

$$f(\phi) = \frac{1}{1 + e^{-\delta(\phi - \phi_P)}}$$

Der Faktor  $f(\phi)$  in Gleichung (3.14) beschreibt, dass unterhalb einer bestimmten Porosität die Konnektivität des permeablen Netzwerkes verschwindet. Dieser Grenzwert  $\phi_P$  wird Perkolationschwelle genannt und ist ein für verschiedene Porenraumgeometrien charakteristischer Wert. In dieser Arbeit wird für  $f$  eine geglättete Stufenfunktion (Fermi-Funktion) mit  $\phi_P = 0,05$  und  $\delta = 100$  verwendet.

Tabelle 3.4: Parameter der keimbildungsgesteuerten Reaktionskinetik. Mit den Werten in der rechten Spalte wurde die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und numerisch berechneten Daten erzielt (Kapitel 3.2.3). Die Keimbildungswahrscheinlichkeit bezieht sich auf die Größe einer FD-Einheit und die Länge des Simulationszeitschritts (s. Tabelle 3.5).

Parameter	Symbol	Wert
kritische Keimgröße	$i_c$	10
Radius des initialen Keims	$r_0$	10 $\mu\text{m}$
Strukturexponent	$\gamma$	0,8
Reaktionskonstante	$k$	$1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
Übersättigungsschwelle für Keimbildung	$\Omega_0 - 1$	0,48
Keimbildungswahrscheinlichkeit bzgl. $\Omega_0$	$J(\Omega_0)$	$2 \cdot 10^{-8} \cdot (3,2 \text{ mm})^{-3} \cdot 225 \text{ s}^{-1}$
Übersättigungsexponent	$n$	2,0

### 3.2.3 Simulationsergebnisse

Für die Simulation des Kernversuchs wird ein dreidimensionales FD-Gitter mit konstanter Elementgröße  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 3,2 \text{ mm}$  verwendet. Am Kernausgang wird das Modell in Fließrichtung (x-Achse) um 3,2 cm verlängert, damit die Dirichlet-Randbedingungen für die Stoffkonzentrationen dort keine Auswirkung auf die Simulation für  $0 < x < 320 \text{ mm}$  haben. Insgesamt besteht das Modell aus  $8 \times 8 \times 110 = 7040$  kubischen FD-Elementen.

Die Ausgangswerte der Zellen werden nach den Angaben in Tabelle 3.5 definiert. Für die thermischen Gesteinseigenschaften werden für Sandsteine typische Werte verwendet, da hierüber keine gemessenen Werte vorliegen. Die genaue Kenntnis der thermischen Gesteinseigenschaften ist hier jedoch nicht von Bedeutung, da das Temperaturfeld innerhalb des Kerns stationär ist und aufgrund der geringen Peclet-Zahl  $Pe = 0,003$  praktisch kein advektiver Wärmetransport besteht. Die thermodynamischen Wassereigenschaften entsprechen den Bedingungen am Kerneingang und werden nicht verändert, da ihre Variation mit Druck und Temperatur hier ebenfalls keine Rolle spielt.

#### 3.2.3.1 Temperatur und Keimbildung

Der Kernversuch wird mit der in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Keimbildungskinetik, Gleichung (3.8), (3.12) und (3.13) sowie den in der rechten Spalte von Tabelle 3.4 aufgelisteten Parametern simuliert. In Abbildung 3.8 (links) ist der numerisch berechnete zeitliche Verlauf der Ausgangskonzentration  $c(t)$  sowie die räumliche Anhydrit-Konzentration im Kern  $c[\text{Anh}]$  (rechts) zusammen mit den experimentellen Daten dargestellt.

Die numerisch berechnete Konzentrationsveränderung des Eluats stimmt mit den gemessenen Werten innerhalb der Messgenauigkeit überein. Im Unterschied zu den numerischen Werten nehmen die experimentellen Daten nahezu linear ab. Für diese Abweichung kommen verschiedene Ursachen in Frage: Nach Gleichung 3.12 bleibt die Struktur der wachsen-

Tabelle 3.5: Rand- und Anfangsbedingungen für die Simulation des Kernversuchs.

Eigenschaft	Einheit	Wert
<b>Strömung</b>		
Permeabilität $k$	$10^{-12} \text{ m}^2$	3
Porosität $\phi_0$	[-]	0,22
Hydraulisches Potential $h_0$	m	30
<b>Wärme</b>		
Wärmeleitfähigkeit (Sandstein) $\lambda_m$	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	3,0
thermische Kapazität (Sandstein) $(\rho c)_m$	$\text{MJ m}^{-3} \text{ K}$	2,0
Wärmeleitfähigkeit (Fluid) $\lambda_f$	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	0,66
thermische Kapazität (Fluid) $(\rho c)_f$	$\text{MJ m}^{-3} \text{ K}$	4,19
Fluiddichte $\rho_f$	$\text{kg m}^{-3}$	1160
Fluidviskosität $\mu_f$	$\text{Pa s}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Fluidkompressibilität $\alpha_f$	$\text{MPa}^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-10}$
<b>Stofftransport</b>		
molekularer Diffusionskoeffizient $D_m$	$10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	1,4
longitudinale Dispersivität $\alpha_L$	m	0,0016
transversale Dispersivität $\alpha_T$	m	0,0003
<b>Anfangswerte</b>		
Hydraulisches Potential $h_0$	m	30
Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	(nach Abb. 3.3)
Salinität	$\text{mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$	3,764
<b>Randbedingung <math>x=0</math></b>		
konstante Injektionsrate $q$	$\text{cm}^3 \text{ h}^{-1}$	3
konstante $\text{CaSO}_4$ -Injektionskonzentration $c_{in}$	$\text{mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$	39,9
konstante $\text{NaCl}$ -Injektionskonzentration $c_{\text{NaCl},0}$	$\text{mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$	3,764
<b>Randbedingung <math>x=352</math></b>		
konstantes hydraulisches Potential $h_0$	m	30
konstante $\text{CaSO}_4$ -Konzentration $c_a$	$\text{mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$	0,0
konstante $\text{NaCl}$ -Injektionskonzentration $c_{\text{NaCl},a}$	$\text{mol m}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$	0,0
<b>Sonstiges</b>		
Versuchsdauer $T$	d	141
Zeitschrittweite $\Delta t$	s	225
Courant-Zahl $Co$	[-]	0,5
Peclet-Zahl $Pe$	[-]	0,003

den Keime erhalten. Es ist möglich, dass der Strukturparameter  $\gamma$  in Gleichung (3.12) mit der Keimgröße variiert und somit die Fällungsrate nach Gleichung (3.13) in komplizierterer Weise von der Keimoberfläche abhängt.

Das axiale Zementationsmuster ist in Abbildung 3.8 (rechts) dargestellt. Hier fällt der qualitative Unterschied zwischen Simulation und Experiment deutlicher aus. Die gemessene Konzentration besitzt bei etwa  $170 \text{ mm} < x < 200 \text{ mm}$  einen maximalen Wert. Im simulierten Versuch liegt das Maximum der Zementation dagegen bei etwa  $200 \text{ mm} < x < 230 \text{ mm}$ , also etwa 30 mm weiter Richtung Kernaussgang. Der räumliche Verlauf der Zementation hinter dem Konzentrationsmaximum wird durch den Exponenten  $n$  der Übersättigung (Gleichung 3.13) bestimmt. Für das in Abbildung 3.8 dargestellte Ergebnis wurde der Exponent  $n = 2$  gewählt. Für  $n = 1$  fällt mehr Anhydrit in Richtung Kernaussgang bei etwa  $200 \text{ mm} < x < 250 \text{ mm}$  aus und die Konzentrationsverteilung verläuft insgesamt flacher. Im Unterschied hierzu fällt für  $n > 2$  weniger Anhydrit in Fließrichtung hinter dem Maximum der Absorption aus. Gleichzeitig beeinflusst eine Veränderung von  $n$  den zeitlichen Verlauf der Kalziumsulfat-Konzentration im Eluat, indem mit zunehmendem  $n$  die Ausgangskonzentration zu Beginn des Versuchs bis nach Ablauf von 20 – 30 d immer steiler und annähernd stufenförmig verläuft. Der Exponent  $n = 2$  stellt hier den bestmöglichen Kompromiss dar, mit dem sowohl das räumliche Anhydritmuster als auch die  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration des Eluats am Kernaussgang mit guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten simuliert werden kann. Eine sehr umfangreiche Parameterstudie, bei der neben dem Exponenten  $n$  alle in Tabelle 3.4 beschriebenen Parameter systematisch verändert wurden, erbrachte keine weitere Verbesserung hinsichtlich der axialen Anhydritverteilung. Grundsätzlich wurde bei allen Parametervariationen ein Unterschied von etwa 30 mm zwischen gemessenem und simuliertem Anhydrit-Maximum festgestellt.

In Abbildung 3.9 ist die Keimanzahl  $n_K$ , die axiale Anhydrit-Konzentration  $c[\text{Anh}]$ , die axiale Keimdichte  $\rho(n_K)$  und die  $\text{CaSO}_4$ -Übersättigung  $(\Omega - 1)$  zu verschiedenen Zeiten im Abstand von jeweils 28 Tagen dargestellt. Der axiale Verlauf der  $\text{CaSO}_4$ -Übersättigung zu Beginn der Simulation (3.9 d) spiegelt den Temperaturverlauf wieder und führt nach Gleichung (3.13) zu einer hohen Keimdichte im Bereich von  $180 \text{ mm} < x < 260 \text{ mm}$  (Abbildung 3.9 c, hellgraue Fläche). Dort ist die Übersättigung zu Beginn des Versuchs am höchsten. Im weiteren Verlauf der Simulation nimmt die Übersättigung infolge des Keimwachstums für  $x > 200 \text{ mm}$  deutlich ab und das Maximum der Übersättigung verschiebt sich Richtung Kerneingang. Die Übersättigung fällt im Bereich  $x > 200 \text{ mm}$  jedoch nur unwesentlich unter den Wert bei  $x \approx 150 \text{ mm}$ , wo die Ausfällung von Anhydrit beginnt. Mit der theoretisch begründeten Abhängigkeit der Keimbildungswahrscheinlichkeit von der Übersättigung bzw. von der Temperatur kann der Abstand zwischen simuliertem und gemessenem Absorptionsmaximum nicht erklärt werden. Im Kernbereich zwischen  $170 \text{ mm} < x < 200 \text{ mm}$  muss die Keimbildung durch einen weiteren physikalischen Effekt beeinflusst sein, um das gemessene Zementationsmuster mit seinem ausgeprägten Maximum zu erklären. Meyn (2003) konnte zeigen, dass die Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J$  von der Größe der Poren ( $r_{Por}$ ) abhängt (Gleichung 3.9). Erst durch Einbeziehen der Porenradialverteilung in die Keimbildungskinetik wie in Gleichung (3.9), kann die gemessene axiale Anhydritverteilung (Abbildung 3.6) simuliert werden.

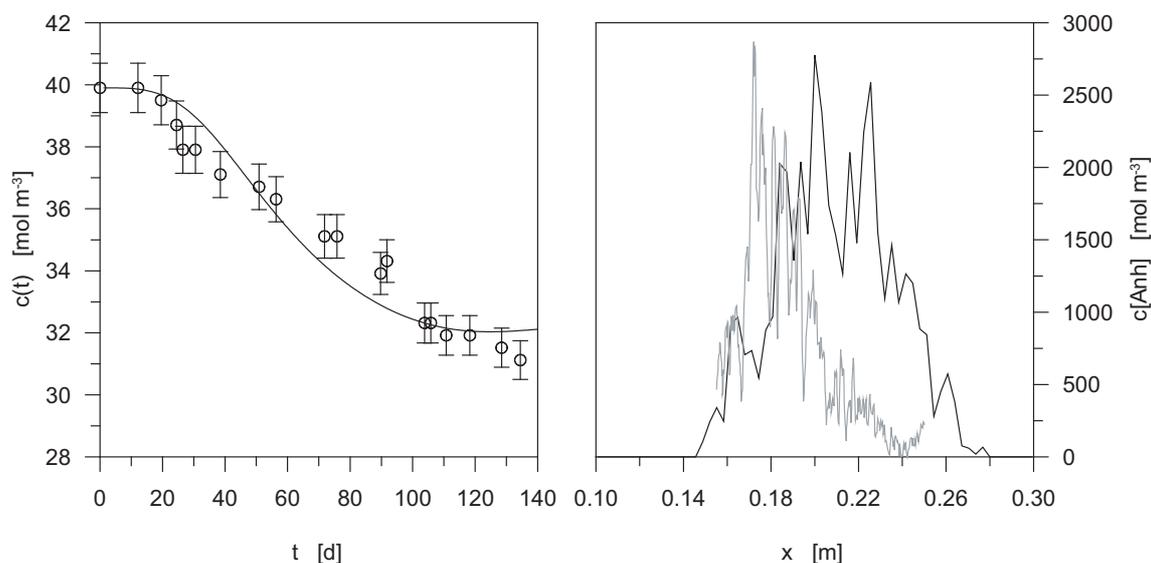


Abbildung 3.8: Links: Vergleich zwischen gemessener (Kreise) und simulierter Kalziumsulfat-Konzentration (Linie) am Kernaussgang. Rechts: Vergleich zwischen gemessener (graue Linie) und simulierter Anhydrit-Konzentration (schwarze Linie) entlang der Kernachse. Weitere Erläuterungen im Text.

### 3.2.3.2 Porenradien und Keimbildung

Der Zusammenhang zwischen Porengröße und Keimbildung wurde im Bentheimer Sandstein aufgrund seiner im Allgemeinen sehr homogenen Porenraumstruktur nicht erwartet. Aus diesem Grund wurden bei der Planung versuchsbegleitender Experimente z. B. *NMR*-Messungen<sup>4</sup> zur Bestimmung der Porengrößenverteilung nicht vorgenommen. Die Kernansprache anderer Proben aus dem gleichen Sandsteinblock zeigt eine sehr gleichmäßige Körnung und keine sichtbaren Inhomogenitäten. Hinweise auf Inhomogenitäten folgen aus der gemessenen Verteilung der Kapillarradien  $r_{Kap}$  und dem axialen Verlauf der Permeabilität in Abbildung 3.1 von Sandsteinkernen aus anderen Experimenten.

Im Folgenden wird die Variation der Porenradien mit Hilfe empirischer Beziehungen aus anderen Größen geschätzt. Nach Pape et al. (1984) besteht für eine große Anzahl verschiedener Sandsteine eine Beziehung zwischen mittlerem Kornradius  $r_{Korn}$ , Kapillarradius  $r_{Kap}$  und Porenradius  $r_{Por}$ :

$$\begin{aligned} r_{Korn}/r_{Por} &= (r_{Korn}/r_{Kap})^{0,39} \\ \Rightarrow r_{Por} &= r_{Korn}^{0,61} \cdot r_{Kap}^{0,39} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Diese Gleichung besagt, dass bei konstanter Korngröße die Porenradien monoton mit den Kapillarradien zunehmen.

<sup>4</sup>NMR: *Nuclear Magnetic Resonance*, Methode zur Berechnung der Porenradienverteilung durch Messung der Kernspinresonanz von Protonen in Wasser

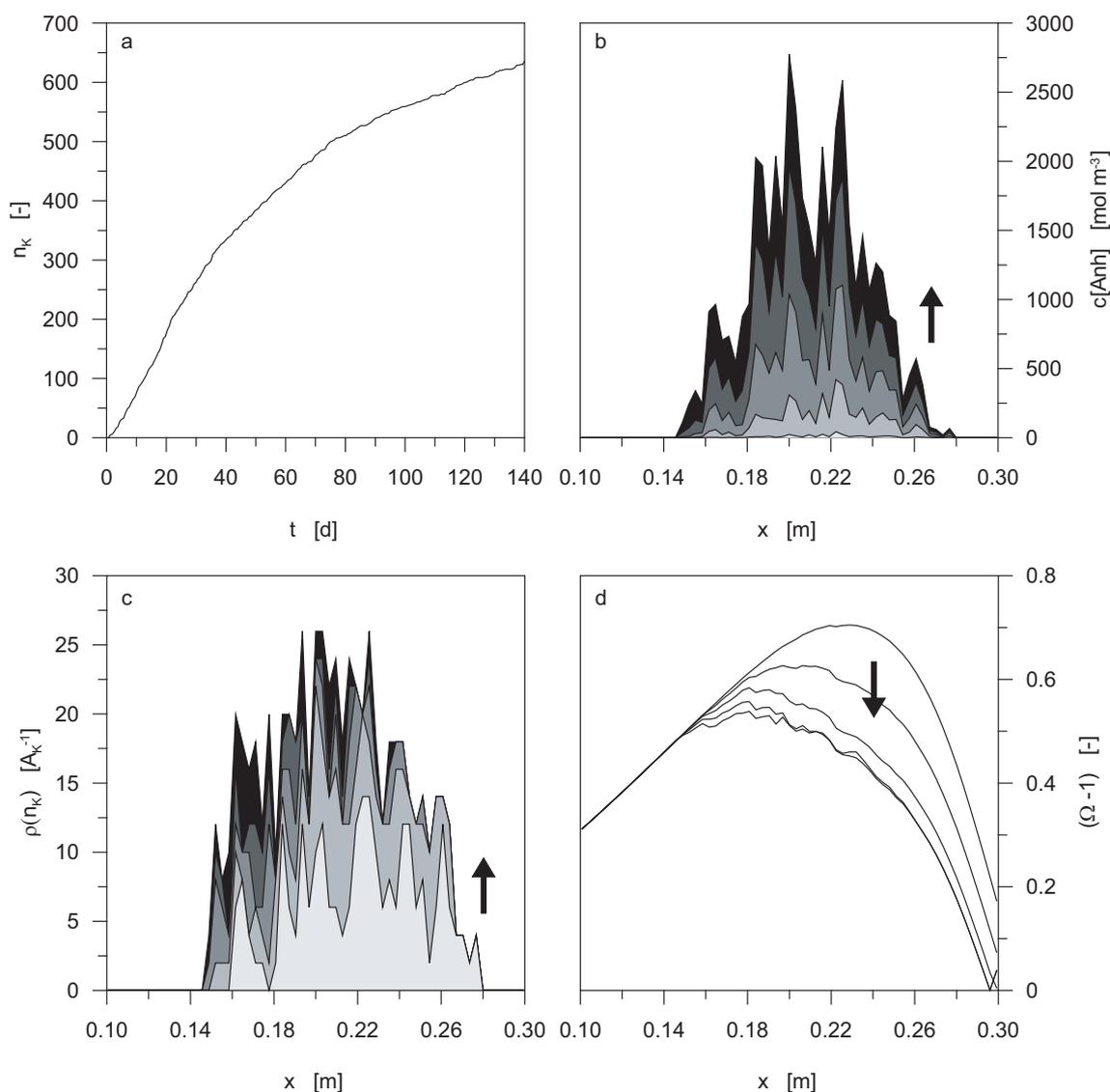


Abbildung 3.9: Zeitliche Entwicklung verschiedener Simulationsparameter: (a) Zunahme der Keimzahl  $n_K$ , (b) axiale Anhydrit-Konzentration  $c[Anh]$ , (c) Keimdichte  $\rho_{n_K}$  pro Kernquerschnitt  $A_K$ , (d) mittlere Übersättigung  $\Omega - 1$  entlang der Kernachse. Die Linien geben jeweils die axiale Variation der Parameter zu fünf verschiedenen Zeitpunkten im Abstand von 28 Tagen bis zum Ende des Versuchs nach 140 Tagen wieder. Die Pfeile deuten die Richtung der zeitlichen Entwicklung an.

Mit Gleichung (3.9), Gleichung (3.15) und einem typischen Wert  $r_{Korn} = 200 \mu\text{m}$  für die mittlere Korngröße (Pape et al., 1999) kann eine Beziehung zwischen Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J$  und Kapillarradius berechnet werden. In Abbildung 3.10 (links) ist die Änderung der Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J(r_{Kap})$  bezügl. einer Referenzwahrscheinlichkeit

lichkeit  $J(\bar{r}_{Kap} = 17 \mu\text{m}) = 1$  als Funktion der Kapillarradien aus Abbildung 3.1 dargestellt. Abbildung 3.10 verdeutlicht, dass bereits eine geringe Zunahme der Kapillarradien

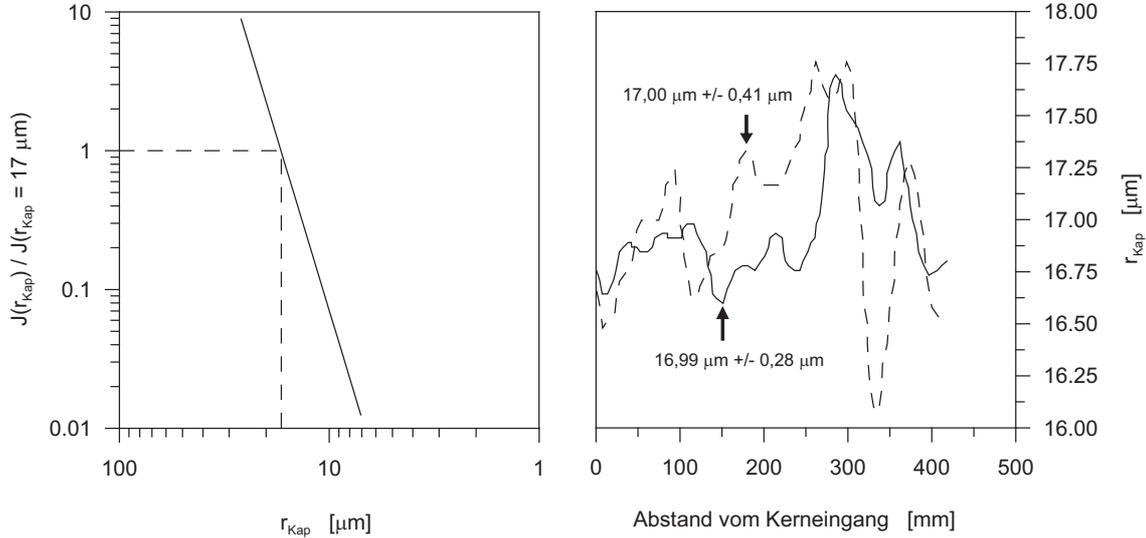


Abbildung 3.10: Typische Variation petrophysikalischer Parameter in einem Bentheimer-Sandstein. Links: Änderung der Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J$  als Funktion der Kapillarradien  $r_{Kap}$  bezüglich einer Referenzwahrscheinlichkeit  $J(\bar{r}_{Kap} = 17 \mu\text{m})$ . Rechts: axiale Variation von  $r_{Kap}$  von 2 verschiedenen, mit HCl gewaschenen Bohrkernen aus Bentheimer Sandstein (s. Abbildung 3.1). Die Zahlen geben die jeweiligen Mittelwerte der Daten mit Standardabweichung an. In dem im Text geschilderten Kernflutungsexperiment wurden andere Kerne verwendet, deren petrophysikalische Eigenschaften vor dem Versuch nicht gemessen wurden. Weitere Erläuterungen im Text.

(bzw.  $r_{Por}$  nach Gleichung 3.15) um wenige  $\mu\text{m}$  die Keimbildungswahrscheinlichkeit mehr als verdoppelt. Diesen Betrachtungen liegen jedoch räumlich nicht zugeordnete Messungen von  $r_{Kap}$  zugrunde. Ein unmittelbarer Schluss auf eine räumlich variierende Keimbildungswahrscheinlichkeit ist mit diesen Daten aus Abbildung 3.1 daher nicht möglich.

