

Einfluss oberflächennaher Wärmegewinnung auf geochemische Prozesse im Grundwasserleiter

Esther Arning, Martin Kölling, Björn Panteleit, Jörg Reichling,
Horst D. Schulz

Kurzfassung

Die geothermische Nutzung oberflächennaher Grundwasserleiter, sowohl zur Wärmegewinnung als auch zur Wärmespeicherung, verursacht Temperaturveränderungen im Grundwasser, die das geochemische Gleichgewicht von Mineralen beeinflussen können. Die hier vorgestellten Modellierungen und Laborversuche haben gezeigt, dass für quartäre Sedimente Nordwestdeutschlands Temperaturveränderungen im Wesentlichen das Löslichkeitsverhalten von Silikaten (amorphe Kieselsäure, Illit, Kalifeldspat, Albit) beeinflussen. In bestimmten Lagen konnte bei Temperaturabsenkung auch eine Veränderung in dem Löslichkeitsverhalten von Alunit ermittelt werden. Ebenso

wurde festgestellt, dass bei einem Temperaturanstieg im Grundwasser mit Calcit ausfällungen zu rechnen ist. Eine Abschätzung der Porenraumveränderung, verursacht durch die Mineralfällungen, hat ergeben, dass es zu keiner signifikanten Verringerung des Porenraums kommt. Im Gegenteil würde sich der Porenraum in den meisten Tiefen bei einer Temperaturveränderung geringfügig vergrößern. Verursacht wird dies durch ein Lösen der Feldspäte. Bei der Betreibung oberflächennaher geothermischer Anlagen sind nach den Ergebnissen dieser Arbeit somit keine nachteiligen Veränderungen der hydraulischen Eigenschaften der hier untersuchten quartären Grundwasserleiter zu erwarten.

Abstract

Effect of nearsurface thermal extraction on geochemical processes in aquifers

The geothermal use of nearsurface aquifers for heat extraction and storage leads to temperature changes effecting the geochemical equilibrium of minerals. The modelings and experiments presented in this paper have shown that precipitation and solution of minerals can be generated. This study shows that, in quaternary sediments of Northwestern Germany, changes in temperature mainly effect the solubility of silicates (Amorphous Silica, Illite, K-feldspar, Albite). Besides the Silicates Alunite plays a crucial role. Furthermore a probable precipitation of Calcite was detected at temperature increase in groundwater.

An estimate of the changes in pore space, due to mineral precipitation, showed no significant reduction. On the contrary, in most depths the pore space would slightly widen with temperature change. This is caused by feldspar solution. Thus, at the prosecution of nearsurface geothermal installations no unfavourable changes in the hydraulic properties of the studied quaternary aquifers are to be expected from our results.

E. Arning,
DFG-Forschungszentrum Ozeanränder (RCOM), Universität Bremen,
Leobener Str., 28359 Bremen,
Telefon: +49 421 218-65744, Telefax: +49 421-218-65715,
E-Mail: earning@uni-bremen.de

Dr. M. Kölling, Prof. Dr. H.D. Schulz,
Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen,
Fachgebiet Geochemie und Hydrogeologie,
Klagenfurter Str., 28359 Bremen,
Telefon: +49 421 218-3928, -3393, Telefax: +49 421 218-4321,
E-Mail: koelling@uni-bremen.de, hdschulz@uni-bremen.de

Dr. B. Panteleit,
Geologischer Dienst für Bremen,
Friedrich-Mißler-Str. 46/48, 28211 Bremen,
Telefon: +49 421 20346-83,
E-Mail: b.panteleit@bgr.de

Dr. J. Reichling,
Geschäftsstelle der Kommission für Geoinformationswirtschaft
des Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit
an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe,
Stilleweg 2, 30655 Hannover,
Telefon: +49 511 643-3000, Telefax: +49 511 643-2995,
E-Mail: j.reichling@bgr.de

