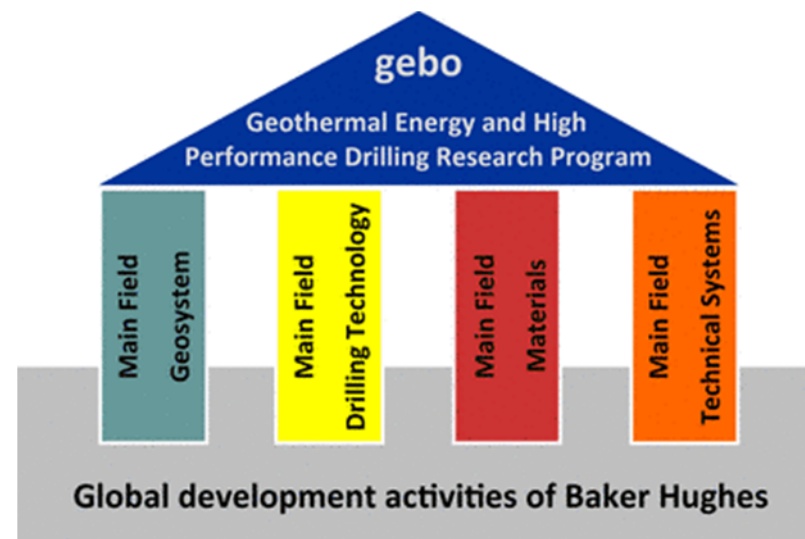


Hydrogeochemische Prozesse in geothermisch genutzten Tiefengrundwässern des Norddeutschen Beckens

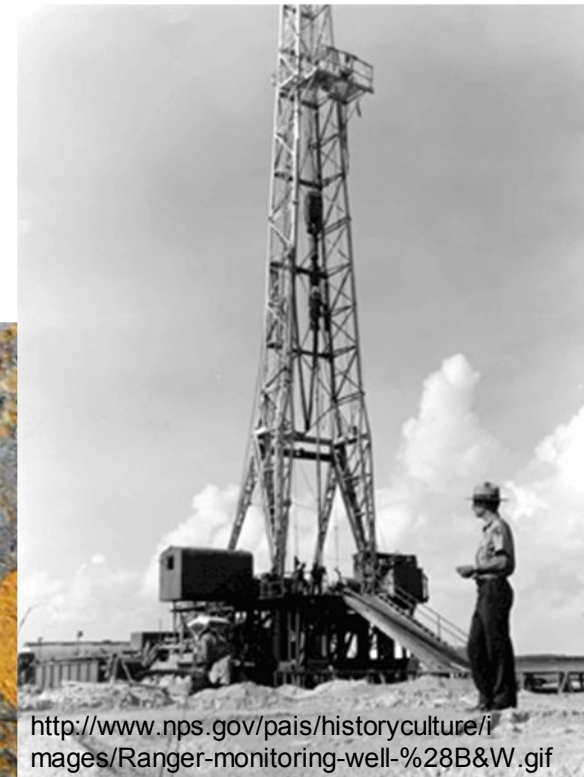
Elke Bozau & Wolfgang van Berk, TU Clausthal

G 9: Hydrogeochemische Prozesse in geothermalen Systemen



- Datensammlung
- Thermodynamische Datenbasis
- Modellierung der Prozesse im geothermischen Reservoir
- Modellierung technisch induzierter Prozesse

Ist eine Vorhersage der
der hydrogeochemischen und technisch induzierten Prozesse
- Mineralausfällungen, Korrosion, Entgasung -
bei der Nutzung geothermaler Systeme möglich?



Hydrogeochemische Modellierung PHREEQC mit erweiterter Datenbasis „gebo“

Zusätzliche thermodynamische Daten:

- „Solution Master Species“ - Elemente
- „Solution Species“ - aquatische Komplexe
- „Phases“ - Minerale und Gase