Mit der Kozeny-Karman-Gleichung (2.50) kann der mittlere Kapillarradius aus der Permeabilität  $k$  berechnet werden. Eine mittlere Tortuosität kann geschätzt werden, indem die Mittelwerte der Permeabilität, Porosität und Kapillarradien eingesetzt werden. Die mittlere Permeabilität  $\bar{k}$  der beiden in Abbildung 3.1 dargestellten Sandsteine beträgt  $3,8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  bzw.  $3,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ . Mit  $\bar{r}_{Kap} = 17 \mu\text{m}$  und  $\bar{\phi} = \phi_0 = 0,22$  folgt für die mittlere Tortuosität jeweils  $T = 2,1$  bzw.  $T = 2,3$ . Mit diesen Größen kann nach Gleichung (2.50) aus der Permeabilität die axiale Variation der Kapillarradien geschätzt werden. In Abbildung 3.10 (rechts) ist der axiale Verlauf von  $r_{Kap}$  der beiden Bentheimer Sandsteinkerne dargestellt.

Die Standardabweichungen der Mittelwerte von  $r_{Kap}$  betragen  $0,3 \mu\text{m}$  für die durchgezogene und  $0,4 \mu\text{m}$  für die gestrichelte Linie (Abbildung 3.10, rechts). Die gestrichelte Linie zeigt jedoch bei  $x \approx 300 \mu\text{m}$  eine sehr deutliche Variation von  $r_{Kap}$  mit einer Amplitude von nahezu  $2 \mu\text{m}$ . In diesem Bereich ist nach Gleichung (3.15) eine Veränderung der mittleren

Porengröße  $r_{Por}$  um einen Faktor  $(17,75)^{0,39}/16^{0,39} = 1,04$  zu erwarten. Da diese Werte über den jeweiligen Kernquerschnitt gemittelt wurden, sind für kleine Teilvolumina sogar größere Schwankungen zu erwarten.

Diese Überlegungen dienen dazu, ein qualitatives Maß für die räumliche Variation der Keimbildungswahrscheinlichkeit in Bentheimer Sandsteinen zu erhalten. Aus der Verteilung der Kapillarradien in Abbildung 3.10 (links) ist eine typische Variation der porenradienbedingten Keimbildungswahrscheinlichkeit bezüglich eines Referenzwertes um einen Faktor zwischen 0,1 - 3,0 ohne Schwierigkeiten begründbar. Die aus der Permeabilität abgeleitete räumliche Variation der Porengröße ist auf einer Längenskala von etwa 2 – 3 cm sichtbar und variiert dort um bis zu 4 %.

Um die Ausfällung von Anhydrit im Kernabschnitt zwischen  $170 \text{ mm} < x < 200 \text{ mm}$  zu erhöhen, wurde dort eine gegenüber dem Rest des Kerns um 20 % vergrößerte mittlere Porengröße angenommen. Abbildung 3.11 und 3.12 zeigen die Simulationsergebnisse des Kernversuchs unter Berücksichtigung der Keimbildungskinetik nach Gleichung (3.10). Mit dieser Kinetik gelingt im Unterschied zu der vorher beschriebenen Simulation eine bessere Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Werten. Dies trifft sowohl für die zeitliche Veränderung der Konzentration am Kernausgang (Abbildung 3.11, links) als auch für die axiale Verteilung der Anhydritkonzentration im Kern (Abbildung 3.11, rechts) zu. Der Einfluss der Porenradien auf die Keimbildung ist in Abbildung 3.12 c) zu sehen. Im Unterschied zu den Daten in Abbildung 3.9 überwiegt jetzt die Zahl der Keime zwischen  $170 \text{ mm} < x < 200 \text{ mm}$  gleich zu Beginn des Versuchs. Durch diesen Effekt nimmt die Zementation in diesem Bereich schneller zu.

### 3.2.4 Bewertung der Simulationsergebnisse

Die auf eine rein konzentrations- bzw. temperaturabhängige Keimbildungskinetik gestützte Simulation nach Gleichung (3.8) ist nicht in der Lage, das im Experiment beobachtete Zementationsmuster berechnen zu können. Dagegen ist es möglich, mit Hilfe einer porenradien- und konzentrationsabhängigen Keimbildungskinetik nach Gleichung (3.10) die Zementation ähnlich wie im Experiment zu simulieren. Eine lokale Vergrößerung der Porenradien um 20 % erhöht die Keimbildungswahrscheinlichkeit um den Faktor  $1,2^5 = 2,5$ . Dieser Faktor ist bereits ausreichend, um im Kernabschnitt zwischen  $170 \text{ mm} < x < 200 \text{ mm}$  eine deutlich größere Anhydritkonzentration als im Kernabschnitt  $x > 200 \text{ mm}$  zu verursachen. Diese Simulationsergebnisse zeigen, dass die Berücksichtigung der Porenradienverteilung in einer Reaktionskinetik von entscheidender Bedeutung ist, wenn das in der Natur beobachtete Zementationsmuster mit Hilfe numerischer Simulation verstanden werden soll.

Bei der Planung und Durchführung zukünftiger Experimente zur experimentellen Simulation von Keimbildung, wie in Projekt B geschehen soll, muss die Porenradienverteilung im Kern des Flutungsversuchs vorab gemessen werden. Ohne die genaue Kenntnis der räumlichen Porenradienverteilung kann der Einfluss von Temperatur bzw. Übersättigung und Porengröße auf die Keimbildungswahrscheinlichkeit nicht getrennt voneinander untersucht werden.

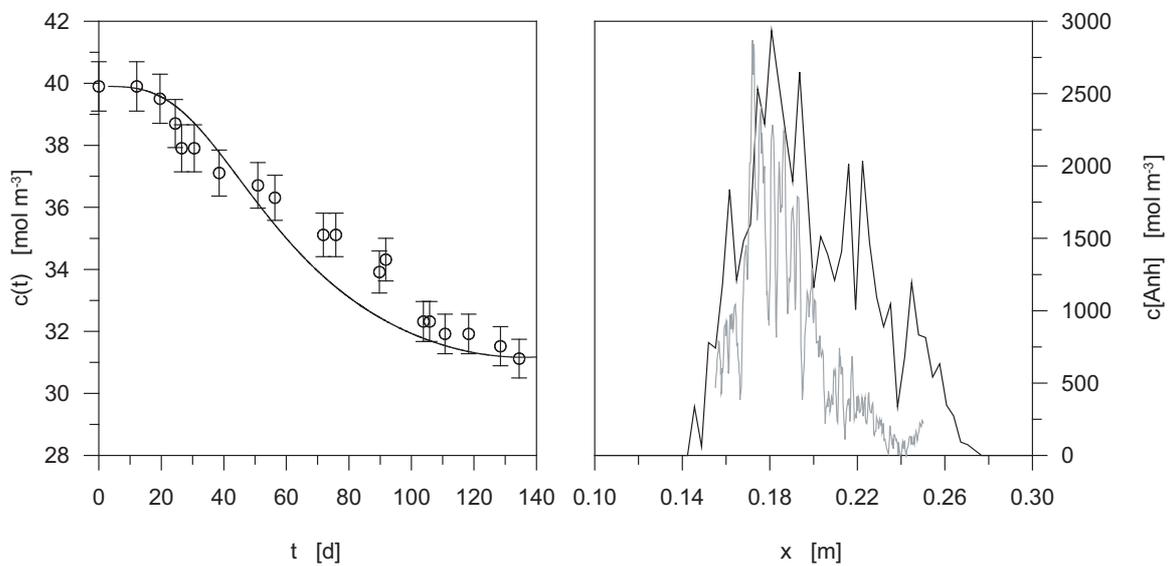


Abbildung 3.11: Links: Vergleich zwischen gemessener (Kreise) und simulierter Kalziumsulfat-Konzentration (Linie) am Kernaussgang. Rechts: Vergleich zwischen gemessener (graue Linie) und simulierter Anhydrit-Konzentration entlang der Kernachse (schwarze Linie). Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abbildung 3.8 wurde hier der Einfluss der Porengröße auf die Keimbildungswahrscheinlichkeit berücksichtigt.

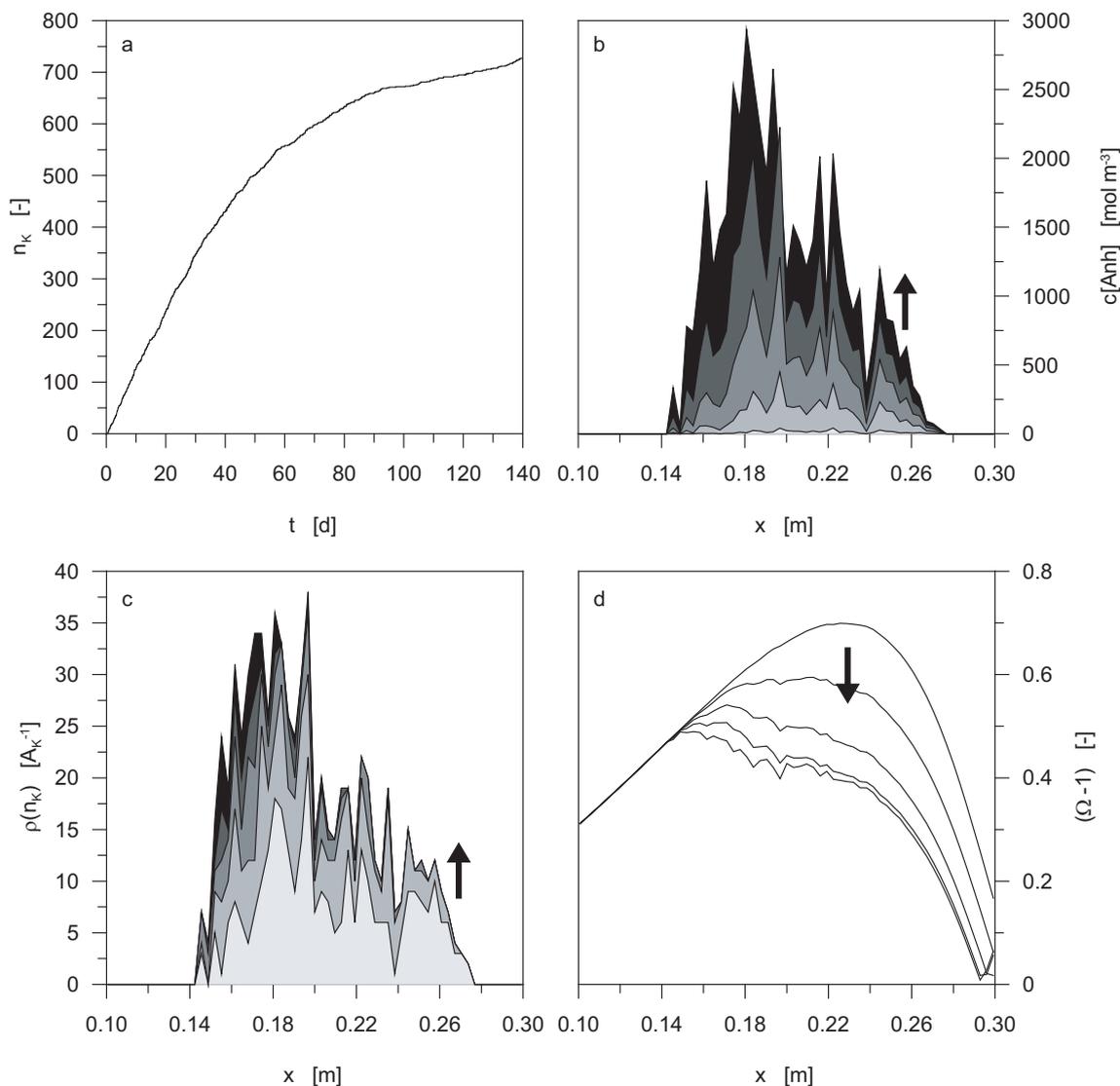


Abbildung 3.12: Zeitliche Entwicklung verschiedener Simulationsparameter: (a) Zunahme der Keimzahl  $n_K$ , (b) axiale Anhydrit-Konzentration  $c[Anh]$ , (c) Keimdichte  $\rho_{n_K}$  pro Kernquerschnitt  $A_K$ , (d) mittlere Übersättigung  $\Omega - 1$  entlang der Kernachse. Die Linien geben jeweils die axiale Variation der Parameter zu fünf verschiedenen Zeitpunkten im Abstand von 28 Tagen bis zum Ende des Versuchs nach 140 Tagen wieder. Die Pfeile deuten die Richtung der zeitlichen Entwicklung an.

## 4 Entstehungsszenarien der Anhydrit-Zementation

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass eine Zementation des Porenraumes mit Anhydrit erst oberhalb einer Übersättigung von  $\Omega > 1,5$  möglich ist. Darüber hinaus wurde durch die numerische Simulation des Experiments klar, dass die räumliche Variation der Porengröße eine entscheidende Rolle bei der Entstehung von Zementationsmustern spielt. Am Beispiel der Bohrung Allermöhe 1 werden in Kapitel 4.1 Zementationsmuster untersucht und die Variation der Porengröße in Beziehung zur Kompaktion des Sediments gebracht. Im Anschluss wird in Kapitel 4.2 die Reaktionskinetik auf ein Sandstein-Modell mit schichtartiger Porenraumvariation angewendet. Aus den Simulationsergebnissen können wichtige Aussagen über die Zementation hochpermeabler Schichten getroffen werden.

Nachdem die petrophysikalischen Voraussetzungen für Zementation umfassend untersucht wurden, muss noch verstanden werden, über welche Wege gelöstes Kalziumsulfat im Reservoir transportiert wird. In Kapitel 4.3 wird gezeigt, dass natürliche Konvektionsströmung in geothermischen Lagerstätten als Ursache für Zementation alleine nicht in Frage kommt. Für eine mögliche Erklärung für die in den Bohrungen bei Allermöhe und Neuruppin in Norddeutschland (Abbildung 4.1) gemessenen hohen Zementationsgrade sind vielmehr episodische Hochtemperaturereignisse wahrscheinlicher, die in Kapitel 4.4 ausführlich beschrieben werden. Hierbei wird die Temperatur des Reservoirs stark erhöht, damit die Ausfällung von großen Anhydrit-Mengen möglich ist.

### 4.1 Zementationsmuster in der Bohrung Allermöhe 1

In Abbildung 4.2 sind Porosität, Anhydrit-Gehalt und Permeabilität im tiefsten Abschnitt des Rhät der Bohrung Allermöhe 1 gezeigt. Die stark mit Anhydrit zementierten Schichten (z.B bei  $14\text{ m} < z < 17\text{ m}$ ) mit ursprünglich hohen Porositäten von über 25 % weisen darauf hin, dass die Zementation in einem frühen Stadium der Kompaktion stattgefunden haben kann, während die unzementierten Schichten weiter verdichtet wurden. Die Permeabilität in Abbildung 4.2 ist mit folgender Gleichung nach Pape et al. (1998) berechnet:

$$k = k_0 (\phi/\phi_0)^{4,85} . \quad (4.1)$$

Mit Hilfe der PFG-NMR-Methode (*Pulsed field-gradient nuclear magnetic resonance*) konnten Pape et al. (2005b) zeigen, dass die Sandsteinhorizonte bei Allermöhe und Neuruppin in zwei Faziestypen gegliedert werden können: Die grobkörnige Fazies wurde in einem Versenkungsstadium, als die Porosität etwa 30 % betrug, fast vollständig zementiert. Dieser Prozess unterblieb in der feinporigen Fazies durch eine zu geringe Keimbildungswahrscheinlichkeit in engen Poren. Statt dessen wurde die Porosität des unzementierten Sandsteins bei der nachfolgenden Versenkung durch mechanische Kompaktion bei Neuruppin bis auf etwa 20 % und bei Allermöhe aufgrund der tieferen Lage des Rhät bis auf etwa 10 % reduziert.

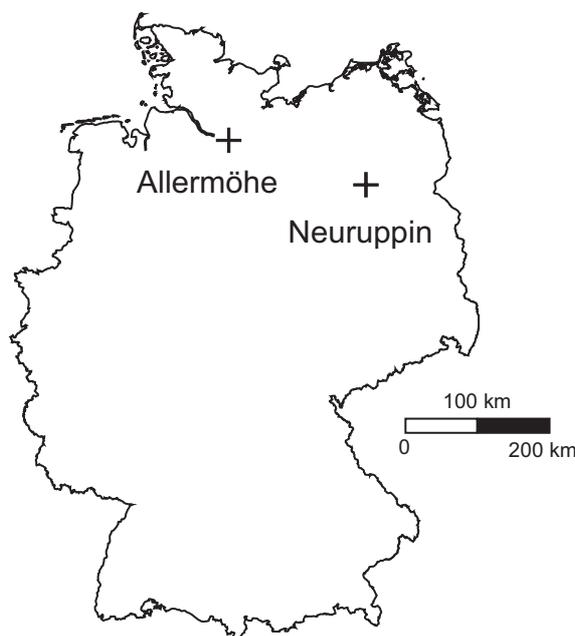


Abbildung 4.1: Standorte der Bohrungen Hamburg-Allermöhe (Allermöhe 1) und Neuruppin Gt/Nn 1/88 bzw. 2/87

## 4.2 Zementationsmuster in Bohrkernen

Die Abbildung 4.2 zeigt das vertikale Zementationsmuster in der Bohrung Allermöhe 1 mit einer vertikalen Auflösung von 15 cm. Kernansprachen und Untersuchungen von zementierten Kernproben aus Allermöhe 1 und Neuruppin Gt/Nn 1/88 zeigen, dass zementierte und unzementierte Bereiche sich sogar auf einer Längenskala von wenigen Zentimetern abwechseln (Vath, 2003; Meyn, 2003). In Abbildung 4.3 wird das Zementationsmuster eines Kerns aus der Bohrung Neuruppin Gt/Nn 1/88 durch damit einhergehende Variation der Matrixdichte und der Kompressionswellengeschwindigkeit abgebildet. Ebenso zeigt der Anhydritgehalt einer Kernprobe aus der Bohrung Allermöhe 1 (Abbildung 4.4) ein im ursprünglichen Zustand sehr anisotropes Sediment, in dem große Porositätsvariationen auf cm-Skala zu erkennen sind.

Mit Hilfe der Keimbildungskinetik nach Gleichung (3.10) und (3.13) kann untersucht werden, unter welchen geologischen Bedingungen Zementationsmuster wie in Abbildung 4.3 und 4.4 entstehen. Hierzu wurde ein Modell untersucht, in dem die in Bohrkernen zu erkennende Aufteilung des Sandsteins in grob- und feinporige Schichten nachempfunden wurde. Der Zustrom einer übersättigten Kalziumsulfat-Lösung in dieses Modell verursacht nur in der grobporigen Schicht eine Zementation durch Anhydrit-Ausfällung. Die Größe des Modells entspricht etwa derjenigen des Kernversuchs in Kapitel 3.2. Das Modell besteht ebenfalls aus kubischen FD Elementen mit einer Kantenlänge von jeweils 3,2 mm. In Fließrichtung besitzt das Modell eine Länge von 320 mm, senkrecht zur Zeichenebene eine

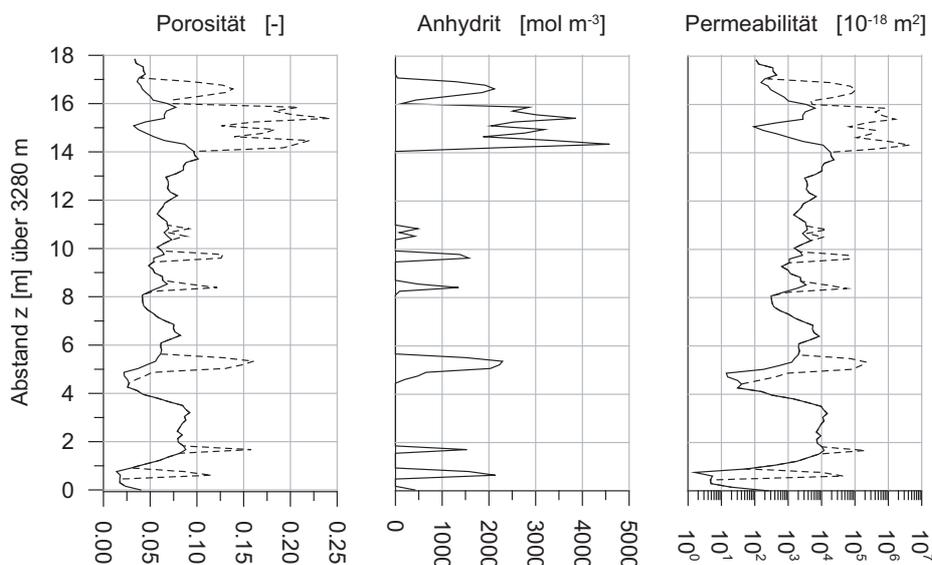


Abbildung 4.2: Porosität, Anhydritkonzentration und Permeabilität im tiefsten Abschnitt des Rhät der Bohrung Allermöhe 1 auf Grundlage eines *NMR*-Logs (nach Wagner et al., 2005). Die gestrichelten Linien zeigen die berechneten Porositäten und Permeabilitäten des Rhät vor der Zementation mit Anhydrit.

Tiefe von 25,6 mm (8 FD Blöcke). Die mittlere Schicht mit der Porosität  $\phi_1 = 0,22$  hat eine Mächtigkeit von 12,8 mm (4 Einheiten), die darüber bzw. darunter liegenden Schichten mit der Porosität  $\phi_2 = 0,15$  jeweils eine Mächtigkeit von 9,6 mm (3 FD Einheiten).

Das von links mit einer Filtergeschwindigkeit von  $v_{in} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$  in das Sediment einströmende Fluid besitzt die gleiche Geschwindigkeit und Mineralisierung wie das Fluid im Kernversuch (Tabelle 3.3). Die Temperatur des Sediments beträgt hier konstant  $112^\circ\text{C}$ , sodass am Kerneingang die notwendige Übersättigung für die Keimbildung erreicht wird.

In Abbildung 4.6 ist das numerisch berechnete Zementationsmuster nach drei Jahren Flutungsdauer gezeigt. Die hell- und dunkelgrauen Bereiche stellen die ursprüngliche Porosität des Sedimentmodells in einem vertikalen Schnitt durch die Mitte des Modells dar. Eine nahezu vollständige Zementation des Porenraums ist durch die schwarzen Bereiche angezeigt. Diese ist fast ausschließlich auf die grobporige Schicht in der Mitte des Modells beschränkt und beträgt dort im Mittel etwa  $\Delta\phi_{Anh} = 0,077$ . Das Zementationsmuster besitzt eine annähernd periodische Struktur. Hinter den zementierten Bereichen ist die Kalziumsulfat-Konzentration in Fließrichtung (nach rechts) so stark reduziert, dass dort (in den Konzentrationsschatten) eine Keimbildung aufgrund zu geringer Keimbildungswahrscheinlichkeit nicht stattfindet.