Eingang des Beitrages: 29.06.05

Eingang des überarbeiteten Beitrages: 10.11.05

Einleitung und Fragestellung

Im Zusammenhang mit der Einsparung fossiler Energieträger und der zunehmenden Nutzung erneuerbarer Energie rückt auch die Gewinnung oberflächennaher Erdwärme immer stärker

ker in den Blickpunkt. Als „oberflächennah“ gelten dabei Schichten bis zu einer Tiefe von ca. 400 m (KALTSCHMITT et al. 1999). Die Möglichkeiten der Wärmeengewinnung aus dem Untergrund sind vielfältig und reichen von Anlagen mit offenen Systemen, also direkter Grundwasserförderung, bis hin zu geschlossenen Anlagen mit Sole-Kreislaufsystemen. Hierzu zählt z. B. der Einsatz von Erdwärmesonden. Dabei wird die Wärmeenergie des Grundwasserleiters durch Wärmeleitung an das Trägermedium in der Sonde übermittelt. Da jedoch das Temperaturniveau des Grundwassers in diesen Tiefen mit etwa 10 °C gering ist, wird das Energieniveau über Wärmepumpen angehoben (KALTSCHMITT et al. 1999).

Der Schwerpunkt bei der geothermischen Nutzung oberflächennaher Grundwasserleiter liegt auf der Wärmeversorgung von Privathaushalten (LIEBSCH-DÖRSCHNER 2004). Zusätzlich können Grundwasserleiter auch für die Kühlung von Gebäuden, also als Wärmespeicher, genutzt werden (VDI 2000). Als Folge der geothermischen Nutzung von Grundwasserleitern können im Untergrund Temperaturen von unter 0 °C bis > 60 °C (bei Nutzung des Grundwasserleiters als Hochtemperaturspeicher) entstehen (VDI 1998). In einer Beispielanlage in der Schweiz wurden bei der Nutzung der Wärme eines Grundwasserleiters zur Gebäudeheizung Temperaturabsenkungen um bis zu 8 K gemessen (EUGSTER 1998), was einer Absenkung der Untergrundtemperatur auf etwa 2 °C entspräche. Von Abkühlungen des Untergrundes in diesem Temperaturbereich wird auch in der VDI (2001) ausgegangen.

Die Wirtschaftlichkeit geothermischer Anlagen hängt wesentlich von der möglichen Wärmeentzugsleistung aus dem Grundwasserleiter ab. Dabei spielt die Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Sedimente eine entscheidende Rolle. Sie hängt von der Korngröße, der Wassersättigung und der mineralogischen Zusammensetzung des Sedimentmaterials ab.

Neben der Wärmeleitfähigkeit des Sedimentmaterials haben auch die hydraulischen Eigenschaften des Grundwasserleiters Einfluss auf die Entzugsleistung. Durch Temperaturveränderungen im Grundwasser wird in jedem Fall das geochemische Gleichgewicht der Löslichkeit von Mineralen beeinflusst, und es könnten somit bei der geothermischen Nutzung von Grundwasserleitern Minerale gefällt oder gelöst werden. Durch solche temperaturbedingten Fällungs- und Lösungsprozesse wären auch Veränderungen im Porenraum der Grundwasserleiter denkbar. Für einen auf Dauer wirtschaftlichen Betrieb geothermischer Anlagen ist es somit wichtig, sie zur Kälte- und/oder Wärmespeicherung so zu dimensionieren, dass eine wesentliche Veränderung des Porenraums während des Betriebs auszuschließen ist.

Bei der Betrachtung der geochemischen Auswirkungen muss zwischen Anlagen mit Grundwasserförderung und Anlagen ohne Grundwasserförderung unterschieden werden. Bei Systemen mit Grundwasserförderung können z. B. wesentliche Reaktionen durch eine Veränderung im Redoxpotenzial des Grundwasser verursacht werden, was beim Übergang von anoxischen zu oxischen Bedingungen zu Verockerungen und Eisenausfällungen führen kann (VDI 1998, StMLU 2003). Bei geschlossenen Anlagen, wie bei der Gewinnung der Wärme mit Hilfe von Erdwärmesonden, sind keine Veränderungen im Redoxpotential zu erwarten. Die hier vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit geschlossenen Systemen zur Wärmeengewinnung, daher wurde der Einfluss von Sauerstoffzufuhr auf Mineralfällungen nur am Rande berücksichtigt. Zu den Auswirkungen der oberflächennahen

geothermischen Nutzung von Lockersedimenten auf die Löslichkeitsprodukte verschiedener Minerale wurden bisher nach unserer Kenntnis noch keine Untersuchungen durchgeführt. Bekannt ist allerdings, dass die meisten chemischen Gleichgewichte temperaturabhängig sind.