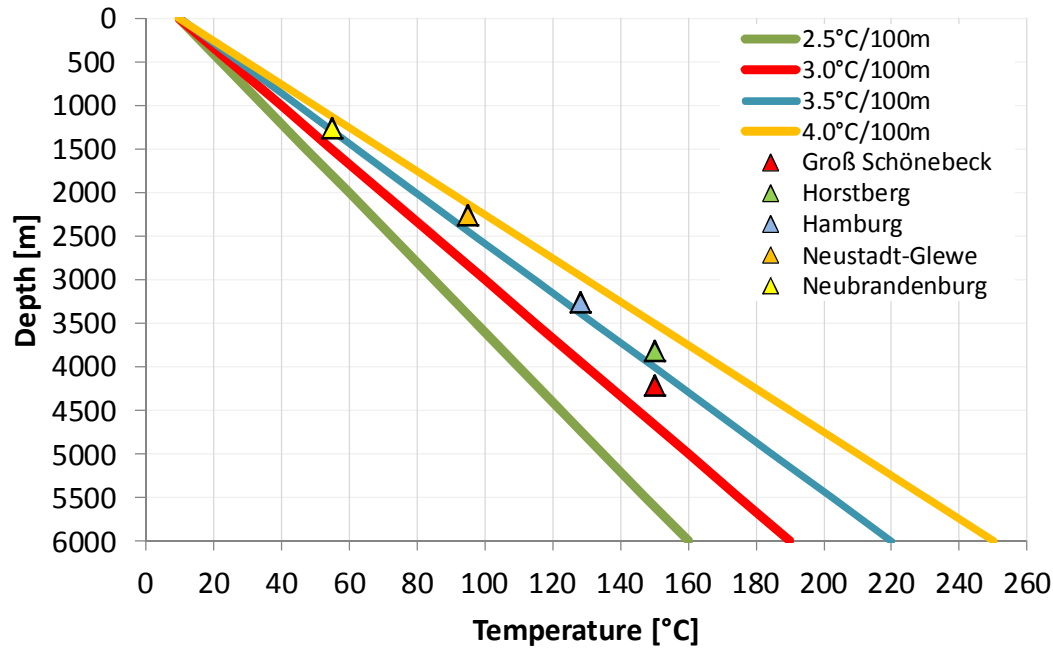
- Pitzer Parameter
$$\frac{G^{ex}}{w_w} RT = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \mu_{ijk} + \dots$$

Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in hochkonzentrierten Lösungen

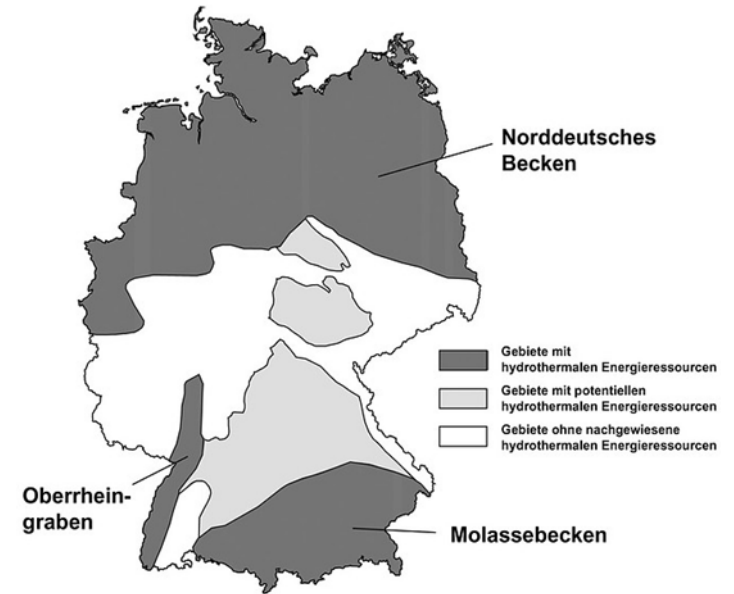
- Temperaturanpassung
- Druckanpassung

$$\beta = \beta_{25} + c_1 \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_r} \right) + c_2 \ln \left(\frac{T_k}{T_r} \right) + c_3 (T_k - T_r) + c_4 (T_k^2 - T_r^2)$$

Temperatur- u. Druckverhältnisse im Norddeutschen Becken



Kayser, M. und M. Kaltschmitt: Potentiale hydrothormaler Erdwärme in Deutschland



Depth (m)	500	750	1000	1500	2000	3000	4000	5000	5500	6000
Temperature (°C)	27.5	36.25	45	62.5	80	115	150	185	202.5	220
Pressure (bar)	60	90	120	180	240	360	480	600	660	720