Die Zementation erfasst im Laufe der Zeit den gesamten Porenraum der grobporigen Schicht bis zum Kernausgang. Die Zementation der mittleren Schicht verhindert zunächst den Transport von Kalziumsulfat in Richtung Kernausgang. Dennoch ist eine weitere Zementation dieser Schicht möglich, da die Lösung durch die oben und unten liegenden feinpo-

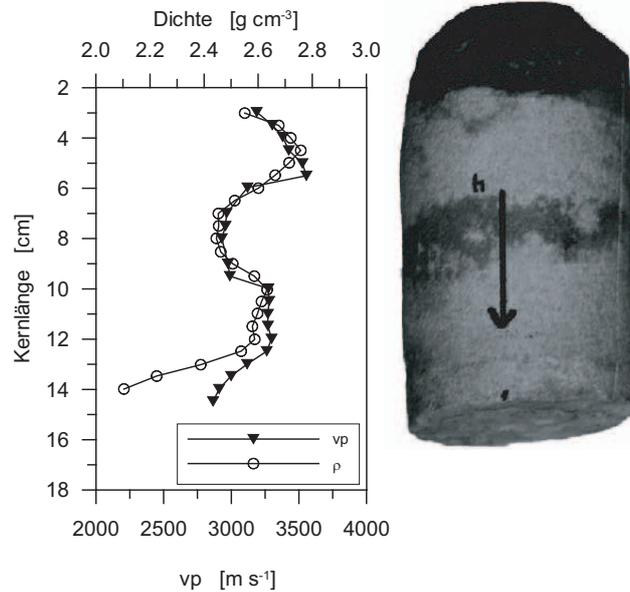


Abbildung 4.3: Kompressionswellengeschwindigkeit  $v_p$  (Dreiecke) und Matrixdichte  $\rho$  (Kreise) eines mit Anhydrit zementierten Kernstücks aus der Bohrung Neuruppin Gt/Nn 1/88. Die Maxima von  $v_p$  und  $\rho$  korrelieren mit den zementierten Bereichen (hellgrau) des Kerns auf dem Foto (nach Pape et al., 2005a).

rigen Schichten fließen kann, in denen eine Keimbildung aufgrund der geringen Porengröße nicht erfolgen kann. Auf diese Art bleiben dort die hydraulischen Eigenschaften praktisch unverändert. In Abbildung 4.7 ist die axiale Variation der Porosität sowie ihr räumliches Spektrum durch die schwarzen Linien dargestellt. Das Zementationsmuster besitzt eine nahezu periodische Struktur. Die durch den schwarzen Pfeil in Abbildung 4.7 markierte Spitze des Spektrums entspricht den minimalen Porositätswerten, die sich alle 25 mm, d. h. alle 8 Zellen, wiederholen. Der langperiodische Anteil des Spektrums ( $\lambda > 50$  mm) kann keinem erkennbaren Muster mehr zugeordnet werden.

Das Zementationsmuster variiert mit der Volumenstromdichte  $v_{in}$ . Für den oben geschilderten Fall ( $v_{in} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1} \approx 38 \text{ m a}^{-1}$ ) beträgt die mittlere Verringerung der Porosität in der hochpermeablen Schicht etwa  $\Delta \phi = 0,077 \pm 0,030$ . Bei einer Verringerung der Injektionsrate fließt pro Zeit weniger gelöstes Kalziumsulfat durch den Querschnitt des Modells. Hierdurch sinkt die Konzentration hinter den Zementationskeimen stärker ab als bei größeren Fließgeschwindigkeiten. Da die Reaktionsrate proportional zur Übersättigung ist, sinkt mit der Fließgeschwindigkeit auch die Ausfällung von Anhydrit. Dieser Effekt ist durch die graue Linie in Abbildung 4.7 dargestellt, welche die Abnahme der Porosität bei einer halbierten Volumenstromdichte zeigt. Die Verringerung der Porosität der hochpermeablen Schicht beträgt in diesem Fall bei einer Halbierung der Volumenstromdichte  $\Delta \phi_{Anh} = 0,059 \pm 0,030$ . Aufgrund des großen Standardfehlers von  $\Delta \phi_{Anh}$  kann jedoch kein verlässlicher Zusammenhang zwischen  $v_{in}$  und  $\Delta \phi_{Anh}$  angegeben werden. Der glei-

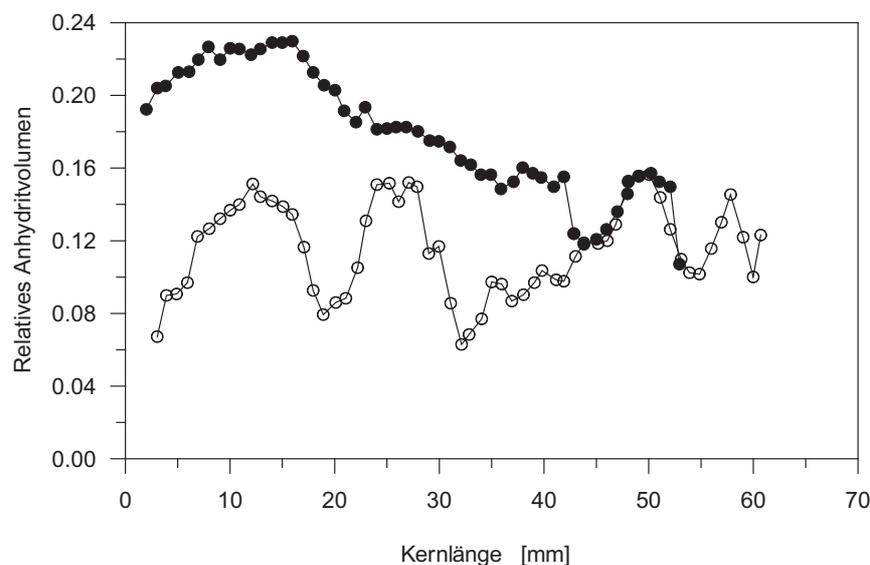


Abbildung 4.4: Variation des Anhydritgehaltes im Porenraum von zwei Kernproben aus der Bohrung Allermöhe 1, berechnet aus computertomographischen Absorptionswerten. Die Proben mit einem Durchmesser von 10 mm wurden schichtparallel und nebeneinander aus einem Bohrkern entnommen (nach Meyn, 2003).

che Effekt ist auch im Spektrum des entsprechenden Zementationsmusters zu erkennen (graue Linie in Abbildung 4.7, rechts). In diesem Fall ist bei  $\lambda \approx 13$  mm eine Spitze im Spektrum zu erkennen. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die so verursachten Zementationsmuster in erster Linie transportgesteuert sind.

Die Ergebnisse dieser Simulation basieren auf einem Sedimentmodell, das die in der Natur beobachtete Schichtung grobporiger und feinporiger Sandsteine abbildet. Die an vereinzelt Stellen in grobporigen Schichten ausgehende Zementation erhält auf einer Längenskala im Dezimeterbereich eine periodische Struktur, die aus der Absenkung der Kalziumsulfat-Konzentration hinter den wachsenden Kristallen entsteht. Für die Ausdehnung der Zementation längs der Fließrichtung sind offensichtlich benachbarte Schichten mit feinkörniger Porenraumstruktur von Bedeutung, da durch diese der in der grobporigen Schicht blockierte Fluidstrom umgeleitet wird.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass der Entstehung der hier diskutierten Zementationsmuster zwei unterschiedliche Prozesse zugrunde liegen. In erster Linie ist eine ausreichend große Porengröße Voraussetzung dafür, dass eine Keimbildung erfolgen kann. Im Anhydrit-Log der Bohrung Allermöhe 1 (Abbildung 4.2) und in dem Kern der Bohrung Neuruppin Gt/Nn 1/88 (Abbildung 4.3) spiegelt das Anhydrit-Muster diese initiale, in großen Poren erfolgte Zementation mit Anhydrit wieder, gefolgt von der vertikalen kompaktionsbedingten Variation der Porengröße. Im Unterschied hierzu ist das numerisch berechnete, strömungsparallele Zementationsmuster in Abbildung 4.6 eine Folge der Absenkung der Kalziumsulfat-Konzentration hinter wachsenden Anhydrit-Keimen. Experimentelle Hin-

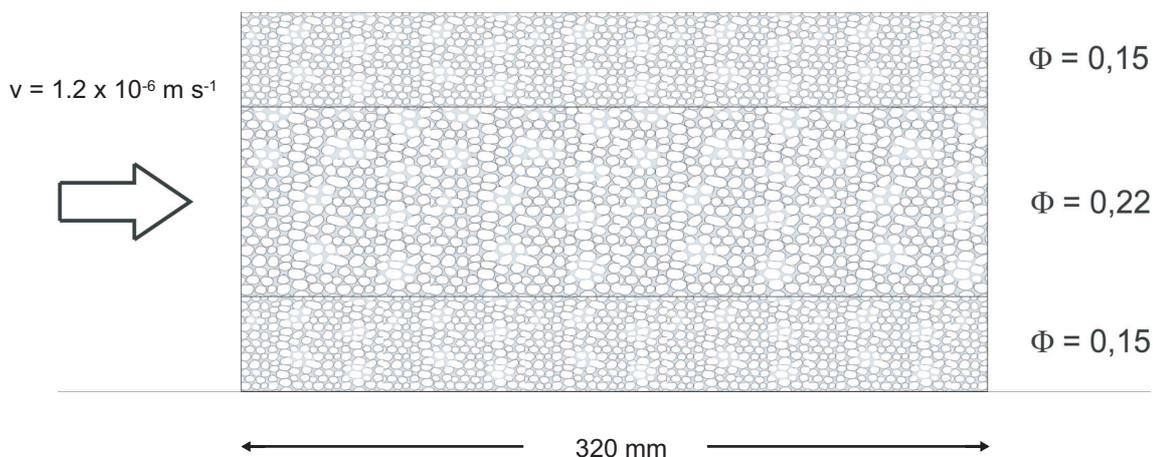


Abbildung 4.5: Prinzipskizze eines geschichteten Sediments mit einer hochporösen Schicht, die durch feinporige Schichten flankiert wird. Das Sediment wird von links nach rechts mit einer übersättigten Kalziumsulfat-Lösung geflutet. Aufgrund der mit der Porengröße zunehmenden Keimbildungswahrscheinlichkeit wird Anhydrit-Zementation nur in der mittleren Schicht erwartet. Weitere Erläuterungen im Text.

weise auf ein so entstandenes Zementationsmuster liefern möglicherweise die computertomographischen Untersuchungen von zwei Proben, die schichtparallel aus einem Kern aus der Bohrung Allermöhe 1 entnommen wurden (Abbildung 4.4).

### 4.3 Schichtgebundene Konvektion

Die Konzentration gelöster Spezies in Formationswässern tiefer Aquifere ist meist wesentlich geringer als die Konzentration fester Spezies (z. B. Bjørlykke, 1994). Damit an einer bestimmten Stelle im Reservoir eine signifikante Ausfällung erfolgt ( $> 1000 \text{ mol m}^{-3}$ ), muss eine entsprechend große Menge gelöster Minerale mit der Strömung dorthin transportiert werden. Damit stellt sich die Frage, über welche typische Distanzen gelöste Spezies im Formationswasser transportiert werden können. Als Ursache für den Antrieb der Strömung geben Person et al. (1996) z. B. die Kompaktion des Sediments oder durch Dichteunterschiede angetriebene freie Konvektion an. Hierdurch entstehen Fließgeschwindigkeiten in der Größenordnung von  $0,01 \text{ m a}^{-1} - 1 \text{ m a}^{-1}$ . Aufgrund der Strömung ist das Formationswasser in Bezug auf die festen Spezies der Gesteinsmatrix über- oder untergesättigt.

Für den Standort Allermöhe vermuten Baermann et al. (2000b), dass die zementbildenden Lösungen von dem 2 km weit entfernten Salzstock Reitbrook zugeströmt wurden und nicht aus dem unterlagernden gipsführenden Keuperschichten aufgestiegen sind. Diese Annahme rechtfertigen Baermann et al. (2000b) mit der geringen Konzentration des Schwefelisotops  $^{34}\text{S}$  in neun Proben aus der Bohrung Allermöhe, die für marin abgelagerte Zechsteinsulfate typisch sind.

Für den speziellen Fall der Anhydrit-Ausfällung zeigen die Ergebnisse der Kernflutungs-

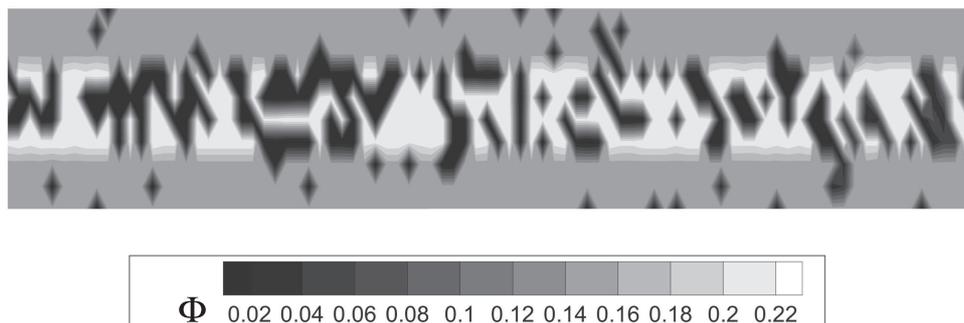


Abbildung 4.6: Zementation in einer vertikalen Ebene des Sedimentmodells nach 3 Jahren Flutungsdauer (vgl. Abbildung 4.5). Die hell- und dunkelgrauen Flächen geben die ursprüngliche Porosität vor der Zementation wieder. Die mittlere Schicht ist mit Anhydrit (schwarz) stark zementiert. Die Länge des Modells beträgt 300 mm, die Mächtigkeit insgesamt 32 mm.

versuche in Abbildung 3.12 d, dass eine übersättigte Kalziumsulfat-Lösung selbst nach 140 Tagen Versuchsdauer sich noch nicht im chemischen Gleichgewicht befindet. Im Vergleich mit der Situation im geothermischen Reservoir sind die Bedingungen für Anhydrit-Ausfällung im Experiment weitaus günstiger. In geothermischen Lagerstätten ist der Temperaturgradient, dem der Sättigungsgradient in erster Näherung proportional ist, mit weniger als  $\nabla T \approx 0,03 \text{ K m}^{-1}$  drei Größenordnungen geringer als der Temperaturgradient im Kernversuch ( $\nabla T \approx 200 \text{ K m}^{-1}$ ). Näherungsweise kann davon ausgegangen werden, dass das Verhältnis der charakteristischen Transportdistanzen (Sättigungslängen) sich ebenso verhält und chemisches Gleichgewicht nach einer Fließstrecke erfolgt, die ungefähr um den Faktor  $200/0,03 \approx 6700$  größer ist als die Länge der Fließstrecke im Laborversuch.

Der Transport von gelöstem Kalziumsulfat im Rhät Norddeutschlands wurde von Kühn (2004) mit Hilfe eines dreidimensionalen Modells untersucht. Die 3D-Struktur der Lokation mit einer Ausdehnung von  $11 \text{ km} \times 11 \text{ km}$  und einer Modelltiefe von 5 km wurde aus georeferenzierten Konturlinien der wichtigsten stratigraphischen Einheiten aus dem „Tektonischen Atlas von Nordwestdeutschland“ (Baldschuhn et al., 2001) aufgebaut. Die Topographie des Keupers verursacht aufgrund der unterschiedlichen Teufenlage und dem daraus resultierenden Temperaturgradienten die Ausbildung von Konvektionszellen, die parallel zur Schichtung zirkulieren. Aufgrund der Diskretisierung mit Zellengrößen von  $250 \text{ m} \times 250 \text{ m} \times 50 \text{ m}$  und der dadurch bedingten Verweildauer gelöster Ionen in der Größenordnung von 100 a wurde auf einen kinetischen Reaktionsmechanismus verzichtet und von chemischen Gleichgewichtsbedingungen ausgegangen. Diese Annahme ist durch die vorher durchgeführten Überlegungen zur Sättigungslänge unter Reservoirbedingungen gerechtfertigt.

Abbildung 4.8 zeigt eine Projektion des Strömungsfeldes im Rhät auf eine horizontale Fläche für die Struktur der Lokation Allermöhe. Die Anhydrit-Zementation (graue Flächen) mit Konzentrationen bis zu  $10 \text{ mol m}^{-3}$  resultiert von der Auflösung von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$

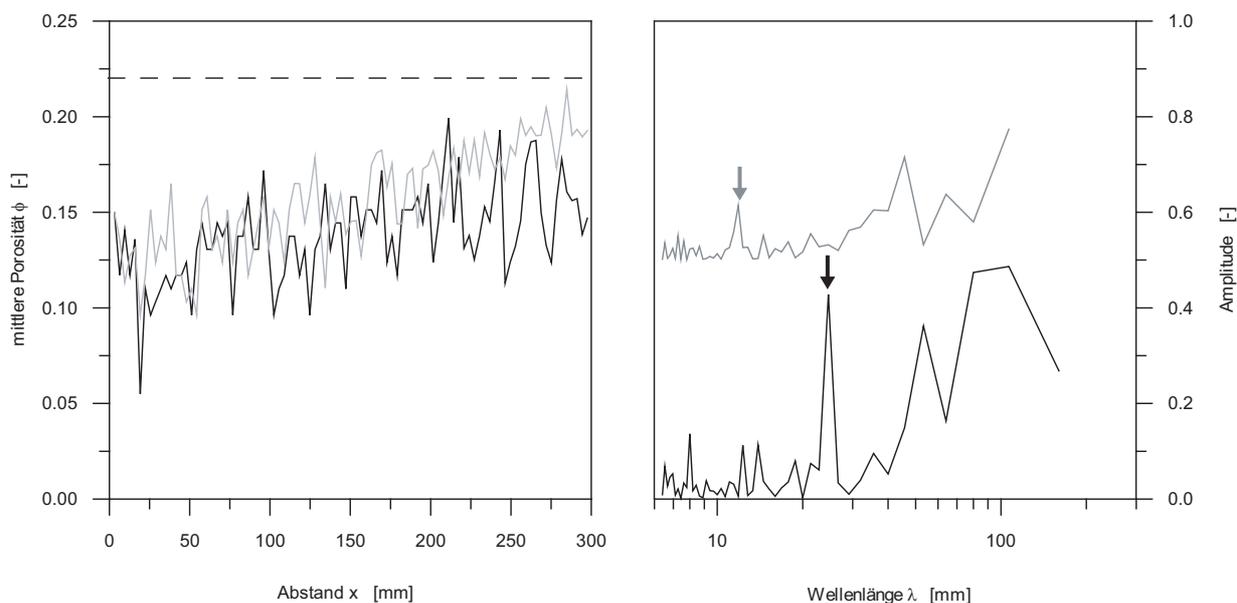


Abbildung 4.7: Links: axiale Porosität in der mittleren Schicht des Sedimentmodells nach 3 Jahren Flutungsdauer für zwei verschiedene Volumenstromdichten  $v_{in}$  (schwarze Linie:  $v_{in} = 38 \text{ m a}^{-1}$ , graue Linie:  $v_{in,2} = 19 \text{ m a}^{-1}$ , gestrichelte Linie: ursprüngliche Porosität). Rechts: Wellenlänge  $\lambda$  der Zementationsmuster. Das durch die graue Linie ( $v_{in,2} = 19 \text{ m a}^{-1}$ ) dargestellte Spektrum wurde zur besseren Unterscheidung um die Amplitude  $+0,5$  verschoben. Die Pfeile kennzeichnen die in der Abbildung links sichtbaren periodischen Muster, die sich alle 8 bzw. 4 FD Blöcke wiederholen und an den minimalen Porositätswerten deutlich zu erkennen sind.

an den benachbarten Salzstöcken und deren Transport in den Rhätaquifer. Charakteristisch für das resultierende Strömungsfeld ist eine schichtgebundene Konvektionszelle im Uhrzeigersinn, die sich mit einer mittleren Darcygeschwindigkeit von etwa  $1 \text{ m a}^{-1}$  dreht. Anhydrit fällt nur im südlichen Teil des Modells aus. Das Verteilungsmuster der Zementation wird durch die Strömungsrichtung im Rhät bestimmt. Insgesamt ist die so entstandene Anhydrit-Konzentration mit  $10 \text{ mol m}^{-3}$  ( $\Delta \phi \approx 10^{-4}$ ) jedoch sehr gering im Vergleich zum gemessenen Zementationsgrad bei Allermöhe (Abbildung 4.2).

Nach den Simulationsergebnissen von Kühn (2004) zeigt sich, dass eine geringfügige Ausfällung von Anhydrit auf die Entstehung von stratiformen Konvektionszellen zurückgeführt werden kann. Im Bereich der Bohrung Allermöhe 1 ergab sich jedoch keine Zementation. Daraus folgert Kühn (2004), dass die Möglichkeit der Auflösung von Ca und  $\text{SO}_4$  an den Salzstöcken, deren Transport von dort in den Rhätaquifer und eine resultierende Ausfällung im Bereich der Bohrung Allermöhe 1 unwahrscheinlich ist.

Ein hierüber hinausgehendes wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist jedoch die Erkenntnis über den natürlichen Transportmechanismus gelöster Substanzen. Die Konvektionsströmung vermag über lange Zeiträume große Mengen von Kalziumsulfat zu transportieren.

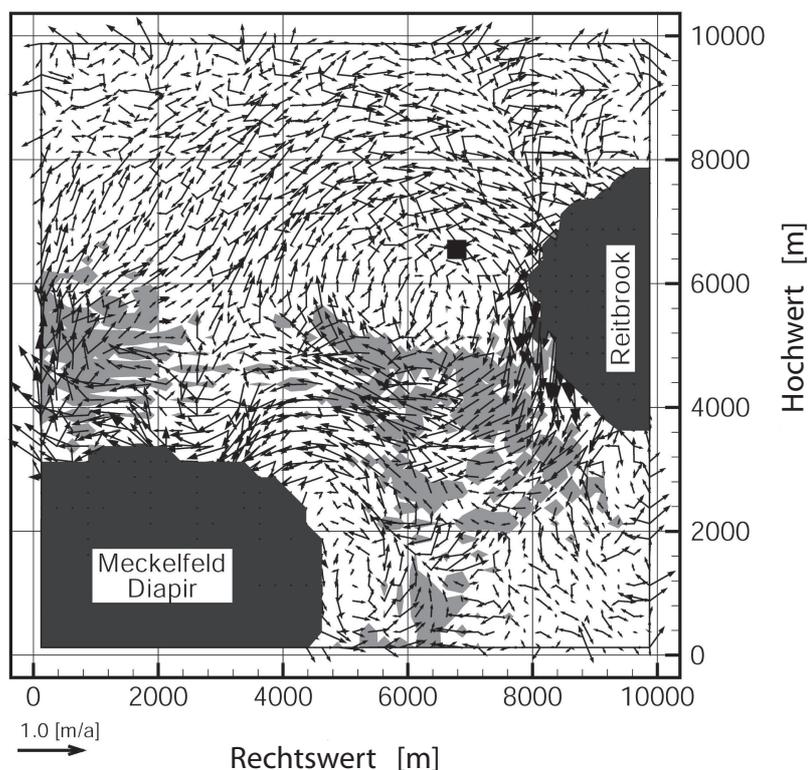


Abbildung 4.8: Aufsicht auf das modellierte Gebiet um die Bohrung Allermöhe; Ergebnisse der 3D Simulation; dargestellt sind die Allermöhebohrung (schwarzes Quadrat) sowie die Salzstöcke Meckelfeld (links unten) und Reitbrook (rechts); die Pfeile zeigen das Strömungsfeld der Darcy-Geschwindigkeiten im Rhät an (bezogen auf den Referenzpfeil); die grauen Flächen markieren Gebiete in denen in der Simulation Anhydritzementation im Rhätsandstein nach einer simulierten Zeit von 50.000 Jahren auftritt (nach Kühn, 2004)

tieren. Die mittlere Geschwindigkeit der Konvektionsströmung beträgt etwa  $1 \text{ m a}^{-1}$  und entspricht den Werten, die z. B. Person et al. (1996) für durch Dichteunterschiede angetriebene Strömung angeben. Wie die weiterführenden Untersuchungen im folgenden Kapitel zeigen, ist der durch Konvektion verursachte Massentransport dafür verantwortlich, dass in der Umgebung von Klüften, wo durch austretende heiße Fluide die Löslichkeit von  $\text{CaSO}_4$  lokal stark herabgesetzt wird, große Mengen von Anhydrit ausfallen können.

#### 4.4 Episodische Hochtemperaturereignisse

Die nahezu vollständige Zementation des Rhät-Sandsteins bei Allermöhe und Neuruppin kann mit Hilfe von Hochtemperatur-Ereignissen beschrieben werden. Dabei strömen in geologisch kurzen Zeiträumen heiße Fluide aus tieferen Reservoiren nach oben durch

vertikale, seismisch aktivierte Klüfte und treten in hochpermeablen Reservoiren wie dem Rhät-Aquifer aus (Abbildung 4.9). Das im kühleren Formationswasser des Rhät gelöste Kalziumsulfat fällt an den Stellen aus, wo die Gesteinsmatrix durch die aus den Klüften austretenden heißen Fluide erwärmt wird.

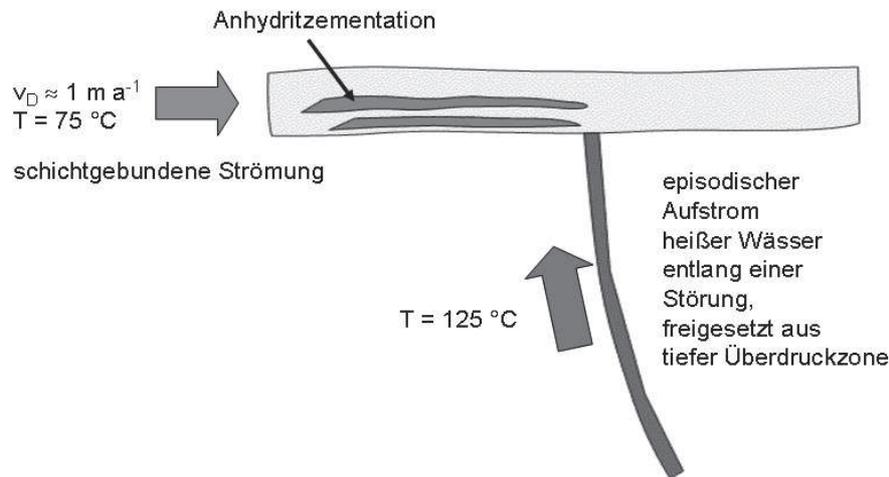


Abbildung 4.9: Anhydritzementation in der Umgebung einer Störungszone, aus der heiße Fluide austreten.

Solche möglichen Hochtemperaturereignisse werden durch hohe Inkohlungsgrade von Proben aus der Bohrung Neuruppin Gt/Nn 2/87 nahe gelegt (Vath, 2003). Zum Vergleich wurden Proben aus dem Mittelrhätkeuper der Bohrung Siedenlangenbeck Dp Sgk 1/84 entnommen. In Tabelle 4.1 ist der Inkohlungsgrad der Proben aus den beiden Bohrungen gegenübergestellt. Der Vergleich der Inkohlungsgrade zeigt, dass die Proben aus der Bohrung Neuruppin thermisch deutlich reifer sind und somit einer höheren Temperatur ausgesetzt waren.

Die Messergebnisse wurden von Vath (2003) mit Hilfe des Programms EASY%Ro (Sweeney und Burnham, 1997) interpretiert. Als Ausgangsbasis diente die Versenkungskurve der Bohrung Neuruppin Gt/Nn 2/87. Dieses gestattet es, den Einfluss kurzzeitiger Temperaturerhöhungen auf den Inkohlungsgrad zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Modellierungen sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Berechnungen ergeben für den Rhät eine minimale Verweildauer von etwa 10 Ma in einer Tiefe von 2300 m und einer Temperatur von etwa 70 °C.

Offenbar kann der hohe Inkohlungsgrad von 0,57 % Rm der Proben aus Neuruppin Gt/Nn 2/87 nur mit Hilfe von Hochtemperatur-Ereignissen erklärt werden, wie die ersten vier Zeilen von Tabelle 4.2 zeigen. Dagegen folgen die gemessenen Inkohlungswerte von 0,33 % Rm der Proben aus Siedenlangenbeck bereits allein aus der Versenkungsgeschichte.

Die Auswirkungen solcher episodischer Hochtemperatur-Ereignisse auf die Zementation des Rhät kann mit Hilfe der Simulation reaktiver Strömung untersucht werden. Hierzu wird der Rhät-Aquifer durch ein horizontales, zweidimensionales FD Modell mit einer Aus-

Tabelle 4.1: Ergebnis der Inkohlungsuntersuchung an Proben aus den Rhät-Bohrungen Neuruppin Gt/Nn 2/87 und Siedenlangenbeck Dp Sgk 1/84 (nach Vath, 2003)

	Gt/Nn 2/87	Dp Sgk 1/84
mittlere Reflektion (% Rm)	0,57	0,33
Inkohlungsstadium	Glanzbraunkohle	Weichbraunkohle

dehnung von  $500 \text{ m} \times 1000 \text{ m}$  und einer Mächtigkeit von  $20 \text{ m}$  dargestellt. Die Auflösung des Gitters beträgt  $10 \text{ m} \times 10 \text{ m} \times 20 \text{ m}$ . Das Formationswasser strömt horizontal mit einer Geschwindigkeit von  $v_x = 1 \text{ m a}^{-1}$  auf eine Kluftzone in der Mitte des Modells zu. Die Geschwindigkeit der Grundwasserströmung entspricht etwa der mittleren Geschwindigkeit der schichtgebundenen Konvektionsströmung im Rhät bei Allermöhe (Abbildung 4.8). Durch die Störungszone strömt ein heißes Fluid ( $T = 150^\circ\text{C}$ ) mit einer Rate von  $Q = 1 \text{ L h}^{-1}$  zu, wodurch die Gesteinsmatrix um die Injektionsstelle herum erwärmt wird.

Die Anwendung der keimbildungsgesteuerten Reaktionskinetik in Modellen mit wesentlich groberer Diskretisierung ist ohne weiteres nicht möglich: Nach den Überlegungen in Kapitel 4.2 ist der Gitterabstand von  $10 \text{ m}$  noch zu gering, als dass mit Sicherheit chemisches Gleichgewicht in jeder Zelle vorausgesetzt werden kann. Die Berechnung der Reaktionsraten mit einer einfachen Reaktionskinetik erster Ordnung ist jedoch für diese Modellskala eine geeignete Methode. Die Reaktionsrate wird mit folgender Reaktionsgleichung berechnet:

$$\frac{\Delta c_{Anh}}{\Delta t} = k \cdot \frac{c(t) - c_{eq}}{c_{eq}} \cdot \theta \left( \frac{c(t) - c_{eq}}{c_{eq}} - 0,5 \right). \quad (4.2)$$

Die Stufenfunktion  $\theta$  ist gleich 1 für  $(c(t) - c_{eq})/(c_{eq}) \geq 0,5$  und gleich 0 für  $(c(t) - c_{eq})/(c_{eq}) < 0,5$  und berücksichtigt die für Keimbildung erforderliche Mindestübersättigung. Die Reaktionskonstante  $k$  wird berechnet, indem die Ergebnisse des Kernflutungsexperiments aus Kapitel 3.1 ohne Berücksichtigung der mikroskopischen Effekte (Keimbildung, Keimwachstum) durch Skalentransformation ausgewertet werden. Hierfür wird das Fließexperiment wie eine Reaktionszelle mit einer konstanten Temperatur von  $123^\circ\text{C}$  betrachtet, in die eine Kalziumsulfat-Lösung mit einer Temperatur von  $75^\circ\text{C}$  zuströmt. Der Vergleich von Gleichung (4.2) mit Gleichung (3.1) führt für  $\Delta t \rightarrow 0$  nach Wagner et al. (2005) auf folgende Gleichung für die Bestimmung der Reaktionskonstanten  $k$ :

$$k = \frac{c_{eq}^{123^\circ\text{C}}}{\tau} = \frac{22,9 \text{ mol m}^{-3}}{200,3 \cdot 3600 \cdot 24 \text{ s}} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (4.3)$$

(s. Kapitel 3.1.2). Die Tabelle 4.3 enthält alle weiteren hydrothermischen, geochemischen sowie modellspezifischen Parameter der numerischen Simulation.

Das Szenario wurde für eine Dauer von  $100.000 \text{ a}$  simuliert. In Abbildung 4.10 ist von links oben nach rechts unten die Reservoirtemperatur (a), die  $\text{CaSO}_4$ -Übersättigung ( $\Omega - 1$ ) (b), die Anhydrit-Konzentration (c) sowie die Porosität (d) nach  $100.000 \text{ a}$  Simulationszeit dargestellt. Der Betrag der zellenbezogenen Peclet-Zahl ist im gesamten Modell aufgrund

Tabelle 4.2: Einfluss von zeitlich begrenzten Temperaturereignissen (0,001 – 100 Ma) auf den Inkohlungsgrad % Rm (nach Vath, 2003).

Zeit [Ma]	Temperatur [°C]	% Rm
0,001	180	0,583
0,01	160	0,568
0,1	140	0,573
1,0	125	0,581
10,0	60	0,341
10,0	90	0,435
100,0	30	0,299
100,0	40	0,320
100,0	60	0,342

Tabelle 4.3: Hydrothermische, geochemische und modellspezifische Parameter der Simulation des Hochtemperaturereignisses. Anfangspermeabilität, Anfangsporosität und Grundwassersalinität sind typisch für gut durchlässige Rhät-Sandsteine (Pape et al., 1999; Bartels et al., 2001). Die  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration im Formationswasser sowie im injizierten Fluid liegt unterhalb der jeweiligen Gleichgewichtskonzentration.

Modellparameter	Wert
Anfangspermeabilität $k_0$	$10^{-13} \text{ m}^2$
Anfangsporosität $\phi_0$	0,15
Hydraulisches Potential $h_0$	2300 m
$k - \phi$ -Kopplung	$k = (0,309 \cdot (100 \phi)^{4,85}) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$
Wärmekapazität $\rho c$	$2,0 \text{ MJ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit	$3,0 \text{ W m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Salinität des Grundwassers	$1700 \text{ mol m}^{-3}$
Temperatur des Grundwassers	$70 \text{ °C}$
Salinität des injizierten Fluids	$1700 \text{ mol m}^{-3}$
Temperatur des injizierten Fluids	$150 \text{ °C}$
$c[\text{CaSO}_4]$ im Grundwasser	$38 \text{ mol m}^{-3}$ ( $\approx c_{eq}^{75 \text{ °C}}$ )
$c[\text{CaSO}_4]$ -Konz. im injizierten Fluid	$10 \text{ mol m}^{-3}$ ( $c_{eq}^{150 \text{ °C}} \approx 13 \text{ mol m}^{-3}$ )
Reaktionskonstante $k$	$1,3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

der geringen Austrittsrate der Fluide sowie der geringen Fließgeschwindigkeit des Formationswassers in der Größenordnung von  $10^{-2}$ . Aus diesem Grund ist die Form des aufgeheizten Bereichs um die Austrittsstelle in Aufsicht annähernd kreisförmig (4.10, a). Links von der Austrittsstelle trifft das Formationswasser auf den durch die Kluftzone aufgeheizten Bereich. Aufgrund der Löslichkeitsdifferenz fällt das im Formationswasser gelöste Kalziumsulfat entlang des positiven Temperaturgradienten aus, wenn die Übersättigung größer ist als der für die Ausfällung erforderliche Grenzwert,  $(\Omega - 1) > 0,5$  (Abbildung 4.10 b, c). Das Reservoir rechts von der Kluft bleibt frei von Anhydrit, da das Formationswasser dort durch das austretende Fluid verdrängt wird (4.10, d). Durch die Übersättigungsschwelle  $\Omega > 1,5$  entstehen auch hier Zementationsmuster. In Abbildung 4.10 c,d ist zu erkennen, dass etwa 30 m von der Austrittsstelle entfernt bei  $x = 220$  m der Porenraum nicht zementiert ist. Offensichtlich ist dort die Bedingung für Zementation nicht gegeben, da weiter entfernt von der Austrittsstelle die Kalziumsulfat-Konzentration durch Ausfällung reduziert ist. Erst in unmittelbarer Nähe der Strömungszone ist die Übersättigung durch die zunehmende Temperatur und dispersionsbedingten Konzentrationsausgleich wieder gegeben.

## 4.5 Bewertung der Entstehungsszenarien

Für die Entstehung von wie in Abbildung 4.10 dargestellten Zementationsmustern ist das Zusammenwirken unterschiedlicher Prozesse erforderlich. Neben den in Kapitel 3 ausführlich diskutierten petrophysikalischen Bedingungen ist eine Übersättigung von mindestens  $\Omega - 1 = 1,5$  für Anhydrit-Ausfällung erforderlich.

Wie die Ergebnisse in Kapitel 4.3 zeigen, ist die durch schichtgebundenen Transport verursachte Anhydrit-Ausfällung unbedeutend. Durch diesen Mechanismus kann der hohe Zementationsgrad bei Allermöhe und Neuruppin nicht erklärt werden. Dagegen kann die Vermischung von (kaltem) Formationswasser mit heißen Fluiden aus aktiven Störungszonen die  $\text{CaSO}_4$ -Übersättigung des Formationswassers über die erforderliche Schwelle erhöhen und so zu einer hohen Zementation führen. Solange eine Kalziumsulfat-Lösung der Störungszone zuströmt, kann es im luvseitigen Bereich der Störung zu einer starken Ausfällung kommen.

Die räumliche Struktur der Zementationsmusters hängt von der Austrittsrate  $Q$  der heißen Fluide sowie der Strömungsgeschwindigkeit  $v_x$  des Formationswassers ab. Mit zunehmender Austrittsrate wird beispielsweise der Abstand zwischen Störungszone und dem Bereich, in dem eine Anhydrit-Ausfällung erfolgt, immer größer. Eine Erhöhung von  $v_x$  hingegen verkleinert das Volumen der aufgeheizten Zone auf der der Strömung zugewandten Seite. Diese Aussagen beruhen auf den Ergebnissen einer Parameterstudie, wobei  $Q$  und  $v_x$  unabhängig voneinander variiert wurden.

Das durch Hochtemperaturreignisse verursachte Zementationsmuster besitzt eine bogenförmige Struktur, die sich in Abbildung 4.10 c, d links von der Störungszone senkrecht zur Strömungsrichtung ausdehnt. Der Radius des zementierten Bereichs beträgt weniger als 50 m. Damit gibt dieses einfache Modell eine plausible Erklärung dafür an, dass zwei

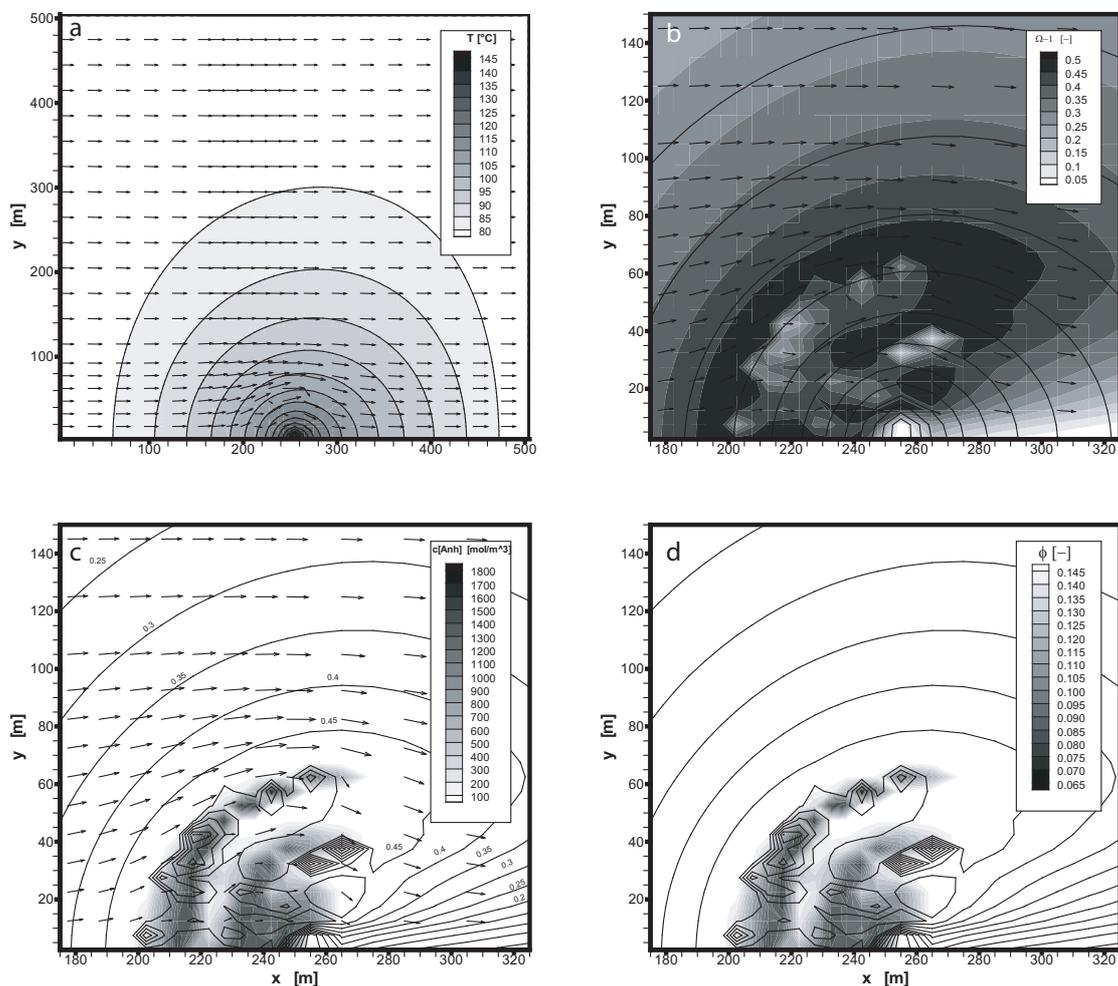


Abbildung 4.10: Temperatur  $T$  (a), CaSO<sub>4</sub>-Übersättigung ( $\Omega - 1$ ) (b), Anhydrit-Konzentration (c) und Porosität  $\phi$  (d) in der Umgebung einer Störungszone nach 100.000 a Simulationszeit. Die Austrittsstelle liegt bei  $(x, y) = (250 \text{ m}, 0 \text{ m})$  in der Mitte der  $x$ -Achse. Aufgrund der Modellsymmetrie hinsichtlich der Geraden  $y = 0$  wurde nur eine Hälfte des Modells simuliert, um die erforderliche Rechenzeit zu minimieren. In (b) sind zusätzlich zu den Konturflächen Temperatur-Isothermen eingezeichnet, in (c) und (d) zusätzlich Konturlinien gleicher Übersättigung. Die Pfeile zeigen die Strömungsrichtung des Formationswasser an.

eng benachbarte Bohrungen, wie die Bohrungen Neuruppin Gt/Nn 1/88 und Gt/Nn 2/87, durch die Wechselwirkung zwischen regionaler Grundwasserströmung und Zufuss heißen Tiefenwassers aus seismisch aktivierten Klüften in höchst unterschiedlichem Maß durch sekundäre Prozesse zementiert sein können.

## 5 Überwinden von Permeabilitätsbarrieren

Die Fördereigenschaften von gering durchlässigen Gesteinen können zum einen durch mechanisches Aufbrechen verbessert werden („Fracken“ durch Verpressen von kaltem Wasser), indem die hierdurch geöffneten Klüfte einen hydraulischen Anschluss der Förderbohrung an besser permeable Bereiche eines Reservoirs bewirken. Zum anderen kann eine weitere Verbesserung durch chemische Stimulation erzielt werden, wenn zusätzlich Minerale gelöst werden, welche im Porenraum oder an den Kluftwänden abgelagert sind. Beide Maßnahmen sind geeignet, die Permeabilität deutlich zu erhöhen.

Aufgrund der retrograden Löslichkeit von Anhydrit ist es möglich, die Permeabilität eines mit Anhydrit zementierten Aquifers durch Verpressen einer kalten, salzhaltigen Sole entscheidend zu verbessern. Die Stimulation wird am Beispiel des zementierten Abschnittes der Bohrung Allermöhe 1 demonstriert. In Kapitel 5.1 wird zunächst gezeigt, wie durch Verpressen einer hochsalinaren Lösung ein hydraulischer Anschluss an einen hochpermeablen Abschnitt des Reservoirs hergestellt werden kann. Die hierdurch verursachte Zunahme der Injektionsrate kann nochmals deutlich gesteigert werden, wenn eine künstlich geschaffene Kluft die Bohrung mit dem nicht zementierten Reservoirabschnitt verbindet (Kapitel 5.2).

### 5.1 Chemische Stimulation

Bei der chemischen Stimulation wird nur der in Abbildung 4.2 dargestellte unterste Abschnitt des Rhät-Aquifers berücksichtigt. Darüber existieren noch drei weitere Aquifere im Hangenden in den Teufenbereichen 3235 m – 3260 m, 3220 m – 3230 m und 3200 m – 3210 m, die durch mehrere Meter mächtiger und praktisch impermeabler tonhaltiger Schichten voneinander getrennt sind (z. B. Pape et al., 2005a). In den oberen Teilaquiferen sind die ursprünglichen Porositäten jedoch zu gering, als dass sich eine chemische Stimulation dort lohnen würde.

Für die numerische Stimulation wurde ein hoch aufgelöstes, zylindersymmetrisches FD-Gitter verwendet (Tabelle 5.1). Das hierzu entwickelte rotationssymmetrische FD-Schema ist in Anhang A sowie in Bartels et al. (2003) ausführlich beschrieben. Im Unterschied zur Ausfällung erfolgt die Lösung von Anhydrit so schnell, dass für jeden Zeitschritt chemisches Gleichgewicht angenommen werden kann. Es wurde vorausgesetzt, dass die Anhydrit-Zementation auf einen Radius von 5 m um das Bohrloch beschränkt ist. Außerhalb des zementierten Reservoirvolumens besitzen die Sedimente die durch die gestrichelten Linien in Abbildung 4.2 gezeigten ursprünglichen hydraulischen Eigenschaften. Ziel der Stimulation ist es, so viel Anhydrit aufzulösen, dass ein hydraulischer Anschluss an die nicht zementierten Bereiche des Reservoirs hergestellt wird.

Die Auflösung des Modells in vertikaler Richtung entspricht mit 0,15 m der Ortsauflösung des geophysikalischen Logs in Abbildung 4.2. In der unmittelbaren Bohrlochumgebung beträgt der radiale Gitterabstand 0,25 m und wächst logarithmisch mit zunehmendem Abstand. Der hydrostatische Druck im Bohrloch wird über die gesamte Simulationszeit konstant gehalten und zu Beginn der Simulation so eingestellt, dass der totale Fluss durch den äußeren Rand der Bohrung etwa der maximalen Fördermenge von etwa  $4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  entspricht. Dieser Wert wurde bei den verschiedenen Pumptests realisiert (s. Kapitel 1.3).

Nach Gleichung (2.11) kann die Injektionsrate  $Q$  bestimmt werden, nach deren Überschreiten die Strömung in der unmittelbaren Umgebung der Bohrung turbulent wird ( $Re > 100$ ). Die mittlere Permeabilität ohne Anhydrit-Zement beträgt nach Abbildung 4.2 etwa  $10^{-13} \text{ m}^2$ . Mit einem Radius  $r = 5,625 \text{ cm}$  der Verrohrung (Tran-Viet et al., 1998), einer Höhe  $\Delta z = 18 \text{ m}$  des stimulierten Aquifers sowie typischen Werten für die thermodynamischen Wassereigenschaften in dieser Tiefe (Wasserdichte  $\rho_f = 951 \text{ kg m}^{-3}$ , Viskosität  $\mu = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ , s. Kapitel 2.1.4) folgt für die kritische Injektionsrate:

$$\begin{aligned} Q_{krit.} = v \cdot 2\pi r \Delta z &= 2\pi r \Delta z \frac{Re \mu}{\rho_f \sqrt{k}} \\ &= \frac{100 \cdot 2\pi \cdot 5,625 \cdot 10^{-2} \cdot 18 \cdot 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3}{951 \cdot \sqrt{10^{-13}}} \frac{1}{s} = 465 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \quad (5.1) \end{aligned}$$

Dieser Wert liegt etwa fünf Größenordnungen über dem Wert von  $80 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , der für einen wirtschaftlichen Betrieb einer GHZ erforderlich ist (Kapitel 1). Somit kann die Stimulation mit einer laminaren Filterströmung nach dem Darcy-Gesetz simuliert werden.