Hydrogeochemische Modellierung PHREEQC mit erweiterter Datenbasis „gebo“

The screenshot shows the PHREEQC for Windows application window. The main text area contains the following input file content:

```

1 TITLE
2 # The inserted data are taken from literature and various thermodynamic databases.
3 # The references of the data are given behind their input.
4 # THE USER IS RESPONSIBLE FOR THE RESULTS OF MODELLING!
5
6 # Select temperature and pressure of Pitzer parameter lamda.
7 # Systems/waters with different temperatures and pressures must be treated seperately.
8
9 SOLUTION_MASTER_SPECIES
10 Fe      Fe+2      0.0    Fe      55.847
11 Fe (+2) Fe+2      0.0    Fe
12 Fe (+3) Fe+3      0.0    Fe
13 S (-2)  HS-       1.0    S
14 N       NO3-     0.0    N      14.0067
15 N (+5)  NO3-     0.0    NO3
16 N (+3)  NO2-     0.0    NO2
17 N (0)   N2       0.0    N
18 N (-3)  NH4+    0.0    NH4
19 C (-4)  CH4     0.0    CH4
20 Si     SiO2    0.0    Si     28.0855
21 Zn     Zn+2    0.0    Zn     65.37
22 Pb     Pb+2    0.0    Pb     207.20
23 Al     Al+3    0.0    Al     26.9815
24
25 SOLUTION_SPECIES
26 # data taken from phreeqc.dat, wateq4f.dat, llnl.dat
27 H2O = OH- + H+
  
```

On the right side of the window, there is a tree view titled "PHREEQC Keywords" with the following structure:

- PHREEQC Keywords
 - Start
 - COPY
 - DATABASE
 - END
 - SAVE
 - SOLUTION
 - SOLUTION_SPREAD
 - TITLE
 - USE
 - Chemical reaction
 - Physical action
 - Output
 - PHREEQC BASIC statements
 - GENERAL BASIC statements

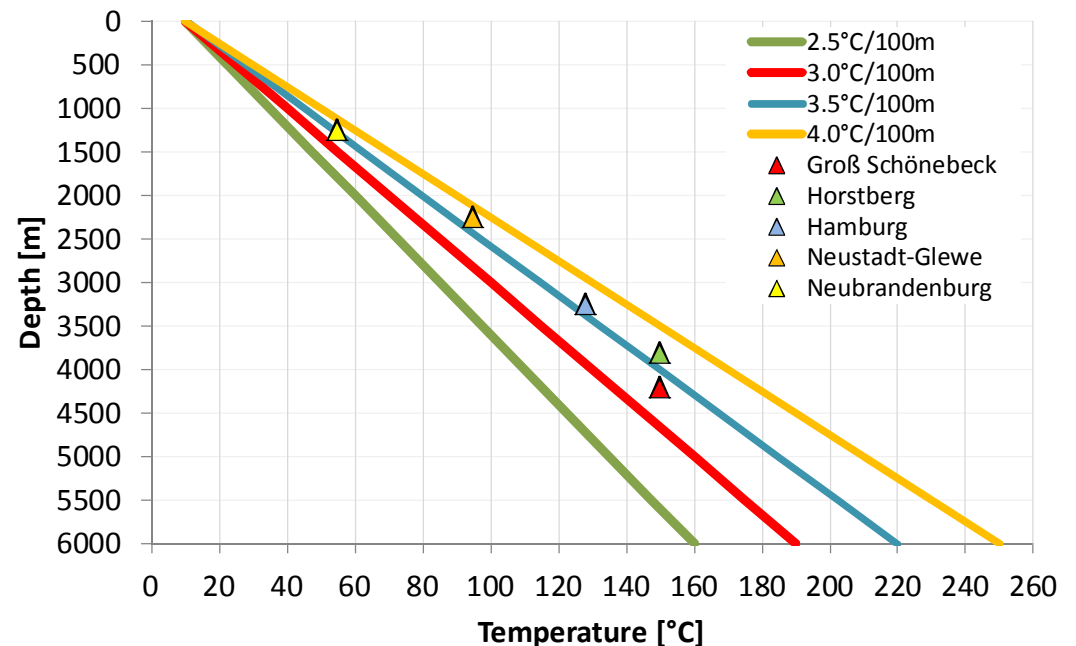
The status bar at the bottom of the window shows "1:8 Modified Insert".

Tiefe Grundwasserleiter: Ist eine Prognose der Wasserqualität möglich?

Norddeutsches Becken

- Geothermische Anlagen (z.B. Neustadt-Glewe)
- Forschungsbohrungen (z.B. Groß Schönebeck)

Gute Datengrundlage zu hydrogeochemischen Verhältnissen
GeotIS (LIAG)

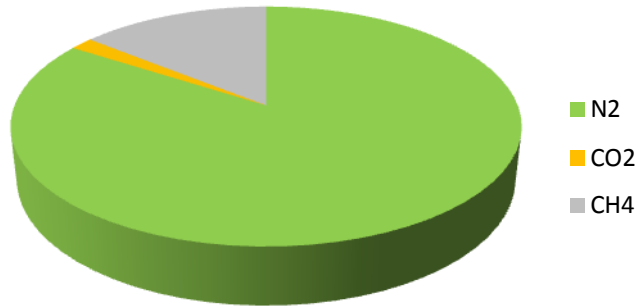


Geothermisch genutzte Brunnen bzw. geothermische Forschungsanlagen

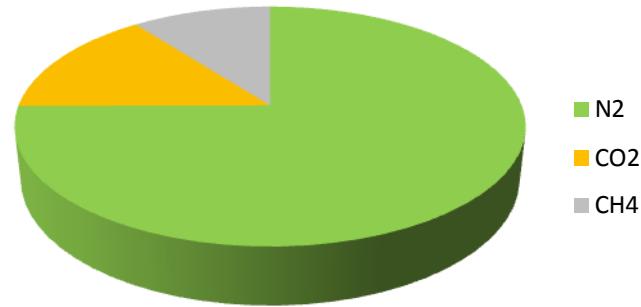
	Depth	T	p_{hydro}	TDS	Density	Water type	Total gas volume
	m	°C	bar	g l^{-1}	kg l^{-1}		%
Neubrandenburg (Kühn et al., 1998)	1200	55	150	136	1.09	Na^+/Cl^-	3 - 4
Neustadt-Glewe (Kühn et al., 1998)	2200	98	250	217	1.15	Na^+/Cl^-	7 - 10
Hamburg (Naumann, 2000)	3250	128	400	222	1.15	Na^+/Cl^-	≈ 24
Horstberg (Tischner et al., 2009)	3800	150	450	294	1.18	$\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$	≈ 20
Groß Schönebeck (Seibt, 2004)	4200	150	500	265	1.18	$\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$	15

Gaszusammensetzung

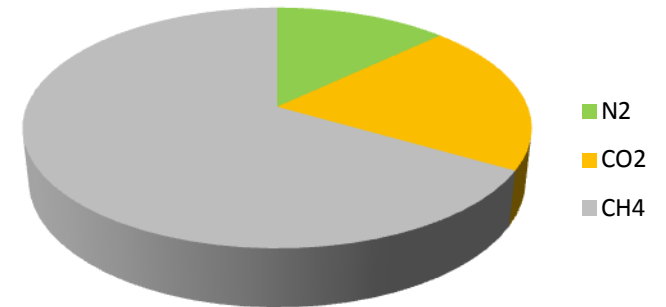
Groß Schönebeck



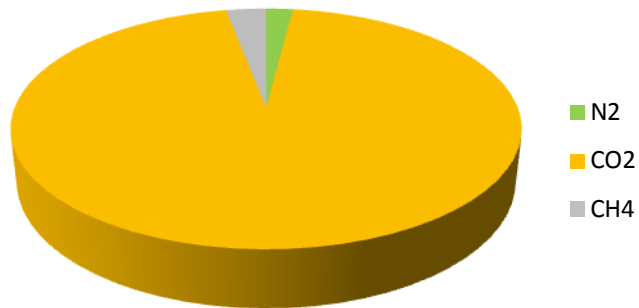
Horstberg



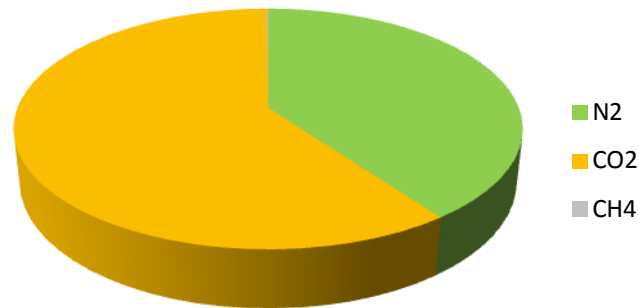
Hamburg



Neustadt-Glewe



Neubrandenburg



Model steps according to hydrogeochemical processes and technically induced processes

Geothermal reservoir:

- Pure water at reservoir temperature
- Salt dissolution
- Albitisation
- Degradation of organic material



Technically induced system:

- Fe corrosion of the well casing
- Reaction of the formation water and cement
- Temperature and pressure changes
- Contact to atmosphere



The image displays three overlapping windows of the PHREEQC software interface. The windows show the following input files:

- Window 1 (Left):** Contains input lines 618 to 651. It defines a solution named 'water' with various parameters and lists several mineral phases like Halite, Sylvite, and Anhydrite.
- Window 2 (Middle):** Contains input lines 653 to 685. It defines a solution named 'organic-inorganic' and lists phases such as Calcite, Anhydrite, Barite, Celestite, Galena, Sphalerite, Hematite, and Pyrite. It also includes reaction definitions for CH₄, CO₂, N₂, and H₂.
- Window 3 (Right):** Contains input lines 687 to 714. It defines a solution named 'Interactions technical system, Fe corrosion' and lists phases including Anhydrite, Aragonite, Barite, Calcite, Celestite, Galena, FeS(ppt), Siderite, and Sphalerite. It also includes reaction definitions for CH₄, CO₂, N₂, and H₂.

The PHREEQC Keyv sidebar on the right shows a tree structure with categories like Start, COP, DAT., END, SAVI, SOLU, SOLU, TITL, USE, Chemical, Physical, Output, PHREEQC BAS, and GENERAL BASI.

Groß Schönebeck

	Analysed Sample	Model - Step 1	Model - Step 2
	Reservoir conditions (undisturbed)	Hydrogeochemical processes at 150°C and 500 bar Equilibrium with minerals of the aquifer and degradation of organic material	Technically induced processes at 25°C and 1 bar Sampled formation water influenced by temperature decrease, Fe corrosion, outgassing
Solution mmol l ⁻¹	Data GFZ	mmol kg ⁻¹	mmol kg ⁻¹
pH	5.7	5.6	5.4
Na ⁺	1670	1737	1737
K ⁺	74	74	74
Ca ²⁺	1350	1403	1402
Mg ²⁺	18	20	20
Ba ²⁺	0.25	0.63	0.33
Sr ²⁺	22	15	15
SiO ₂ (aq)	1.3	1.2	1.2
Cl ⁻	4713	4707	4707
SO ₄ ²⁻	1.5	0.9	0.2
HS ⁻	n.a.	0.008	5 E-08
HCO ₃ ⁻	0.31	1.7	0.72
NH ₄ ⁺	4.2	0.27	0.05
Fe	2.0	0.0007	0.78
Pb	0.87	0.6	0.6
Zn	n.a.	10	10
Gases			
Total volume	ca. 15 %		Total volume in liter per kg of solution: 0.17
CH ₄ (g)	14 Vol.%		traces
CO ₂ (g)	1.7 Vol.%		0.18 mmol kg ⁻¹ (ca. 3 Vol.%)
H ₂ (g)	traces		traces
N ₂ (g)	83 Vol.%		6.8 mmol kg ⁻¹ (ca. 97 Vol.%)
H ₂ S(g)	n.a.		traces

Groß Schönebeck

Scalings mmol kg ⁻¹	Fe metal corrosion near well case 150°C and 500 bar	Mixing of water influenced by Fe corrosion and formation water in the well 150°C and 500 bar	Sampled formation water 25°C and 1 bar
SrBaSO ₄ (solid solution)	-	0.08 SrSO ₄ 0.04, BaSO ₄ 0.04	0.27 SrSO ₄ 0.01, BaSO ₄ 0.26
Mg(OH) ₂	5	-	-
CaCO ₃	0.03	0.81	-
Albite	traces	traces	traces
Iron sulfides	0.94	0.17	2.5
Pb hydroxides	0.56	-	-
PbS	-	-	-
ZnS	-	-	-

Among the **scalings** detected during the operation of the geothermal well “Groß Schönebeck” Barite, Fe as oxides or hydroxides, Pb as laurionite and galena, elemental lead and copper were found (Holl et al., 2003; Regenspurg et al., 2010).

The **gas** of the fluid pumped in the well “Groß Schönebeck” is mainly composed of nitrogen (79 - 85 vol. %), methane (14 - 19 vol. %) and up to 5 vol.% of carbon dioxide (Regenspurg et al., 2010).

Petrothermale Systeme: Ist eine Prognose der Wasserqualität möglich?

Granitoide Gesteine (TDS: < 100 g/l)

- Fenton Hill (Grisby et al. 1989)
- Rosemanovs Site (Richards et al. 1992)
- Soultz-sous-Fôrets (Aquilina et al. 1997)

Norddeutsches Becken (TDS: 250 bis > 300 g/l)

- Groß Schönebeck = Grundwasserleiter \neq Petrothermales System
- Hannover ???
- gebo-Zielstellung = Rotliegendes

„Worst case scenario“: Salzlösung mit unbegrenztem Phasenvorrat unter weiterer Betrachtung der Reaktionskinetik (Verweilzeiten des Injektionswassers, Kontaktfläche Wasser-Gestein), möglichen Fluidverlusten, ...