Infolge der mit der Zeit immer weiter fortschreitenden Anhydritauflösung um die Bohrung nimmt die Injektionsrate bei konstantem Bohrlochdruck immer weiter zu, bis sie nach einer Stimulationszeit von etwa 13 Tagen mit  $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  einen Betrag erreicht, der für einen wirtschaftlichen Betrieb einer geothermischen Heizzentrale nahezu ausreicht. In

Tabelle 5.1: Modellparameter für die chemische Allermöhe-Stimulation

Parameter	Wert
Modellgröße (vertikal, radial)	$17,7 \text{ m} \times 1000 \text{ m}$
Gitteranzahl (vertikal, radial)	$69 \times 46$
Hydraulisches Potential (Bohrloch, Aquifer)	$3750 \text{ m}, 3250 \text{ m}$
Temperatur (Sole, Aquifer)	$60^\circ \text{C} - 80^\circ \text{C}, 126^\circ \text{C}$
Salinität (Sole, Aquifer)	$10 \text{ g L}^{-1} - 100 \text{ g L}^{-1}, 100 \text{ g L}^{-1}$
Stimulationsdauer	21 d

Abbildung 5.1 ist die Zunahme der Injektionsrate  $Q$  bzw. der Injektivität  $II$  mit der Zeit für verschiedene Temperaturen und Salinitäten der Sole aufgetragen. Die Injektivität  $II$  ist die auf den Druckunterschied  $\Delta P$  zwischen Bohrung und Reservoir bezogene Injektionsrate in  $\text{m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ ,  $II = Q/\Delta P$ . Die Injektionsrate nimmt mit der Salinität der

Sole deutlich zu. Während bei einer Salinität von nur  $10 \text{ g L}^{-1}$  nach 21 Tagen kontinuierlicher Stimulation nur ein geringer Effekt sichtbar ist, gelingt ein Durchbruch mit einer hochsalinaren Lösung ( $100 \text{ g L}^{-1}$ ) nach etwa 13 Tagen. Bis zu diesem Zeitpunkt beträgt die insgesamt injizierte Salzmenge etwa  $560 \text{ t NaCl}$ . Obwohl die  $\text{CaSO}_4$ -Löslichkeit mit abnehmender Temperatur steigt, nimmt die Injektionsrate bei den Solen mit geringerer Temperatur bei gleicher Salinität ab. Ursache hierfür ist die mit sinkender Temperatur zunehmende Viskosität und dadurch abnehmende hydraulische Leitfähigkeit  $K$ .

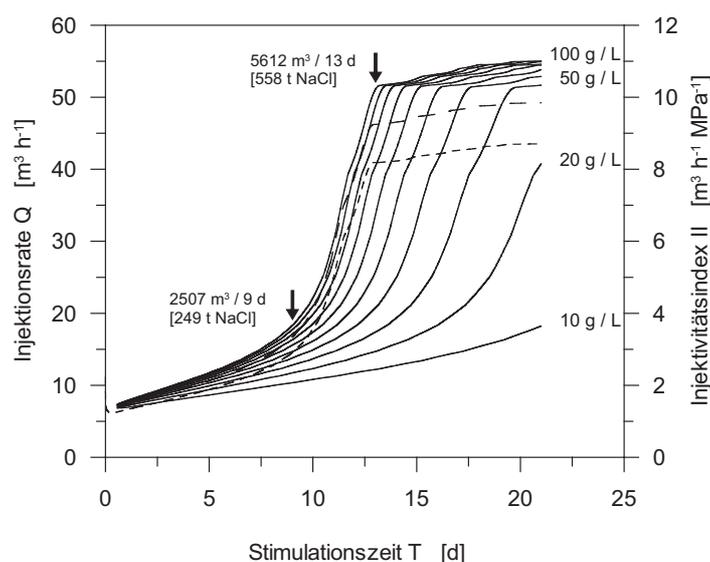


Abbildung 5.1: Zunahme der Injektionsrate  $Q$  [ $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ] bzw. Injektivitätsindex  $II$  [ $\text{m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ ] durch Anhydrit-Auflösung in der Umgebung der Bohrung. Der hydrostatische Druck im Bohrloch wurde während der gesamten Stimulationszeit konstant gehalten (Reservoirtemperatur:  $126^\circ\text{C}$ , Soletemperatur:  $80^\circ\text{C}$ , Salinität der Sole:  $10 - 100 \text{ g L}^{-1}$ ). Die Zahlen neben den Pfeilen geben die bis zu diesen Zeitpunkten benötigte totale Salzmenge an. Der Kurvenschar-Parameter ist die Salinität der Sole. Die grob bzw. fein-gestrichelte Linie gibt den Verlauf der Injektionsrate für eine Sole mit  $70^\circ\text{C}$  bzw.  $60^\circ\text{C}$  mit einer Salinität von jeweils  $100 \text{ g L}^{-1}$  an.

In Abbildung 5.2 wird die räumliche Verteilung der Porosität zu Beginn der Stimulation und nach 10 Tagen Stimulationsdauer miteinander verglichen. Die Anhydrit-Auflösung ist hauptsächlich auf den sehr stark zementierten Bereich ( $z \approx 14 \text{ m}$ ) beschränkt (s. auch Abbildung 4.2). Zu Beginn der Stimulation liegt das Maximum des Flusses im unzementierten und vergleichsweise hochpermeablen Bereich bei  $z = 10 \text{ m} - 14 \text{ m}$ . Durch die zunehmende Anhydrit-Auflösung in der darüber liegenden Schicht wird dort schnell die ursprüngliche Porosität von mehr als  $20\%$  erreicht. Schließlich fließt der größte Teil der Sole durch diese hochpermeable Zone, bis der Anschluss an den nicht-zementierten Bereich in  $5 \text{ m}$  Abstand von der Bohrung erreicht ist.

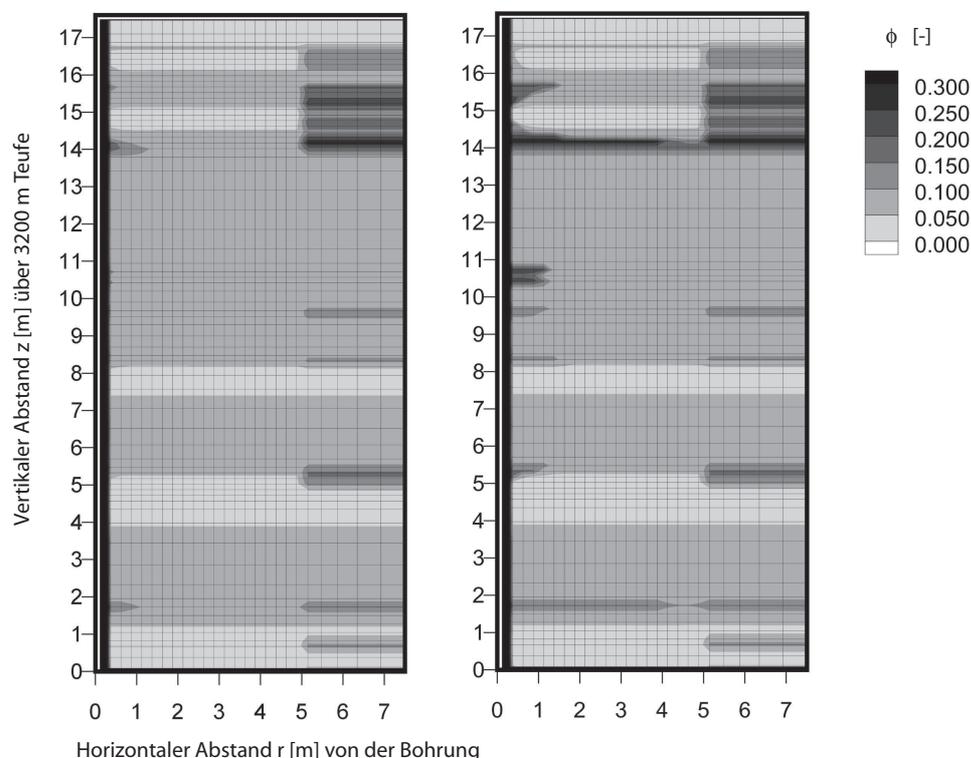


Abbildung 5.2: Simulation einer Bohrlochstimulation durch Injektion von Salzwasser in einem rotationssymmetrischen FD-Gitter. Die Anhydrit-Zementation ist auf einen 5 m-Radius um die Bohrung beschränkt (links: Porosität nach einem Tag; rechts: Porosität nach 10 Tagen Stimulation (nach Wagner et al., 2005)).

## 5.2 Chemische und mechanische Stimulation

Das mechanische Aufbrechen schlecht permeabler Sedimente („Fracken“) ist eine bei der Erdölförderung häufig eingesetzte technische Maßnahme zur Verbesserung der Produktivität von erdölführenden Sedimenten. Diese Methoden sind für die Erschließung geothermischer Lagerstätten jedoch nur eingeschränkt anwendbar, da für die Förderung von Kohlenwasserstoffen schon kleine Fließraten genügen (Huenges und Winter, 2004).

In Wagner et al. (2005) wurden erstmals die Auswirkungen einer kombinierten mechanischen und chemischen Stimulation auf die Förderrate aus einem mit Anhydrit zementierten Sediment demonstriert. In diesem Beispiel wurde die Fließrate durch eine künstlich geschaffene Kluft erhöht, welche die Allermöhe-Bohrung mit einem Anhydrit-freien Sediment in 5 m Entfernung von der Bohrung verbindet. Die Auflösung von Anhydrit an der Grenzfläche zwischen Kluft und Aquifer führt zu einer deutlichen Verbesserung der Fließrate.

In diesem Kapitel wird die Effizienz dieser Methode für weiträumiger um die Bohrung zementierte Aquifere untersucht.

Abbildung 5.3 zeigt in Aufsicht eine nicht maßstäbliche Prinzipskizze des Modells. Das Bohrloch (Radius  $r$ ) ist in der Bildmitte zu sehen. Eine künstliche Kluft mit Kluftweite  $a$  und Länge  $2d$  erstreckt sich zu beiden Seiten des Bohrlochs bis zum Ende des mit Anhydrit zementierten Sediments (hellgrau). Die dunkelgraue Fläche kennzeichnet das unzementierte Reservoir. Im Unterschied zur Stimulation im vorhergehenden Fall (Kapitel

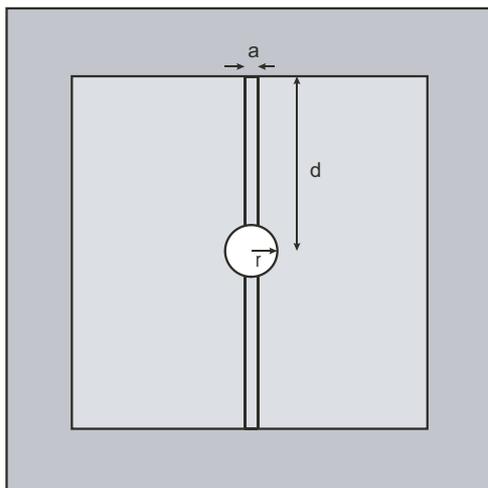


Abbildung 5.3: Prinzipskizze eines Modells in Aufsicht zur Simulation mechanischer und chemischer Stimulation. Das Bohrloch (Radius  $r$ ) ist in der Bildmitte zu sehen. Eine künstliche Kluft mit Kluftweite  $a$  und Länge  $2d$  erstreckt sich zu beiden Seiten des Bohrlochs bis zum Ende des mit Anhydrit zementierten Sediments (hellgrau). Die dunkelgraue Fläche kennzeichnet das unzementierte Reservoir.

5.1) wird hier ein horizontales Reservoirmodell verwendet, da die Kluft nicht mehr mit einem rotationssymmetrischen Modell diskretisiert werden kann. Die Modellparameter sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Das hydraulische Potenzial im Bohrloch wird konstant gehalten und so definiert, dass ohne Existenz einer Kluft und ohne chemische Stimulation sich eine sehr geringe Fließrate ergibt, wie sie den Pumptests (Tran-Viet et al., 1998) bei Allermöhe 1 entspricht.

Nach Gleichung (2.14) herrscht in der Kluft bereits ab einer moderaten Injektionsrate von

$$\begin{aligned}
 Q &= v 2 a \Delta z = \frac{Re \mu}{2 a \rho_f} 2 a \Delta z \\
 &= \frac{2300 \cdot 18 \text{ m} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}}{950 \text{ kg m}^{-3}} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 31,4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

turbulente Strömung ( $Re > 2300$ ). Für die Berechnung der Reynoldszahl für Strömung in Klüften ist jedoch eine impermeable Kluftwand notwendige Voraussetzung. In dem in Abbildung 5.3 skizzierten Modell strömt je nach Gestein ein Teil des injizierten Fluids direkt

Tabelle 5.2: Modellparameter für die mechanische und chemische Allermöhe-Stimulation

Parameter	Wert
Modellgröße (horizontal, vertikal)	1000 m × 18 m
Gitteranzahl (horizontal)	59 × 59
Hydraulisches Potential (Bohrloch, Aquifer)	4500 m, 3748 m
Permeabilität / Porosität im unzementierten Reservoir	$1,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3 / 0,144$
Permeabilität / Porosität im zementierten Reservoir	$1,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 / 0,060$
Permeabilität / Porosität im Bohrloch	$4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / 0,9$
Permeabilität / Porosität in der Kluft	$\frac{a^2}{12}$ (Gl. 2.13) / 0,75
Kluftweite	0/1 mm/10 mm
Reservoirmächtigkeit $\Delta z$	18 m
Ausdehnung des zementierten Bereichs ( $d$ )	5 m/15 m/30 m/50 m
Temperatur (Sole, Aquifer)	50 – 80 °C, 126 °C
Salinität (Sole, Aquifer)	100 g L <sup>-1</sup> , 100 g L <sup>-1</sup>
Stimulationsdauer	21 d

vom Bohrloch sowie über die permeable Grenzfläche zwischen Kluft und Gesteinsmatrix in das Reservoir. Dadurch sinkt die Reynolds-Zahl in der Kluft entsprechend und der in Gleichung (5.2) angegebene Wert wird unter diesen Umständen in der Kluft ggf. gar nicht erreicht. Aus diesem Grund ist vorab nicht eindeutig festzustellen, welches Strömungsregime in der Kluft vorherrscht.

Die Simulation nicht-linearer Strömung benötigt im Vergleich zur Simulation von Darcy-Strömung eine hohe Iterationszahl für das Erreichen von Konvergenz. Da außerdem die hohe Strömungsgeschwindigkeit nach den Stabilitätskriterien (2.19) und (2.20) (Kapitel 2.1.6) sehr kurze Zeitschritte und Gitterabstände erforderlich macht, wird zur Verringerung der Rechenzeit für die im Folgenden beschriebenen Simulationen laminare Strömung in der Kluft angenommen. Als Folge dieser Vereinfachung wird das hydraulische Potential und somit die Injektionsrate zu Beginn der Stimulation möglicherweise unterschätzt.

Die Zunahme der Injektionsrate durch Verpressen einer salzhaltigen Lösung mit 50 °C ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die einzelnen Abbildungen zeigen jeweils die Zunahme der Injektionsrate mit der Stimulationszeit  $t$ . In den Abbildungen variiert jeweils von links oben nach rechts unten die Ausdehnung des mit Anhydrit zementierten Sediments ( $d = 5 \text{ m}$ ,  $d = 15 \text{ m}$ ,  $d = 30 \text{ m}$ ,  $d = 50 \text{ m}$ ). Die Simulationen wurden ohne chemische Stimulation (geschlossene Symbole), ohne Kluft ( $a = 0$ , Kreise) sowie für zwei verschiedene Kluftweiten ( $a = 1 \text{ mm}$ ;  $a = 10 \text{ mm}$ ) simuliert. Damit ist es möglich, die unterschiedlichen hydraulischen und chemischen Prozesse getrennt voneinander zu analysieren. Eine Untersuchung mit einer höheren Injektionstemperatur von 80 °C zeigte im Allgemeinen leicht geringere Injektionsraten bei sonst gleichen Parametern und wird darum hier nicht diskutiert.

Ohne chemische Stimulation beträgt die Injektionsrate etwa  $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} - 3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  und nimmt geringfügig als Folge der Abkühlung des Reservoirs ab. Eine Kluft durch

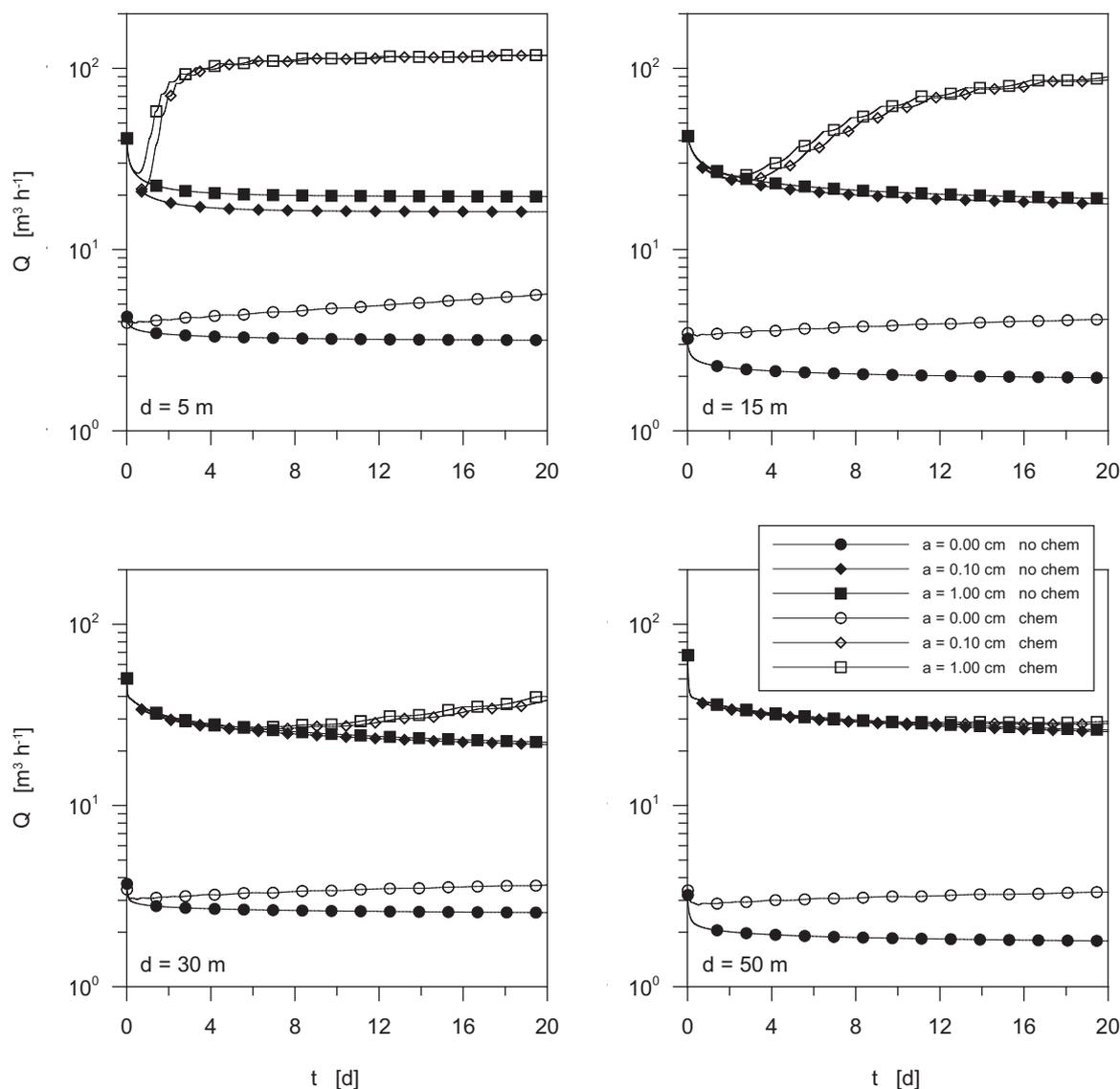


Abbildung 5.4: Zunahme der Injektionsrate  $Q$  mit der Stimulationszeit  $t$ . In den Abbildungen variiert von links oben nach rechts unten die Ausdehnung  $d$  des mit Anhydrit zementierten Reservoirs ( $d = 5$  m,  $d = 15$  m,  $d = 30$  m,  $d = 50$  m). Die Temperatur des verpressten Fluids beträgt 50 °C. Die gefüllten Symbole zeigen den zeitlichen Verlauf der Injektionsrate, ohne dass Anhydrit gelöst wird (*no chem*), die offenen Symbole die Ergebnisse durch Anhydrit-Auflösung (*chem*). Die Simulationen wurden für zwei verschiedene Kluftweiten  $a$  und ohne Kluft  $a = 0$  durchgeführt.

das zementierte Reservoir hat eine um einen Faktor 10 größere Injektionsrate von etwa  $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} - 30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  zur Folge. Die Kluftweite  $a$  hat, wie die Ergebnisse zeigen, in diesem Szenario kaum Einfluss auf die Injektionsrate. Der entscheidende Effekt hierbei ist

vielmehr die Oberfläche  $4d\Delta z$  der gesamten Kluft, die im übertragenen Sinn eine Vergrößerung der Austrittsfläche der Bohrung darstellt. Als Folge kann die gleiche Fluidmenge bei geringerem Druck in das Reservoir verpresst werden.

Die Auflösung von Anhydrit an der Grenzfläche zwischen Kluft und Reservoir führt zu einer Zunahme der Injektionsrate, da hierdurch die Permeabilität des Reservoirs verbessert wird, welches an die Kluft angrenzt. In Abbildung 5.5 (oben) ist der Injektivitätszuwachs relativ zum „no chem“-Fall als Funktion der Größe des zementierten Bereichs dargestellt. Der Scharparameter ist die Stimulationszeit in Schritten von 2 Tagen. In den Beispielen mit einer geringen Ausdehnung des zementierten Bereichs ( $d = 5$  m,  $d = 15$  m) kann eine Zunahme der Injektionsrate um einen Faktor drei nach etwa 2 bzw. 8 Tagen beobachtet werden. In Abbildung 5.5 (unten) ist die für die Stimulation erforderliche Salzmenge in t integriert dargestellt.

Das hier zugrunde liegende Modell gibt die realen Verhältnisse jedoch nur in stark vereinfachter Weise wieder. Wie Untersuchungen zur turbulenten Strömung in Klüften zeigen, hängt der Aufbau des Druckes im Bohrloch und somit die Injektionsrate deutlich von der Geometrie der Kluft und ihrer Oberflächenstruktur ab (Louis, 1967; Kolditz, 2002). Diese Effekte wurden hier nicht diskutiert, da ihre Berücksichtigung nicht mit der stark vereinfachten Darstellung der Reservoirgeometrie und dem prinzipiellen Charakter dieser Untersuchung in Einklang zu bringen ist.

### 5.3 Bewertung der Stimulationsergebnisse

Die hier diskutierten Stimulationsszenarien haben aufgrund ihrer einfachen Struktur und der geringen Zahl von Parametern nur modellhaften Charakter. Der technische Prozess des Aufbrechens ist nicht Gegenstand dieser Arbeit und wird hier in den untersuchten Sedimenten als durchführbar vorausgesetzt. Die gerade abgeschlossenen Experimente zur Produktivitätssteigerung in der Geothermie-Forschungsbohrung Groß Schönebeck 3/90 zeigen, dass diese Maßnahmen in sedimentären geothermischen Lagerstätten nicht ohne große technische Herausforderungen zu bewältigen sind (Huenges und Winter, 2004).

Die oben beschriebenen Simulationsergebnisse zeigen, dass es im Prinzip möglich ist, die hydraulischen Eigenschaften eines stark mit Anhydrit zementierten Aquifers durch chemische Stimulation zu verbessern. Für die Stimulation sind Fluide mit hoher Salinität und Temperaturen weit unterhalb der Reservoirtemperatur zum Erlangen einer maximalen  $\text{CaSO}_4$ -Löslichkeit besonders geeignet. Die Auswirkungen der hydrothermalen Fluideigenschaften spielen eine wichtige Rolle und müssen mit berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse der rein chemischen Stimulation zeigen, dass bereits die Stimulation eines kleinräumigen Zementationsvolumens aufgrund der hierfür erforderlichen Salzmenge von mehr als 500 t große technische Schwierigkeiten mit sich bringt. Hingegen zeigt die Berücksichtigung künstlich geschaffener Klüfte, dass die chemische Stimulation durch mechanisches Aufbrechen des Porenraumes deutlich beschleunigt werden kann. Entscheidend für den Erfolg dieser Maßnahmen ist jedoch die räumliche Ausdehnung des mit Anhydrit zementierten Bereichs.

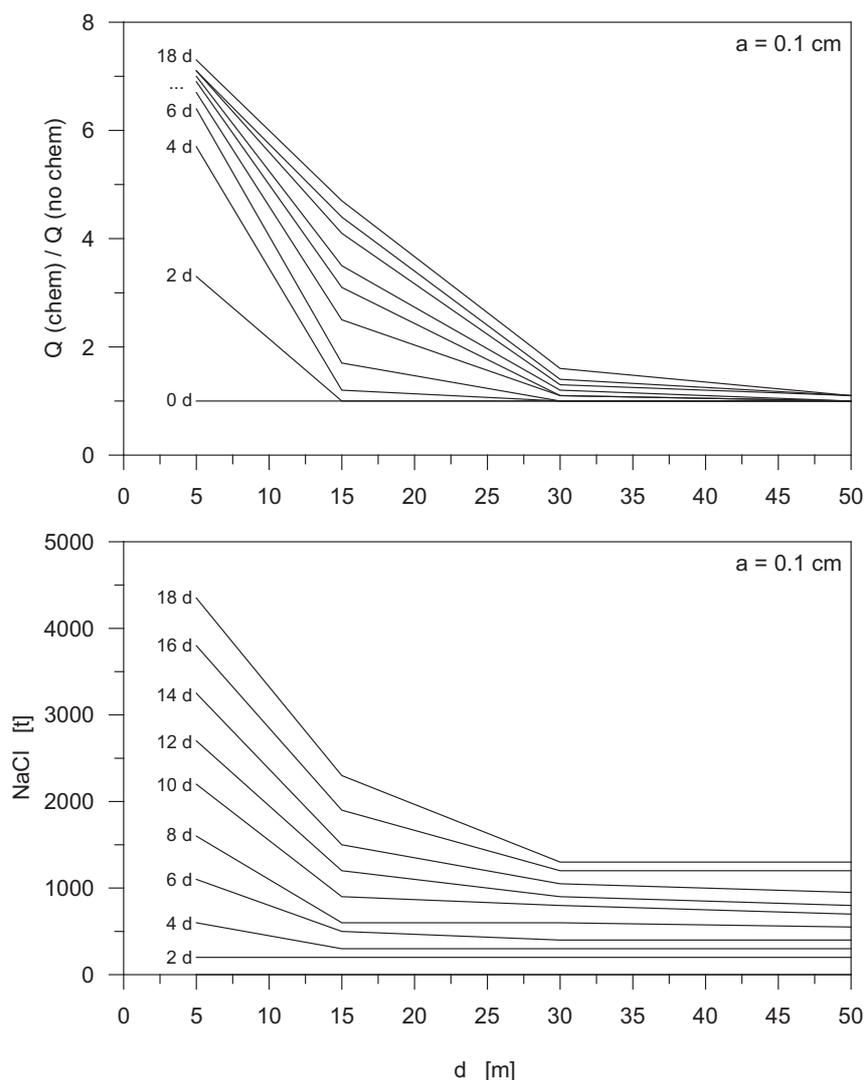


Abbildung 5.5: Oben: Zunahme der Injektionsrate relativ zum „no chem“-Fall als Funktion der Größe  $d$  des zementierten Bereichs. Der Scharparameter ist die Stimulationszeit  $t$  in Schritten von 2 Tagen. Unten: Injizierte Salzmenge in t als Funktion von  $d$  und  $t$ .

Wie die Ergebnisse in Abbildung 5.4 zeigen, erfolgt die Stimulation einer  $30\text{ m} \times 30\text{ m}$  zementierten Fläche ( $d = 15\text{ m}$ ) nach etwa 10 Tagen kontinuierlicher Injektion. Im Unterschied hierzu ist bei einer viermal so großen zementierten Fläche auch nach 20 Tagen Stimulation kein Erfolg sichtbar. Um den Erfolg einer Stimulation vorab abschätzen zu können, sind genauere Vorhersagen über die räumliche Verteilung von künstlich geschaffenen oder natürlichen Wegsamkeiten erforderlich, damit die numerischen Modelle zuverlässigere Prognosen liefern können. Die geringe Ausdehnung der Permeabilitätsbarrieren in Abbildung 4.10 sowie das ansatzweise zu erkennende Muster mit unzementierten Abschnitten lassen eine erfolgreiche Stimulation unter bestimmten Bedingungen durchaus möglich erscheinen.



## 6 Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurde untersucht, durch welche chemischen Prozesse der Porenraum geothermisch nutzbarer Aquifere mit Anhydrit zementiert werden kann und mit welchen technischen Maßnahmen solche Permeabilitätsbarrieren überwunden werden können. Anlass zu diesen Untersuchungen war die im geothermischen Sinn nicht fündige Geothermiebohrung Hamburg-Allermöhe (Allermöhe 1), die in einen unerwartet stark mit Anhydrit zementierten Rhät-Sandstein abgeteuft wurde. Eine ähnlich starke Zementation im norddeutschen Rhät konnte bisher nur in der Geothermie-Bohrung Neuruppin Gt/Nn 1/88 nachgewiesen werden. Im Zusammenhang mit der Erschließung neuer Standorte für geothermische Nutzung stellt sich die Frage, auf welcher räumlichen Skala Zementationsmuster im Rhät entstehen und wie ihre Entstehung mit geologischen Randbedingungen zusammenhängt.

Um das Risiko nicht fündiger Geothermiebohrungen besser abschätzen zu können, wurden geologische Entstehungsszenarien simuliert, um die Entstehung räumlicher Verteilungsmuster von Anhydrit-Mustern besser zu verstehen. Für den speziellen Fall der Zementation mit Anhydrit existierten weder experimentelle Daten noch geeignete numerische Modelle, um die Lösung und Fällung von Kalziumsulfat unter realen Aquiferbedingungen bei hohen Temperaturen und Salinitäten ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ g}$ - $200\text{ g NaCl L}^{-1}$ ) zu berechnen. Dagegen sind die hydraulischen Reservoireigenschaften, Porosität und Permeabilität, aus Bohrlochmessungen meist ausreichend genau bekannt.

### Petrophysikalische Voraussetzungen für Anhydrit-Zementation

An der Technischen Universität Clausthal wurde die Ausfällung von Anhydrit in Bentheimer Sandstein in einem Kernflutungsversuch unter realen Aquiferbedingungen simuliert (Meyn, 2003). Das Experiment wurde entworfen, um die für die numerische Simulation von Anhydrit-Ausfällung erforderlichen Parameter bestimmen zu können. Die Versuche ergaben, dass die Ausfällung von Anhydrit aufgrund einer sehr geringen Keimbildungswahrscheinlichkeit  $J_P \approx 1 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$  in der einzelnen Pore (bzw.  $J \approx 3 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) unerwartet langsam geschieht und Keimbildung bevorzugt in großen Poren stattfindet. Dieses Phänomen ist auch in den Anhydrit-Logs der Bohrung Allermöhe 1 und Neuruppin Gt/Nn 1/88 zu erkennen, wo überwiegend grobporige Sandsteine zementiert sind.

Mit Hilfe computertomographischer Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Zementation des Sandsteins von einzelnen Poren ausgeht. Der Abstand zwischen einzelnen Zementationszentren ist so groß, dass die hydraulischen Eigenschaften des Sandsteins im wesentlichen unverändert bleiben. Nach 140 Tagen Versuchsdauer wurde ein periodisches Zementationsmuster gemessen. Die Ausfällung von Anhydrit erfolgte im Kern nur dort, wo die Übersättigung  $\Omega$  der Kalziumsulfat-Lösung größer als 1,5 war.

Zur Simulation des Experiments wurde eine statistische, keimbildungsgesteuerte Reaktionskinetik nach der klassischen Nukleationstheorie (z. B. Lasaga, 1998) für Anhydrit

in das Simulationsprogramm SHEMAT implementiert und mit Strömung, Wärme- und Speziestransport gekoppelt. Durch Vergleich gemessener und numerisch berechneter Daten zeigte sich, dass die Keimbildung nicht, wie nach der Keimbildungstheorie erwartet, alleine von der Kalziumsulfat-Übersättigung, sondern auch signifikant von der Größe der Poren abhängt.

In Gesteinsproben aus der Bohrung Allermöhe 1 und Neuruppin Gt/Nn 1/88 wurden Zementationsmuster gemessen, die den Mustern im Bentheimer Sandstein des Kernflutungsversuchs sehr ähnlich sind. Die mit Anhydrit zementierten Bohrkerne besitzen senkrecht zu ihrer Schichtung eine Struktur, wobei sich zementierte von Anhydrit freien Bereichen auf einer Längenskala von wenigen Zentimetern abwechseln. Um die Prozesse, die zur Entstehung solcher Muster führen, verstehen zu können, wurde die Keimbildung in einem einfachen Sedimentmodell simuliert, worin eine grobporige Schicht von zwei feinporigen Schichten flankiert ist. Das Modell wurde in der Simulation parallel zur Schichtung mit einer übersättigten Kalziumsulfat-Lösung durchströmt bis die grobporige Schicht in der Mitte wie eine Kluft nahezu vollständig mit Anhydrit zementiert war. Im Ergebnis zeigte sich ein schichtparalleles, periodisches Zementationsmuster mit abwechselnd zementierten und Anhydrit-freien Bereichen. In den feinporigen Schichten konnte die Zementation nicht stattfinden, da dort die Keimbildungswahrscheinlichkeit aufgrund der geringen Porengröße zu gering war.

Mit Hilfe dieses Modells konnte gezeigt werden, dass das Zementationsmuster in Sandsteinen durch eine Überlagerung der Porenraumstruktur mit transportabhängigen Prozessen zustande kommt. Da die Keimbildung in Sandsteinen mit geringer Porengröße nicht wahrscheinlich ist, findet die Anhydrit-Zementation ausschließlich in grobporigen Schichten statt. Auf diese Art spiegelt das Zementationsmuster in erster Linie die Struktur des Sediments wieder. Darüber hinaus treten kleinräumigere Zementationsmuster auf, wenn eine übersättigte Kalziumsulfat-Lösung parallel zur Schichtung fließt. Hierdurch entstehen parallel zur Schichtung abwechselnd Orte mit hoher Keimdichte und von Anhydrit freie Bereiche in den Konzentrationssenken. Diese Zementationsmuster besitzen eine periodische Struktur, deren Wellenlänge mit der Strömungsgeschwindigkeit zusammenhängt.

Für die Simulation reaktiver Strömung wurden bislang in erster Linie einfache Ansätze nach Gleichung (2.41) oder Gleichgewichtsansätze verwendet. Diese Ansätze sind jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn bei der Mineralreaktion die Berücksichtigung mikroskopischer Prozesse, z. B. Keimbildung, nicht erforderlich ist. Ein Beispiel hierfür ist die erfolgreiche Simulation eines Kernflutungsexperiments, in dem der Transport von Anhydrit durch Auflösung und Ausfällung entlang eines Temperaturgradienten untersucht wurde (Bartels et al., 2002). In diesem Experiment wurde vor der Kernflutung Gips im Porenraum ausgefällt, dessen Kristalle gleichmäßig im gesamten Porenraum verteilt waren. Während des Versuchs erfolgte die Ausfällung von Anhydrit praktisch sofort, da überall im Porenraum bereits eine feste  $\text{CaSO}_4$ -Phase vorhanden war, sodass der langsame Prozess der Keimbildung hierbei keine Rolle spielte. Aufgrund der gleichmäßigen Anhydrit-Verteilung im Porenraum konnte das Experiment mit einem ein-dimensionalen FD-Modell simuliert werden.

Das in dieser Arbeit untersuchte Experiment zeigt jedoch, dass unter realistischeren

Bedingungen Prozesse im Porenraum eine entscheidende Rolle spielen können und dass die Simulation dieser gekoppelten Prozesse eine drei-dimensionale Beschreibung unbedingt erfordert.

Fazit ist, dass eine genaue Beschreibung reaktiver Strömung ohne eine Kalibrierung der numerischen Parameter anhand experimenteller Ergebnisse nicht möglich ist. Trotignon et al. (2005) stellen fest, dass mit Ausnahme einfacher Säulenversuche keine Experimente existieren, mit denen komplexe Reaktionsmechanismen überprüft werden können. Während für die Berechnung des chemischen Gleichgewichts geeignete und leicht ausbaufähige Modelle für Lösungen mit geringer und hoher Ionenstärke existieren, besteht aufgrund des beträchtlichen experimentellen Aufwandes bei der Durchführung von Versuchen unter realistischen Bedingungen ein erheblicher Mangel an Daten zur Reaktionskinetik. Die in Clausthal durchgeführten Experimente stellen jedoch eine einzigartige Datenbasis dar, um numerische Methoden zur Simulation reaktiver Strömung zu testen.

### **Geologische Entstehungsszenarien**

In geothermischen Lagerstätten müssen, damit es zu Anhydrit-Ausfällung kommt, besondere geochemische Prozesse stattfinden, die eine Erhöhung der Keimbildungswahrscheinlichkeit auf einer Längenskala bewirkt, die weit über den Labormaßstab hinausgeht. Natürliche, schichtgebundene Konvektionsströmung kann nach Kühn (2004) im Rhät bei Allermöhe nur eine geringfügige Zementation in der Größenordnung von  $10 \text{ mol m}^{-3}$  bewirken. Als Ursache für die bei Allermöhe und Neuruppin gemessenen Anhydritkonzentration von bis zu  $4000 \text{ mol m}^{-3}$  sind episodische Hochtemperaturereignisse wahrscheinlicher. Dabei strömen in geologisch kurzen Zeiträumen heiße Fluide aus tieferen Reservoiren durch vertikale, seismisch aktivierte Klüfte in Richtung Erdoberfläche und treten im Rhät-Aquifer aus. Das im kühleren Formationswasser des Rhät gelöste Kalziumsulfat fällt dort aus, wo die Gesteinsmatrix durch die aus den Klüften austretenden heißen Fluide erwärmt wird. Die auf diese Art verursachte Zementation ist ein lokales Ereignis, dessen Auswirkung auf die unmittelbare Umgebung der Störungszone beschränkt bleibt. Nach Ablauf von 100.000 a konnte der zementierte Bereich eine Größe von mehr als 40 m – 50 m nicht überschreiten.

Ein besonderer Vorteil dieses Szenarios ist, dass eine vollständige Zementation in der unmittelbaren Umgebung der Störungszone und damit eine Versiegung der Austrittsstelle nicht möglich ist. Voraussetzung hierfür ist, dass der Aquifer feinkörnige Schichten besitzt, in denen die Keimbildung nicht erfolgt und in denen das aus der Kluft strömende heiße Fluid an den zementierten Bereichen vorbeiströmen kann. Dieser Prozess konnte im Szenario aufgrund der groben Diskretisierung des Modells nicht explizit berücksichtigt werden. Die Annahme, dass die Störungszone nicht vollständig zementiert, ist jedoch durch die detaillierten Untersuchungen zur Zementation in grobporigen Schichten in Kapitel 4.2 belegt.

Nach Bjørlykke (1994) können andere Szenarien, wie z. B. durch Kompaktion oder freie Konvektion angetriebene Strömung, die Ausfällung signifikanter Mineralmengen nicht erklären. Die Idee, dass episodische, hydrothermale Ereignisse thermische Anomalien in Sedimentbecken verursachen, wurde z. B. schon von Person et al. (1996) diskutiert. Als Ursache hierfür wird ein hoher Porendruck in tiefen Bereichen des Sedimentbeckens ver-

mutet, der über vertikale Störungen in einer Zeit von 10.000 – 100.000 a abgebaut wird. Bjørlykke (1994) vermutet, dass die höchsten Fließraten in Sedimentbecken und damit der größte Massentransport innerhalb eines Aquifers durch Grundwasserzfluss von der Erdoberfläche verursacht wird. Dieser Mechanismus setzt aktive Störungzonen voraus, die bis zur Erdoberfläche reichen.

Indirekte Hinweise für Temperaturanomalien durch Aufstrom heißer Fluide aus tiefen Reservoiren liefern Untersuchungen von Fluideinschlüssen oder hohe Inkohlungsgrade in Gesteinsproben. Mit Hilfe der Fluideinschluss-Mikrothermometrie konnte Gaupp (1991) für Proben aus den Bohrungen Großburgwedel 4 und Texas Z1 im Rhät Niedersachsens indirekte Hinweise für Hochtemperatur-Ereignisse im Zusammenhang mit Porenraumzementation finden. Die Zementation fällt dort jedoch nur gering aus. Eine Erklärung hierfür ist möglicherweise eine vergleichsweise kurze Dauer der Hochtemperaturereignisse von weniger als 10.000 a, die durch Vergleich von simulierten und gemessenen Werten der Vitrinitreflexion postuliert wird (Walzebuck und Gaupp, 1991)

Dagegen zeigen numerische Untersuchungen von Lampe et al. (2001), dass ein ungewöhnlicher Trend von Vitrinit-Werten in der Bohrung Nordheim 1 im Oberen Rheingraben durch einen horizontalen Zustrom von heißen Fluiden aus einer aktiven Störung erklärt werden kann. In dem numerischen Modell wird der Wärmetransport mit der Berechnung von Vitrinit-Werten gekoppelt. Die Annahme, dass die hohen gemessenen Vitrinit-Werte durch einen 10.000 a – 100.000 a andauerndes hydrothermales Ereignis verursacht wurden, ist durch eine sehr gute Übereinstimmung von simulierten und gemessenen Vitrinit-Werten in einem Teufenintervall von 200 m – 2800 m *a posteriori* gerechtfertigt.

Wenngleich die hohen Vitrinit-Werte im Rhät bei Neuruppin eine plausible Erklärung für die Wirkung episodischer Hochtemperatur-Ereignisse liefern, sind genauere Ergebnisse als die in Abbildung 4.10 dargestellten Muster aufgrund der einfachen Modellgeometrie gegenwärtig nicht möglich. Ebenso besitzen die Ergebnisse von Lampe et al. (2001) aufgrund ihrer Beschränkung auf ein vertikales 2D-Modell und einer Vielzahl unbekannter Modellparameter nur eine eingeschränkte Aussagekraft. In Zukunft müssen solche Fallstudien in einem größerem Modellmaßstab untersucht werden. Eine genauere Aussage über den Einfluss einer aktiven Störungzone auf das chemische Gleichgewicht in ihrer Umgebung ist nur dann möglich, wenn regionale Strömung von Formationswässern ebenso wie der Transport durch kleinräumige Störungzonen berücksichtigt werden können. Mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Modellen ist die Simulation solch komplexer Szenarien nur auf großen Super-Rechner-Clustern möglich.

### Überwinden von Permeabilitätsbarrieren

Die Fördereigenschaften von gering durchlässigen Gesteinen können durch mechanisches Aufbrechen („Fracken“ durch Verpressen von kaltem Wasser) oder durch chemische Stimulation verbessert werden, wenn zusätzlich Minerale chemisch aufgelöst werden, welche im Porenraum oder an den Kluftwänden abgelagert sind. Aufgrund der retrograden Löslichkeit von Anhydrit ist es möglich, die Permeabilität eines schlecht durchlässigen, mit Anhydrit zementierten Aquifers, durch Verpressen einer kalten, salzhaltigen Sole entscheidend zu verbessern. In dieser Arbeit wurden erstmals die Auswirkungen von zwei unterschiedlichen

Stimulationstechniken untersucht. Durch eine kombinierte chemische und mechanische Stimulation kann unter geeigneten Bedingungen die Permeabilität um Größenordnungen verbessert werden.

Der Erfolg einer chemischen und mechanischen Stimulation hängt hauptsächlich davon ab, wie weit sich der zementierte Bereich des Reservoirs um eine Bohrung herum erstreckt. Für den Fall einer 20 m mächtigen Schicht, die auf einer Fläche von  $30\text{ m} \times 30\text{ m}$  mit einer Anhydritmenge von  $1800\text{ mol m}^{-3}$  homogen zementiert ist, konnte nach 5 Tagen kontinuierlicher Stimulation bereits eine Verbesserung der hydraulischen Leitfähigkeit erzielt werden (Abbildung 5.4). Bei einer viermal so großen zementierten Fläche konnte dagegen selbst nach 20 Tagen kontinuierlicher Stimulation keine signifikante Verbesserung der hydraulischen Leitfähigkeit erzielt werden (Abbildung 5.4). Ein im wirtschaftlichen Sinn großes Hindernis stellt die für die Bereitstellung der Sole erforderliche NaCl-Menge dar, die in der Größenordnung von hundert bis tausend Tonnen liegt.

Stellt man diesen Ergebnissen die Ausdehnung der zementierten Bereiche aus der Stimulation der Entstehungsszenarien gegenüber (Abbildung 4.10), erscheint die technische Überwindung solcher Permeabilitätsbarrieren in der Praxis nur unter günstigen Bedingungen möglich. Diese Aussage schließt den Erfolg einer kombinierten mechanischen und chemischen Stimulation in anderen Lagerstätten mit höherer Kluftdichte und anderer Mineralzusammensetzung jedoch nicht aus. In jedem Fall kann erstmals mit Hilfe dieser Stimulationstechnik bereits vor der Durchführung von Stimulationsexperimenten vorab die Auswirkungen unterschiedlich mineralisierter Fluide untersucht und auf diese Art eine möglichst effektive Stimulation erzielt werden. Hierzu besteht jedoch noch weiterer Entwicklungsbedarf, da solch komplexe geologische Strukturen nur mit Hilfe unregelmäßiger Gitterverfahren diskretisiert werden können.

### **Bedeutung der Ergebnisse für die Geothermie**

In dieser Arbeit wurde die Geothermie-Bohrung Allermöhe 1 bei Hamburg mit Hilfe reaktiver Transportsimulation umfassend untersucht. Im Labormaßstab wurden die petrophysikalischen Voraussetzungen für die Zementation poröser Reservoirsandsteine mit Anhydrit detailliert analysiert und grundlegende Beziehungen zwischen reaktiver Strömung und Porenraumstruktur gefunden, die bisher nur qualitativ in Halit-zementierten Sandsteinen beschrieben wurden (Putnis und Mauthe, 2001). Aus dieser Sicht kann nun verstanden werden, durch welche Prozesse das in der Bohrung Allermöhe 1 gemessene Zementationsmuster verursacht wurde. Die für Sandsteine untersuchte Beziehung zwischen Porengröße und Keimbildungswahrscheinlichkeit kann ohne weiteres auch auf Szenarien übertragen werden, in denen die Zementation von Klüften eine Rolle spielt.

Die geologischen Entstehungsszenarien lassen den Schluss zu, dass eine Zementation des Porenraums mit der räumlichen Verteilung von tiefreichenden Klüften zusammenhängt. In Zukunft muss bei der Bewertung potenzieller Standorte für geothermische Heizzentralen vorab untersucht werden, ob in der Nähe der niederzubringenden Bohrung tiefreichende Störungen vorhanden sind, durch welche heiße Fluide in das Reservoir gelangt sein können. Eine Analyse von Proben aus möglicherweise bereits abgeteufte Bohrungen in der Nähe der geplanten GHZ hinsichtlich anomaler Inkohlungsgrade kann weiter dazu beitragen, das

Risiko nicht fündiger Geothermiebohrungen in Zukunft besser abschätzen zu können.