Was macht die Modellierung so kompliziert?

Datengrundlage:

Probenahme

Matrixeffekte & Messfehler

Einheiten (ppm \leftrightarrow mol/kg w)

Thermodynamische Daten:

Welcher Datensatz?

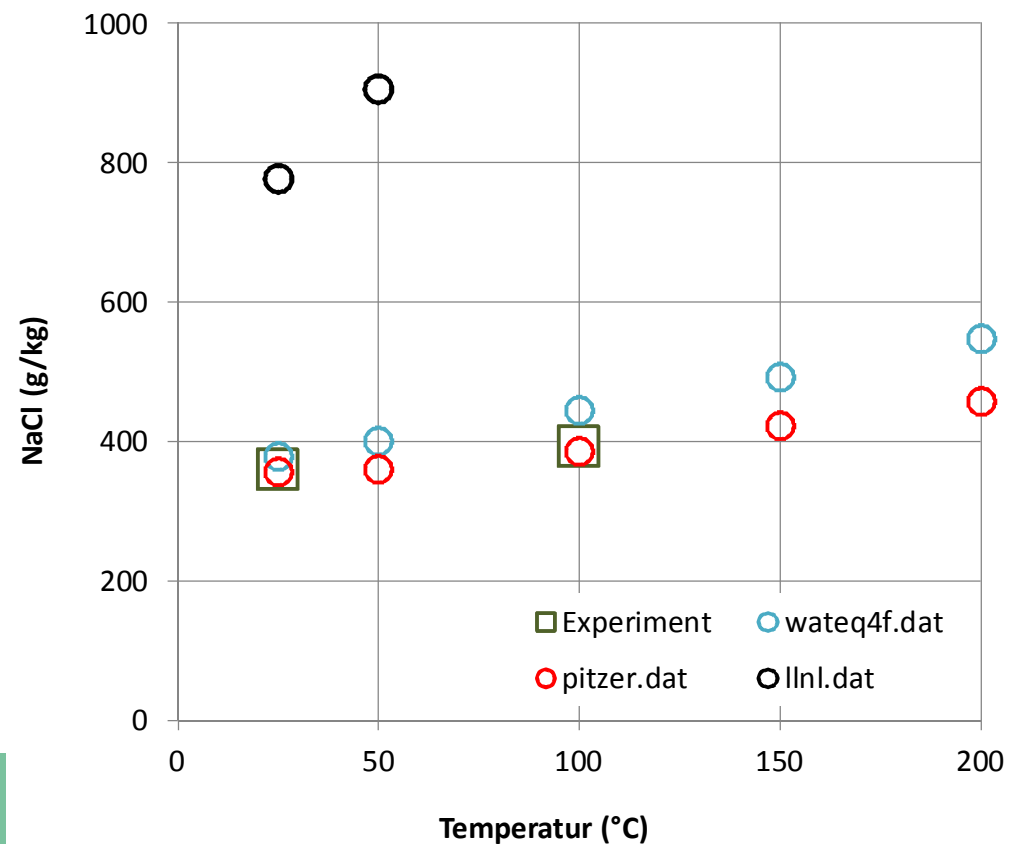
Welche Komplexe?

Kinetik?

Interpretation

Temperaturabhängige Löslichkeit von Halit

Experimentell bestimmt und modelliert mit
PHREEQC unter Verwendung verschiedener Datensätze



Zusammenfassung

Wesentliche Prozesse in tiefen Grundwasserleitern können mit dem „gebo“ Datensatz modelliert werden.

Für petrothermale Systeme ist ein Modellansatz unter Berücksichtigung von kinetischen Prozessen für die speziellen Charakteristika des Norddeutschen Beckens zu entwickeln.

Weiterentwicklung und Überprüfen des „gebo“ Datensatzes:

- Wechselwirkung der Gase
- Zementminerale (Temperaturabhängigkeit)
- Kupfer, Lithium, ..., Silikate, ...
- Pitzer-Parameter (Temperaturabhängigkeit)

Danksagung...

D. Parkhurst, B. Merkel

Geothermie und Hochleistungsbohrtechnik “gebo”
finanziert vom Ministerium für Wissenschaft und Kultur des Landes
Niedersachsen und von Baker Hughes Industries