Seitdem das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) die Vergütung elektrischer Energie aus geothermischen Kraftwerken regelt, wird in Zukunft mit einer zunehmenden Zahl geothermischer Großprojekte gerechnet. In jüngster Zeit wurde aufgrund des erfolgreichen Geothermieprojekts in Unterhaching das Fündigkeitsrisiko von Geothermiebohrungen von der Versicherungswirtschaft als „im Einzelfall nach einer erfolgten Risikoprüfung versicherbar“ eingestuft (Schneider, 2005). Aus diesem Grund können die in dieser Arbeit entwickelten Methoden zur Risikoprüfung geothermischer Standorte beitragen.

## 7 Literaturverzeichnis

- Auer, S. und D. Frenkel (2001): Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids. *Nature*, 409, 1020–1023.
- Baermann, A., J. Kröger, R. Taug, K. Wüstenhagen und M. Zarth (2000a): Anhydritzeimentation im Rhätsandstein Hamburgs - Morphologie und Strukturen. *Z. Angewandte Geologie*, 46(3), 138–143.
- Baermann, A., J. Kröger und M. Zarth (2000b): Anhydritzeimente im Rhätsandstein Hamburgs: Röntgen- und kernspintomographische Untersuchungen und Lösungsversuche. *Z. Angewandte Geologie*, 46(3), 144–152.
- Baldschuhn, R., F. Binot, S. Fleig und F. Kockel (2001): *Geotektonischer Atlas von Nordwest-Deutschland und dem deutschen Nordsee-Sektor – Strukturen, Strukturentwicklung, Paläographie*. Reihe A, Heft 153. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Staatliche Geologische Dienste der Bundesrepublik Deutschland, Hannover.
- Bartels, J., C. Clauser, M. Kühn, H. Pape und W. Schneider (2005): Reactive flow and permeability prediction - numerical simulation of complex hydrogeothermal problems. In: *Petrophysical Properties of Crystalline Rocks*, Hrsg. P. K. Harvey, T. S. Brewer, P. A. Pezard und V. A. Petrov, Geological Society, London, Bd. 240, S. 133–151.
- Bartels, J. und J. Iffland (2000): *Hydraulisches, thermisches und mechanisches Verhalten geothermisch genutzter Aquifere: Analyse und Bewertung petrographisch/petrophysikalischer und hydrochemischer Daten und Untersuchungen sowie Simulationsrechnungen*. Bericht, Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern - Geologischer Dienst.
- Bartels, J., M. Kühn und C. Clauser (2003): Numerical Simulation of Reactive Flow using SHEMAT. In: *Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers, SHEMAT and Processing SHEMAT*, Hrsg. C. Clauser, Springer, Berlin-Heidelberg, Kap. 2, S. 5–74.
- Bartels, J., M. Kühn, W. Schneider, C. Clauser, H. Pape, V. Meyn und I. Lajczak (2002): Core flooding laboratory experiment validates numerical simulation of induced permeability change in reservoir sandstone. *Geophys. Res. Lett.*, 29(9), doi: 10.1029/2002GL014901.
- Bartels, J., H. Pape und C. Clauser (2001): *Hydraulisches, thermisches und mechanisches Verhalten geothermisch genutzter Aquifere – Simulation von Strömung, Wärme- und Stofftransport gekoppelt mit hydrochemischen Lösungs- und Ausfällungsreaktionen*. Bericht 119565, Institut für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsaufgaben GGA.

- Batzle, M. L. und Z. Wang (1992): Seismic properties of pore fluids. *Geophysics*, 54(4), 813–820.
- Bear, J. (1972): *Dynamics of Fluids in Porous Media*. American Elsevier, New York (reprint Dover Publications, New York).
- Beck, A. E. (1988): Methods for determining thermal conductivity and thermal diffusivity. In: *Handbook of Terrestrial Heat-Flow Density Determination*, Hrsg. R. Haenel, L. Rybach und L. Stegena. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Bethke, C. M. (1996): *Geochemical Reaction Modeling*. Oxford University Press.
- Bjørlykke, K. (1994): Fluid-flow processes and diagenesis in sedimentary basins. In: *Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins*, Hrsg. J. Parnell, Geological Society Special Publication, London, Bd. 78, S. 127–140.
- Block, J. und O.B. Waters (1968): The  $\text{CaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  System at 25 °C to 100 °C. *J. Chem. Eng.*, 13(3), 336–344.
- BMU (2002): [http://www.bmu.de/pressearchiv/14\\_legislaturperiode/pm/1506.php](http://www.bmu.de/pressearchiv/14_legislaturperiode/pm/1506.php), BMU, Berlin.
- BMWA (2004): Energie Daten 2003, <http://www.bmwi.de/Redaktion/Inhalte/Downloads/-zip/energiedaten-2003-gesamt,property=-blob.zip>, BMWA, Berlin.
- Brdička, R. (1981): *Grundlagen der physikalischen Chemie*. Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- Brunauer, S., P. H. Emmett und E. Teller (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309–319.
- Carman, P. C. (1937): Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15, 150.
- Carman, P. C. (1948): Some physical aspects of water flow in porous media. *Discuss. Faraday Soc.*, 3, 78.
- Carman, P. C. (1956): *Flow of gases through porous media*. Butterworth Scientific Publ.
- Clauser, C., Hrsg. (2003): *Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers, SHEMAT and Processing SHEMAT*. Springer, Berlin-Heidelberg.
- Clauser, C. (2006): Geothermal Energy. In: *Landolt-Börnstein - Group VIII „Advanced Materials and Technologies“*, Vol. 3 „Energy Technologies“, Subvol. C „Renewable Energies“, Hrsg. K. Heinloth, Springer, Heidelberg-Berlin, S. 480–595.

- Clauser, C., A. Hartmann, V. Rath, A. Wolf, C. Bischof, M. Bücken, W. Rühaak, R. Schell-schmidt und A. Zschocke (2003): *Das Erkennen und Quantifizieren von Strömung: Eine geothermische Rasteranalyse zur Klassifizierung des tiefen Untergrundes in Deutschland hinsichtlich seiner Eignung zur Endlagerung radioaktiver Stoffe - Fortsetzung (9WS 0009 - 8497 - 2)*. Bericht, Geophysica Beratungsgesellschaft mbH.
- Clauser, C. und S. Kiessner (1987): A conservative, unconditionally stable, second order three-point differencing scheme for the diffusion-convection equation. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 91, 557–568.
- Davies, C. W. (1962): *Ion Association*. Butterworths, Washington DC.
- de Marsily, G. (1986): *Quantitative Hydrogeology*. Academic Press, Inc., San Diego, CA.
- Debye, P. und E. Hückel (1923): Theory of electrolyte solutions. *Phys. Z.*, 24, 185–206, 305–325.
- García, A. V., K. Thomson und E. H. Stenby (2005): Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model. Part I. Sulfate scaling minerals. *Geothermics*, 34(1), 61–97.
- Gaupp, R. (1991): Zur Fazies und Diagenese des Mittelrhät-Hauptsandsteins im Gasfeld Thönse. In: *Das Gasfeld Thönse in Niedersachsen - Ein Unikat -, Thermische Geschichte, Speicher- und Kohlenwasserstoff-Entwicklung*, Nds. Akad. Geowiss. Veröfftl., Bd. 6, S. 34–55.
- Guéguen, Y. und V. Palciauskas (1994): *Introduction to the physics of rocks*. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Guldberg, C. M. und P. Waage, Hrsg. (1867): *Etudes sur les Affinités Chimiques*. Brøgger and Christie, Christiana(Oslo).
- Helgeson, H. C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 267, 853–877.
- Herbert, H.-J. und J. Mönig (1996): *Exemplarische Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen UTD-relevanter chemisch-toxischer Abfälle mit hochsalinaren Lösungen*. Bericht 126, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS)mbH, Braunschweig.
- Hina, A. und G. H. Nancollas (2000): Precipitation and Dissolution of Alkaline Earth Sulfates: Kinetics and Surface Energy. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Sulfate Minerals - Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*, Hrsg. C. N. Alpers, J. L. Jambor und D. K. Nordstrom, Mineralogical Society of America, Washington, DC, Bd. 40, S. 277–301.
- Hoffmann, K. A. und S. T. Chiang (2004): *Computational Fluid Dynamics, Volume I, Fourth Edition*. Engineering Education System, Wichita, KS.

- Huenges, E. und H. Winter, Hrsg. (2004): *Geothermie-Report 04/02: Experimente zur Produktivitätssteigerung in der Geothermie-Forschungsbohrung Groß Schönebeck 3/90*. Geoforschungszentrum Potsdam.
- Il'in, A. M. (1969): Differencing scheme for a differential equation with a small parameter affecting the highest derivative. *Math. Notes Acad. Sci. USSR*, 6, 596–602.
- Kühn, M. (2003): Chemical Equilibrium Speciation for Brines at High Temperatures and Ionic Strength. In: *Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers, SHEMAT and Processing SHEMAT*, Hrsg. C. Clauser, Springer, Berlin-Heidelberg, S. 153–170.
- Kühn, M. (2004): *Reactive Flow Modeling of Hydrothermal Systems*, Bd. 103 von *Lecture Notes in Earth Sciences*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Kühn, M., J. Bartels und J. Iffland (2002): Predicting reservoir property trends under heat exploitation: Interaction between flow heat transfer, transport, and chemical reactions in a deep aquifer at Stralsund, Germany. *Geothermics*, 31(6), 725–749.
- Kolditz, O. (2001): Non-linear flow in fractured rock. *International Journal of Numerical Methods for Heat & Fluid Flow*, 11(6), 547–575.
- Kolditz, O. (2002): *Computational Methods in Environmental Fluid Mechanics*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Kozeny, J. (1927): Über die kapillare Leitung des Wassers im Boden (Aufstieg, Versickerung und Anwendung auf die Bewässerung). *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, Math. Nat. (Abt. IIa)*, 136a, 271–306.
- Lajcsak, I. und V. Meyn (2000): *Abschlussbericht zum Unterauftrag "Experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Gesteinsmatrix und Porenfluid und deren Auswirkung auf die petrophysikalischen Gesteinseigenschaften" des Forschungsvorhabens "Hydraulisches, thermisches und mechanisches Verhalten geothermisch genutzter Aquifere"*. Bericht, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, TU Clausthal-Zellerfeld.
- Lampe, C., M. Person, S. Nöth und W. Ricken (2001): Episodic fluid flow within continental rift basin: some insights from field data and mathematical models of the Rhinegraben. *Geofluids*, 1, 42–52.
- Lasaga, A. C. (1998): *Kinetic theory in the earth sciences*. Princeton University Press, Princeton, NJ.
- Lichtner, P. C., C. I. Steefel und E. H. Oelkers, Hrsg. (1996): *Reactive Transport in Porous Media*. Mineralogical Societa of America, Washington, DC.
- Louis, C. (1967): *Strömungsvorgänge in klüftigen Medien und ihre Wirkung auf die Stand-sicherheit von Bauwerken und Böschungen im Fels*. Heft 23. Mitteilungen des Instituts für Boden- und Felsmechanik, Universität Karlsruhe.

- Marshall, W.I. und R. Slusher (1966): Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0 – 110 °C. *J. Phys. Chem.*, 70(12), 4015–4027.
- Meyn, V. (2003): *Abschlussbericht zum Projekt: Vorhersagbarkeit der Eigenschaften von Rhät-Aquiferen in Norddeutschland für die geothermische Nutzung: Experimentelle Simulation der Anhydritausfällung*. Bericht, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, Technische Universität Clausthal.
- Mottaghy, D., R. Schellschmidt, Y. A. Popov, C. Clauser, I. T. Kukkonen, G. Nover, S. Milanovsky und R. A. Romushkevich (2005): New heat flow data from the immediate vicinity of the Kola super-deep borehole: Vertical variation in heat flow confirmed and attributed to advection. *Tectonophysics*, 401, 119–142.
- Pape, H. (2003): Fractal Relationship Between Porosity and Permeability: Theory and Verification. In: *Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers, SHEMAT and Processing SHEMAT*, Hrsg. C. Clauser, Springer, Berlin-Heidelberg, Kap. 4.2, S. 171–187.
- Pape, H., C. Clauser und J. Iffland (1998): Zusammenhang zwischen Permeabilität und Porosität bei Aquifer-Sandsteinen auf der Grundlage einer fraktalen Porenraumgeometrie. In: *Geothermie: Forschung, Entwicklung, Markt, Tagungsband der 5. Geothermischen Fachtagung, 12.-15.5.1998*. Geothermische Vereinigung und Stadtwerke Straubing, Geeste.
- Pape, H., C. Clauser und J. Iffland (1999): Permeability prediction for reservoir sandstones based on fractal pore space geometry. *Geophysics*, 64(5), 1447–1460.
- Pape, H., C. Clauser, J. Iffland, R. Krug und R. Wagner (2005a): Anhydrite Cementation and Compaction in Geothermal Reservoirs. *Int. J. Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42, 1056–1069. Doi:10.1016/j.ijrmms.2005.05.007.
- Pape, H., L. Riepe und J. R. Schopper (1984): The role of fractal quantities, as specific surface and tortuosities, for physical properties of porous media: Particle Character. *J. Microscopy*, 1, 66–73.
- Pape, H., L. Riepe und J. R. Schopper (1987): Theory of self-similar network structures in sedimentary and igneous rocks and their investigation with microscopical methods. *J. Microscopy*, 148, 121–147.
- Pape, H., J. E. Tillich und M. Holz (2005b): Pore geometry of sandstone derived from pulsed field gradient NMR. *J. Appl. Geophysics*. Doi:0.1016/jappgeo.2005.07.002.
- Parkhurst, D. L. (1995): *Users guide to PHREEQC, a computer program for Speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 95-4227. [Http://www.usgs.gov](http://www.usgs.gov).

- Person, M., J. P. Raffensperger, S. Ge und G. Garven (1996): Basin-Scale Hydrogeologic Modeling. *Reviews of Geophysics*, 34(1), 61–87.
- Pitzer, K. S. (1991): Ion interaction approach: Theory and data correlation. In: *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, Hrsg. K. S. Pitzer, CRC Press Boca Raton, FLA, S. 76–153.
- Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery (1992): *Numerical Recipes in FORTRAN, The Art of Scientific Computing, Second Edition*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Putnis, A. und G. Mauthe (2001): The effect of pore size on cementation in porous rocks. *Geofluids*, 1, 37–41.
- Putnis, A., M. Prietot und L. Fernandez-Diaz (1995): Fluid supersaturation and crystallization in porous media. *Geol. Mag.*, 132(1), 1–13.
- Rath, V. (2000): *Fluidsysteme in der Kruste: Modellrechnungen zur Entstehung Impermeabler Barrieren*. Dissertation, Freie Universität Berlin.
- Sanyal, S. K., S. J. Butler, D. Swenson und B. Hardeman (2000): Review of the state-of-the-art of numerical simulation of enhanced geothermal systems. *World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan, Mai 28 - June 10*.
- Schenck, P.-F., R. Kirsch und S. Christensen (2000): Das Geothermische Potential in Schleswig-Holstein. *Z. Angew. Geol.*, 46(3), 130–137.
- Schneider, M. (2005): Fündigkeitsrisiko für Wärmeprojekte bis 2000 m Tiefe. In: *Geothermie: Synergie und Effizienz, Tagungsband der Geothermischen Jahrestagung 2005*. Geothermische Vereinigung e. V., Geeste, S. 73–75.
- Scholle, T. (1992): *Genese und Diagenese des Rhät und Hettang/Untersinemur im NE Deutschlands - Ein Beitrag zur Nutzung geothermischer Energie*. Dissertation, Ernst-Moritz-Universität, Greifswald.
- Schulz, R. und H. G. Röhling (2000): Geothermische Ressourcen in Nordwestdeutschland. *Z. Angew. Geol.*, 46(3), 122–129.
- Ségol, G. (1994): *Classic groundwater simulations: proving and improving numerical models*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs NJ.
- Steeffel, C. I., D. J. DePaolo und P. C. Lichtner (2005): Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*. Doi:10.1016/j.epsl.2005.09.017.
- Sweeney, J. J. und A. K. Burnham (1997): Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. *Am. Ass. Pet. Geol. Bull.*, 74(10), 1559–1570.

- Theis, C. V. (1935): The Relation between the lowering of the piezometric surface and the rate and duration of discharge of a well using ground-water storage. *Trans Am Geophys Union*, 16, 519–524.
- Tran-Viet, T., R. Jung und R. Schellschmidt (1998): *Injektionstest in der Geothermieerkundungsbohrung Allermöhe 1*. Bericht 117755, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover.
- Trotignon, L., A. Didot, O. Bildstein, V. Lagneau und Y. Margerit (2005): Design of a 2-D Cementation Experiment in Porous Medium Using Numerical Simulation. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, 60, 307–318.
- van der Vorst, H. A. (1992): BI-CGSTAB : A Fast and Smoothly Converging Variant of Bi-CG for the Solution of Nonsymmetric Linear Systems. *Journal on Scientific and Statistical Computing*, 13(2), 631–644.
- Vath, U. (2003): *Endbericht zum Teilprojekt: Untersuchungen zur Zementation des Mittelrättsandsteins (Oberer Keuper, Trias) in Nordostdeutschland - unter besonderer Berücksichtigung der Anhydrit-Bildung (Vorkommen und Diskussion der Entstehung)*. Bericht, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt, Halle.
- Vosteen, H.-D. und R. Schellschmidt (2003): Influence of temperature on thermal conductivity, thermal capacity and thermal diffusivity for different types of rock. *Physics and Chemistry of the Earth*, 28, 499–509.
- Wagner, R., M. Kühn, V. Meyn, H. Pape, U. Vath und C. Clauser (2005): Numerical Simulation of Pore Space Clogging in Geothermal Reservoirs by Precipitation of Anhydrite. *Int. J. Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42(7-8), 1070–1081. Doi:10.1016/j.ijrmms.2005.05.008.
- Wagner, W., J. R. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H.-J. Kretzschmar, A. Kruse, R. Mares, K. Oguchi, H. Sato, I. Stöcker, O. Sifner, Y. Takaishi, I. Tanishita, J. Trübenbach und Th. Willkommen (2000): The IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 122, 150–182.
- Walzebuck, J. P. und R. Gaupp (1991): Zur Temperaturgeschichte des Gasfeldes Thönse. In: *Das Gasfeld Thönse in Niedersachsen - Ein Unikat -, Thermische Geschichte, Speicher- und Kohlenwasserstoff-Entwicklung*, Nds. Akad. Geowiss. Veröfftl., Bd. 6, S. 132–136.
- Zhang, J. W. und G. H. Nancollas (1990): Mechanisms of Growth and dissolution of sparingly soluble salts. In: *Reviews in Mineralogy, Mineral-Water interface Geochemistry*, Hrsg. M. F. Hochella und A. F. White, Mineralogical Society of America, Washington, DC, Bd. 23, S. 365–396.

Zimmerman, R. W. und G. S. Bodvarsson (1996): Hydraulic conductivity of rock fractures.  
*Transp. Porous Media*, 23, 1–30.

## A Diskretisierung

Eine Vielzahl von hydrogeologischen, geothermischen sowie geochemischen Problemen lässt sich in zylindersymmetrischen Koordinatensystemen schneller und genauer als in dreidimensionalen Koordinatensystemen berechnen. Bei einfachen Problemen, in denen die laterale Heterogenität des Untergrundes keine Rolle spielt, nimmt die Rechenzeit für zylindersymmetrische Modelle im Vergleich zu dreidimensionalen Modellen in rechtwinkligen Koordinatensystemen auf einen Bruchteil ab. Hiervon profitieren insbesondere geochemische Anwendungen wie Bohrlochstimulationen mit ihren langen Rechenzeiten. Die Transformation der Gleichungen in ein zylindersymmetrisches Koordinatensystem kann einfach durch Transformation des Divergenz-Operators in Zylinderkoordinaten erfolgen.

### Transformation der Strömungsgleichung

Die Strömungsgleichung für rechtwinklige, dreidimensionale kartesische Koordinaten,

$$S \frac{\partial h}{\partial t} - W = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left( K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right)}_{K_1} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial y} \left( K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right)}_{K_2} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial h}{\partial z} + K_z \rho_r \right)}_{K_3}, \quad (\text{A.1})$$

wird in einem zylindersymmetrischen Koordinatensystem wie folgt geschrieben:

$$\begin{aligned} S \frac{\partial h}{\partial t} - W &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \left\{ K_r \frac{\partial h}{\partial r} \right\} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial h}{\partial z} + K_z \rho_r \right) \\ &= \underbrace{\frac{1}{r} K_r \frac{\partial h}{\partial r}}_{Z_1} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial r} \left( K_r \frac{\partial h}{\partial r} \right)}_{Z_2} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left( K_z \frac{\partial h}{\partial z} + K_z \rho_r \right)}_{Z_3}. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Bei der Transformation wurde der Divergenz-Operator in Zylinderkoordinaten verwendet:

$$\vec{\nabla} \vec{u} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial u_y}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial u_z}{\partial z} \vec{e}_z \rightarrow \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} u_z \vec{e}_z \quad (\text{A.3})$$

Die Strömungsgleichung (A.1) wird für ein Kontrollvolumen der Größe  $\Delta V_{i,j,k} = \Delta \xi_i \Delta \zeta_j \Delta \psi_k$  an der Stelle  $(i, j, k)$  und für ein Zeitintervall  $\Delta t$  diskretisiert. Die Indizes  $(i, j, k)$  beziehen sich auf das Blockzentrum, die Indizes  $(+, -)$  auf die Blockgrenzen in bzw. gegen die Achsenrichtung (s. auch Abbildung A.1). Hier und im Folgenden wird folgende Vereinfachung für die Verwendung der Indizes definiert:

$$\begin{aligned} h_{i,j,k} &= h \\ h_{i,j+1,k} &= h_{j+1} \end{aligned}$$

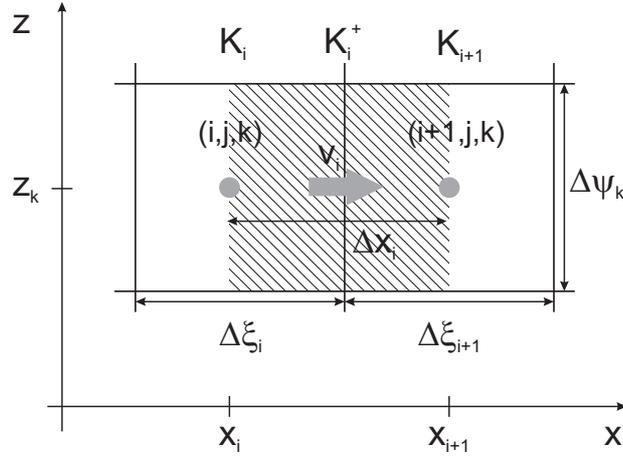


Abbildung A.1: SHEMAT verwendet ein block-zentriertes Finite-Differenzen-Gitter mit Ursprung bei  $(i, j, k) = (1, 1, 1)$ . Die Abstände der Blockgrenzen werden mit den griechischen Symbolen  $\Delta\xi$ ,  $\Delta\zeta$  und  $\Delta\psi$ , die Koordinaten der Blockzentren mit  $x$ ,  $y$  und  $z$  gekennzeichnet. Mit  $i$ ,  $j$  bzw.  $k$  werden die laufenden Indizes für Größen in  $x$ -,  $y$ - bzw.  $z$ -Richtung definiert. Alle physikalischen Größen mit Ausnahme der Darcy-Geschwindigkeit werden an den Blockzentren definiert. Die Darcy-Geschwindigkeit  $v$  ist auf Grund ihrer Definition als Fluss durch die Fläche zwischen zwei benachbarten Blöcken (schraffierter Bereich) der jeweiligen Blockgrenze zugeordnet. Hochgestellte Indizes  $+$  bzw.  $-$  markieren physikalische Größen, die durch harmonische Mittelung gebildet werden.

Wie man in (A.3) erkennt, wird die  $z$ -Komponente bei der Koordinatentransformation nicht verändert, während die  $y$ -Komponente aufgrund der Rotationssymmetrie entfällt. Im Folgenden werden nur die  $x$ - bzw.  $r$ -Komponenten berücksichtigt.<sup>1</sup>

Bezeichnet  $\hat{h}$  das bereits berechnete Potenzial aus dem vorherigen Zeitschritt, so lautet die voll implizite (eindimensionale) Differenzengleichung in  $x$ -Richtung:

$$S \frac{h - \hat{h}}{\Delta t} - W = \frac{1}{\Delta\xi_i} \left[ \left( K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right)^+ - \left( K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right)^- \right] \quad (\text{A.4})$$

Die Differentiale in (A.4) werden durch Finite Differenzen ersetzt (Abb. A.1):

$$\underbrace{\frac{S}{\Delta t}}_R (h - \hat{h}) - W = \frac{1}{\Delta\xi_i} \underbrace{\frac{2K_i K_{i+1}}{K_i \Delta\xi_{i+1} + K_{i+1} \Delta\xi_i}}_{E_i \Delta\xi_i} (h_{i+1} - h_i) - \frac{1}{\Delta\xi_i} \underbrace{\frac{2K_{i-1} K_i}{K_{i-1} \Delta\xi_i + K_i \Delta\xi_{i-1}}}_{C_i \Delta\xi_i} (h_i - h_{i-1}), \quad (\text{A.5})$$

<sup>1</sup>Die vollständige Darstellung in drei Dimensionen wird in Bartels et al. (2003) beschrieben

Die Koeffizienten  $C_i \Delta \xi_i$  und  $E_i \Delta \xi_i$  sind die in  $i$ - bzw. in  $x$ -Richtung an den beiden Grenzflächen eines Blocks harmonisch gemittelten und mit dem Gitterabstand gewichteten hydraulischen Leitfähigkeiten  $(K_i)^\pm$ . Sortieren von (A.5) nach den Indizes von  $h$  führt zu einem voll impliziten Gleichungssystem für eindimensionale inkompressible Strömung:

$$\begin{aligned} -R \hat{h} - W &= C h_{i-1} + (D - R) h + E h_{i+1} \\ D &= -(C + E) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Die Diskretisierung der Strömungsgleichung (A.2) für zylindersymmetrische Koordinaten erfolgt analog. Vergleicht man (A.2) und (A.1), erkennt man, dass die Terme  $Z_2$  und  $Z_3$  wie die entsprechenden Terme  $K_1$  und  $K_3$  durch Substitution von  $x$  durch  $r$  umgeformt werden können. Der Term  $Z_1$  besitzt dagegen eine andere Form und wird darum wie folgt diskretisiert:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} K_i \frac{\partial h}{\partial r} &= \frac{(K_i)^-(h_i - h_{i-1}) + (K_i)^+(h_{i+1} - h_i)}{2 r_i} \\ (K_i)^\pm &= \frac{2 K_i K_{i\pm 1}}{K_i \Delta \xi_{i\pm 1} + K_{i\pm 1} \Delta \xi_i} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Hier kennzeichnet  $r_i$  den horizontalen Abstand zwischen dem Zentrum des Blocks  $(i, j, k)$  und der  $z$ -Achse des Koordinatensystems.

Das hier beschriebene Differenzenschema für zylindersymmetrische Koordinatensysteme unterscheidet sich vom rechtwinkligen kartesischen Fall nur durch die zusätzlichen  $h$ -Koeffizienten in (A.7), die durch den zusätzlichen Term  $Z_1$  hinzukommen und somit zu einer Korrektur von  $C, D$  und  $E$  in (A.6) führen:

$$\begin{aligned} C_i &\rightarrow C_i - \frac{(K_i)^-}{2 r_i} \\ E_i &\rightarrow E_i + \frac{(K_i)^+}{2 r_i} \\ D_i &\rightarrow D_i + \frac{(K_i)^- - (K_i)^+}{2 r_i} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Das Differenzenschema in (A.7) kann an der inneren und äußeren Grenzfläche bei  $i = i_1$  bzw.  $i = i_{max}$  nicht verwendet werden (s. Abb. A.2): An der Stelle  $i_1$  ist die Differenzbildung nur in positiver Richtung möglich,

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{1}{r} K_i \frac{\partial h}{\partial r} \right\}_{i_1} &= (K_i)^+ \frac{h_2 - h_1}{2 r_1} \\ E_1 &\rightarrow E_1 + \frac{(K_1)^+}{2 r_1} \\ D_1 &\rightarrow D_1 - \frac{(K_1)^+}{2 r_1}, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

während an der äußeren Grenze nur in negativer Richtung differenziert werden kann:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{1}{r} K_i \frac{\partial h}{\partial r} \right\}_{i_{max}} &= (K_{i_{max}-1})^+ \frac{h_{i_{max}} - h_{i_{max}-1}}{\frac{1}{2} (\Delta r_{i_{max}} + \Delta r_{i_{max}-1})} \\ C_{i_{max}} &\rightarrow C_{i_{max}} - \frac{(K_{i_{max}-1})^+}{r_{i_{max}-1} + \frac{1}{2} \Delta r_{i_{max}-1}} \\ D_{i_{max}} &\rightarrow D_{i_{max}} + \frac{(K_{i_{max}-1})^+}{r_{i_{max}-1} + \frac{1}{2} \Delta r_{i_{max}-1}} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

wobei  $\Delta r_i = r_{i+1} - r_i$  den Abstand zwischen den beiden Blockzentren bei  $r_{i+1}$  und  $r_i$  darstellt. Schließlich muss der auf das Blockvolumen normalisierte Quellterm  $W$  modifiziert werden:

$$W = \frac{Q}{\Delta \psi_k \pi \left[ \left( r_i + \frac{1}{2} \Delta r_i \right)^2 - \left( r_i - \frac{1}{2} \Delta r_i \right)^2 \right]}$$

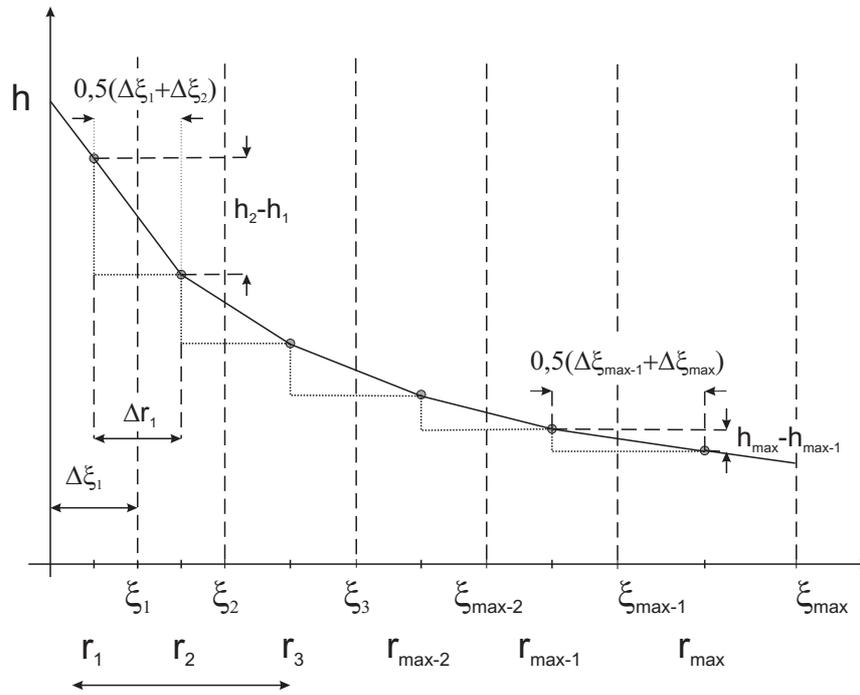


Abbildung A.2: Finite Differenzen-Bildung an der inneren und äußeren Modellgrenze

### Transformation der Wärmetransportgleichung

Die Transformation der Wärmetransportgleichung,

$$\vec{\nabla} \cdot (\lambda \nabla T - (\rho_f c_f) T \vec{v}) = (\phi (\rho_f c_f) + (1 - \phi) (\rho_m c_m)) \frac{\partial T}{\partial t} - H, \quad (\text{A.11})$$

erfolgt wie die Transformation der Strömungsgleichung und wird hier nur für die  $r$ -Komponente demonstriert, da die  $z$ -Komponenten durch die Koordinatentransformation nicht beeinflusst werden. Die Anwendung des Divergenz-Operators für Zylinderkoordinaten ergibt für die Radialkomponente der Strömungsgleichung

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \left\{ \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} - (\rho_f c_f) T v_r \right\} \right) = (\phi (\rho_f c_f) + (1 - \phi) (\rho_m c_m)) \frac{\partial T}{\partial t} - H. \quad (\text{A.12})$$

Nach Ausführen der räumlichen Differentiation lautet die linke Seite von (A.12):

$$\underbrace{\frac{1}{r} \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r}}_{H_1} + \underbrace{\frac{1}{r} (\rho_f c_f) T v_r}_{H_2} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} - (\rho_f c_f) T v_r \right)}_{H_3} \quad (\text{A.13})$$

Der Term  $H_3$  in (A.13) entspricht formal der  $x$ -Komponente der Wärmetransportgleichung in einem rechtwinkligen Koordinatensystem und muss darum hier nicht weiter betrachtet werden. Der erste Term  $H_1$  entspricht  $Z_1$  in (A.2) und wird ebenso umgeformt. Die Diskretisierung von  $H_2$  erfolgt nach einem anderen Schema, da die Darcy-Geschwindigkeit  $\bar{v}$  an den Grenzflächen definiert wird, während die Temperatur an den Blockzentren berechnet wird. Aus diesem Grund wird die mittlere Darcy-Geschwindigkeit für die jeweiligen Blockzentren berechnet:

$$\bar{v}_i = \frac{1}{2} (v_i + v_{i-1}) \quad (\text{A.14})$$

Wie im Falle der Strömungsgleichung führen die zusätzlichen Terme  $H_1$  und  $H_2$  zu Korrekturen der Temperatur- Koeffizienten:

$$\begin{aligned} C_i &\rightarrow C_i - \frac{(\lambda_i)^-}{2 r_i} \\ E_i &\rightarrow E_i + \frac{(\lambda_i)^+}{2 r_i} \\ D_i &\rightarrow D_i + \frac{(\lambda_i)^- - (\lambda_i)^+}{2 r_i} - \frac{(\rho_f c_f)_i^+ v_i + (\rho_f c_f)_i^- v_{i-1}}{r_i}, \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

wobei  $(\lambda)^\pm$  und  $(\rho_f c_f)^\pm$  die harmonischen Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit bzw. Wärmekapazität sind<sup>2</sup>. Der dritte Term auf der rechten Seite von (A.15) resultiert aus der Diskretisierung von  $H_2$  aus Gl. (A.13). Wieder muss die innere und äußere Grenzfläche gesondert betrachtet werden. Unter der Voraussetzung, dass der radiale Fluss durch die äußersten Grenzflächen verschwindet,  $v_0 = 0$  und  $v_{i_{max}} = 0$ , kann an der Stelle  $i = 1$  und  $i = i_{max}$  die Koeffizienten-Korrektur wie in (A.15) verwendet werden:

$$\begin{aligned} E_1 &\rightarrow E_1 + \frac{(\lambda_1)^+}{2 r_1} \\ D_1 &\rightarrow D_1 - \frac{(\lambda_1)^+}{2 r_1} - \frac{(\rho_f c_f)_1^+ v_1}{r_1}, \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

<sup>2</sup>Anmerkung: Aus der Definition des harmonischen Mittelwerts einer Größe  $a$  folgt:  $(a)_i^+ = (a)_{i+1}^-$

bzw.

$$\begin{aligned} C_{i_{max}} &\rightarrow C_{i_{max}} - \frac{(\lambda_{i_{max}-1})^+}{r_{i_{max}-1} + \frac{1}{2} \Delta r_{i_{max}-1}} \\ D_{i_{max}} &\rightarrow D_{i_{max}} + \frac{(\lambda_{i_{max}-1})^+}{r_{i_{max}-1} + \frac{1}{2} \Delta r_{i_{max}-1}} - \frac{(\rho_f c_f)_{i_{max}-1}^+ v_{i_{max}-1}}{r_{i_{max}}}. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Auch hier muss der Quellterm  $H$  auf das Volumen bezogen werden.

### Verifizierung

Das sog. Theis-Problem (Theis, 1935) ist ein einfacher Test, mit dessen Hilfe die numerische Lösung der Strömungsgleichung sowie des rein konduktiven Wärmetransportes für rotationsymmetrische Modelle mit einer analytischen Lösung verglichen werden kann. Bei diesem Problem wird die zeitlich veränderliche Absenkung des Grundwasserspiegels um einen Brunnen berechnet.

Es wird davon ausgegangen, dass der untersuchte Aquifer unendlich (horizontal) ausgeht ist, eine gleichmäßige Mächtigkeit  $\Delta z$  und eine homogene hydraulische Leitfähigkeit  $K$  besitzt. Der ungestörte Grundwasserspiegel  $h_\infty$  in solch einem idealisierten Aquifer nimmt mit der Zeit  $t$  und der Pumprate  $Q$  ab:

$$h(r, t) = h_\infty - \frac{Q}{4 \pi \Delta z K} \underbrace{\int_{\frac{r^2 S}{4 \Delta z K}}^{\infty} \frac{\exp(\xi)}{\xi} d\xi}_{W\left(\frac{r^2 S}{4 \Delta z K t}\right)} \quad (\text{A.18})$$

Werte der Funktion  $W(u)$  findet man z. B. in Ségol (1994). Tabelle A.1 enthält die Modellparameter für ein zylindersymmetrisches Theis-Problem: Mit der dynamischen Viskosität von Wasser bei  $T = 10^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0,1 \text{ Pa s}$ , Wasserdichte  $\rho_f \approx 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  und Erdbeschleunigung  $g \approx 10 \text{ m s}^{-2}$  kann der spezifische Speicherkoeffizient  $S \approx \rho_f g \alpha$  und die hydraulische Leitfähigkeit  $K = \rho_f g k / \mu$  berechnet werden.

Tabelle A.1: Modellparameter

Parameter	Wert
Simulationszeit	3,5 d
Grundwasserspiegel $h_\infty$ bei $t = 0$	0,0 m
Temperatur $T$ (fest)	20,0 °C
Porosität $\phi$	0,1
Permeabilität $k$	$10^{-12} \text{ m}^2$
Matrix Kompressibilität $\alpha$	$10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
Pumprate $Q$	$-0,004 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Abbildung A.3 zeigt die Grundwasserabsenkung  $h$  in einem Aquifer um einen Brunnen nach 3,5 Tagen. Der Verlauf des hydraulischen Potentials wurde in zylindersymmetrischen

Koordinaten berechnet und mit der analytischen Lösung (A.18) verglichen. Bis zu einem Abstand von 20 m vom Brunnen liegen die numerischen Werte geringfügig ( $> 0,03$  m) unter denen der analytischen Lösung.

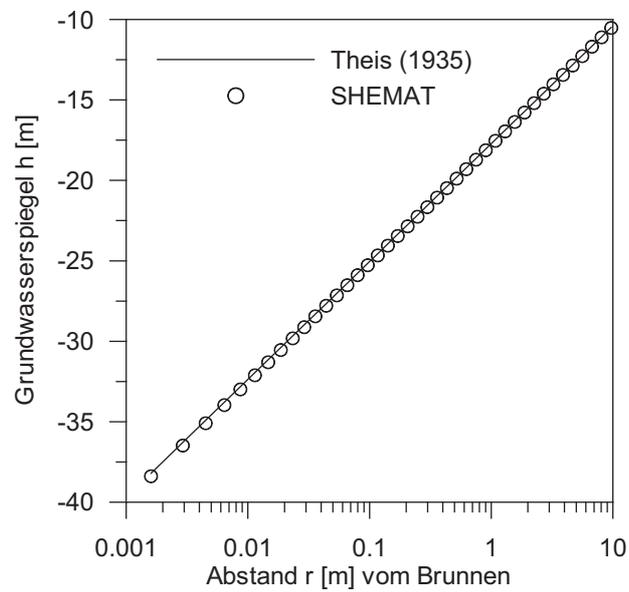


Abbildung A.3: Grundwasserabsenkung nach 3,5 Tagen, berechnet mit einem zylindersymmetrischen FD-Schema (offene Kreise). Die durchgezogene Linie zeigt die analytische Lösung (Gl. A.18).



## B Tabelle der verwendeten Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung	Seite
$A$	$\text{m}^2$	Fläche	
$\mathbf{e}_{x,y,z}$	–	Einheitsvektor in Koordinatenrichtung	
$\mathbf{I}$	–	Einheitsmatrix	
$\mathbf{n}$	–	Normalenvektor	
$t$	s	Zeit	
$T$	K, °C	Temperatur	
$V$	$\text{m}^3$	Volumen	
$x, y, z$	m	Länge, Koordinate	
$a$	m	Kluftweite	13
$a_k$	mol	Aktivität der Spezies $k$	16
$Co$	–	Courant-Zahl	14
$c_{f,m}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmekapazität (Wasser, Gestein)	9
$c_i, c[i]$	$\text{mol L}^{-1}, \text{mol m}^{-3}$	Spezieskonzentration	9
$d$	m	Kerndurchmesser	34
$D$	–	fraktale Dimension	26
$\mathbf{D}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Dispersions-Diffusionstensor	9
$D_m$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	molekularer Diffusionskoeffizient	9
$E$	$\text{W m}^{-3}$	Wärmeproduktionsrate	9
$F$	–	Formationsfaktor	9
$g$	$\text{m s}^2$	Erdbeschleunigung	8
$G$	J	freie Enthalpie	16
$h$	m	hydraulisches Potenzial	8
$I$	$\text{mol L}^{-1}$	Ionenstärke	18
$IAP$	–	Ionenaktivitätsprodukt	17
$J$	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Keimbildungswahrscheinlichkeit	23, 34
$k$	$\text{m}^6 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}, \text{m}^3 \text{s}^{-1}, \dots$	Geschwindigkeitskonstante	16
$\mathbf{k}, k$	$\text{m}^2$	Permeabilität	8
$k_f$	$\text{m}^2$	Kluft-Permeabilität	13

Symbol	Einheit	Bezeichnung	Seite
$\mathbf{K}, K$	$\text{m s}^{-1}$	hydraulische Leitfähigkeit	8
$K$	–	Gleichgewichtskonstante	17
$l$	m	Kernlänge	34
$n$	mol	Stoffmenge	16
$Ne$	-	Neumann-Zahl	14
$O$	$\text{m}^2$	Keimoberfläche	40
$P$	Pa	Druck	8
$P_k$	$\text{s}^{-1}$	Wahrscheinlichkeit für krit. Keim	22
$Pe$	-	Peclet-Zahl	14
$q$	$\text{m}^3\text{s}^{-1}$	Injektionsrate	32
$Q$	$\text{s}^{-1}$	Quellterm (Volumen-normiert)	8
$Q_W$	J	Wärmeenergie	9
$r_0$	m	Anfangskeimgröße	40
$r_{Kap}$	m	Kappilarradius	24
$r_{Korn}$	m	Kornradius	24
$r_{Por}$	m	Porenradius	24
$R_k$	$\text{mol s}^{-1}$	Reaktionsrate	16
$Re$	-	Reynolds-Zahl	11, 13
$S_{S,P}$	$\text{Pa}^{-1}$	spezifischer Speicherkoeffizient (bzgl. $P$ )	8
$SI$	–	Sättigungsindex	17
$S_S$	$\text{m}^{-1}$	spezifischer Speicherkoeffizient	8
$T$	–	Tortuosität	9
$\mathbf{u}, u$	$\text{m s}^{-1}$	Partikelgeschwindigkeit	8
$\mathbf{v}, v$	$\text{m s}^{-1}$	Darcy-Geschwindigkeit	8
$x$	mol	Molenbruch	16
$\alpha$	–	Zementationsgrad	35
$\alpha_{f,m}$	$\text{Pa}^{-1}$	Wasser- bzw. Gesteinskompressibilität	8
$\alpha^*$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	numerische Diffusion	14
$\beta_C$	$\text{kg mol}^{-1}$	Dichte-Koeffizient	10
$\alpha_{T,L}$	m	Dispersivität (transversal, longitudinal)	9
$\gamma$	–	Parameter für Fließgesetze	13
$\gamma_k$	–	Aktivitätskoeffizient der Spezies $k$	16
$\theta$	–	Crank-Nicholson-Parameter	14
$\kappa$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	thermische Diffusivität	13
$\lambda_{f,m}$	$\text{W m}^{-1} \text{s}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit (Wasser, Gestein)	9
$\mu$	Pa s	Viskosität (dynamisch) von Wasser	8
$\mu_k$	$\text{J mol}^{-1}$	chemisches Potenzial	16
$\rho_{f,m}$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte (Wasser, Gestein)	8, 9
$\rho_{0,r}$	$\text{kg m}^{-3}$	Referenz-Dichte, Relativedichte	8
$\sigma$	$\text{J m}^{-2}$	Oberflächenspannung	22
$\phi$	–	Porosität	8
$\Omega$	–	Übersättigung	17

## Lebenslauf

**Roland Wagner**

Geb. am 15.10.1972 in Wissen

### Studium und wissenschaftlicher Werdegang

- seit 05/2006      Projektwissenschaftler bei der Geowatt AG, Zürich
- 11/2000–04/2006    Wissenschaftlicher Angestellter am Lehr- und Forschungsgebiet für Angewandte Geophysik der RWTH Aachen, Prof. Dr. C. Clauser
- 12/2003–03/2004    Projektwissenschaftler bei der Geophysica Beratungsgesellschaft mbH, Stolberg
- 03/2000–10/2000    Wissenschaftlicher Angestellter am Physikalischen Institut Ib der RWTH Aachen, Prof. Dr. S. Schael
- 25.2.2000          Diplomprüfung in Physik
- 1998–1999          Studentische Hilfskraft und Anfertigung der Diplomarbeit am Lehr- und Forschungsgebiet für Angewandte Geophysik der RWTH Aachen, Prof. Dr. J. Wohlenberg  
Titel der Arbeit: „Untersuchung des seismischen Geschwindigkeitsfeldes in der oberen Erdkruste des südlichen Kenia Rifts (Magadi-Rift)“
- 02/1998–06/1998    Auslandsaufenthalt an der University of Nairobi, Kenya
- 10/1992–02/2000    Studium der Physik an der RWTH Aachen

### Wesentliche Veröffentlichungen

- 1                    Ibs-von Seht, M., S. Blumenstein, R. Wagner, D. Hollnack and J. Wohlenberg (2001): Seismicity, seismotectonics and crustal structure of the southern Kenya Rift – new data from the Lake Magadi area, *Geophys. J. Int.*, 146, 439–453
- 2                    Pape, H., C. Clauser, J. Iffland, R. Krug and R. Wagner (2005): Anhydrite Cementation and Compaction in Geothermal Reservoirs, *Int. J. Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42, 1056-1069

- 3 Wagner, R., M. Kühn, V. Meyn, H. Pape, U. Vath and C. Clauser (2005): Numerical Simulation of Pore Space Clogging in Geothermal Reservoirs by Precipitation of Anhydrite. *Int. J. Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42, 1070-1081
- 4 Wagner R. and C. Clauser (2005): Evaluating thermal response tests using parameter estimation on thermal conductivity and thermal capacity, *J. Geophys. Eng.* 2, 349-356

16. Juni 2006