Das temperaturabhängige Löslichkeitsverhalten der Minerale variiert jedoch. Es gibt Minerale, die zeigen ein progrades Löslichkeitsverhalten (die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu), andere zeigen ein retrogrades Löslichkeitsverhalten (die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab). Zu den Mineralen mit einem retrograden Löslichkeitsverhalten zählen Carbonate wie Calcit, da sie über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht mit der CO₂-Löslichkeit gekoppelt sind (z. B. APPELO & POSTMA 1999). Die Erwärmung von kalkhaltigem Wasser kann demnach Kalkausfällungen verursachen. Dieses ist besonders bei Temperaturen > 40 °C von Bedeutung und muss bei Wärmespeicherung im Untergrund bedacht werden (VDI 2001). In den hier untersuchten quartären Ablagerungen des nordwestdeutschen Raums sind auch die geochemischen Gleichgewichtseinstellungen von Silikaten wichtig, da Silikate den Hauptbestandteil der Sedimente ausmachen. In kalkfreien eisenzeitlichen Sedimenten ist der Hauptbestandteil Quarz. Daneben enthalten sie Feldspäte, Glimmer und Tonminerale (Illit, Kaolinit und Chlorit). Bei kalkhaltigen Sanden kommt Calcit hinzu und an Stelle des Illits tritt häufig der Montmorillonit (z. B. OHSE 1983).

Silikate zeigen bei Temperaturen unter 350 °C ein progrades Löslichkeitsgleichgewicht (FOURNIER & POTTER 1982). Das bedeutet z. B. eine Abnahme der Quarzlöslichkeit mit sinkender Temperatur (RIMSTIETZ 1997). Auch bei den Tonmineralen ist eine geringere Löslichkeit bei niedrigeren Temperaturen charakteristisch. Entsprechend wurde von KÖHLER et al. 2003 im Temperaturbereich von 5 °C bis 50 °C für Illit eine mit zunehmender Temperatur ansteigende Lösungsrate ermittelt. Ausfällungen von amorpher Kieselsäure und Tonmineralen sind somit bei der Abkühlung von Grundwasserleitern möglich. Von der Feldspatverwitterung ist bekannt, dass sie durch steigende Temperaturen verstärkt wird und die Feldspäte in Tonminerale umgewandelt werden. Welche Tonminerale entstehen, ist abhängig vom pH-Wert, der Zusammensetzung der Lösung sowie von den Löslichkeitsprodukten der einzelnen Minerale. Zu erwarten ist, dass sich im neutralen bis schwach alkalischen Bereich bei hohen Silizium- und Magnesiumkonzentrationen Smectit, und bei höheren Kaliumkonzentrationen Illit bildet. Im sauren Bereich bildet sich bei mäßiger Siliziumkonzentration Kaolinit und bei sehr geringer Si-Konzentration (ca. 10⁻⁵ mol · l⁻¹) kein Silikat mehr, sondern Gibbsit (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Ein Temperatureinfluss auf das Löslichkeitsverhalten von Mineralen unter hochsalinaren Bedingungen im Temperaturbereich von 20 °C bis etwa 90 °C untersuchte KÜHN (1997).

Ziel der hier vorgestellten Arbeit war die Untersuchung der Temperaturveränderung durch oberflächennahe Erdwärmesonden im Temperaturbereich von unter 0 °C bis 60 °C. Dazu wurde eine Bohrung in Bremen in Schichten niedergebracht, die stellvertretend für den norddeutschen Raum stehen können. Aus der Untersuchung des Grundwassers und des Sediments der Bohrung, aus Laborversuchen mit diesem Material und aus Modellrechnungen mit dem Modell PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999) ergab sich die Beantwortung der Frage nach dem geochemischen Einfluss der Temperaturveränderung im Untergrund.

Beispiels-Bohrung und angewendete Methoden

Kernbeschreibung, Probennahme und Analysen

Die Beispielbohrung, ausgeführt durch das Niedersächsische Landesamt für Bodenforschung (NLFb), liegt in Bremen auf dem Gelände der Universität und repräsentiert mit ihrem Schichten-

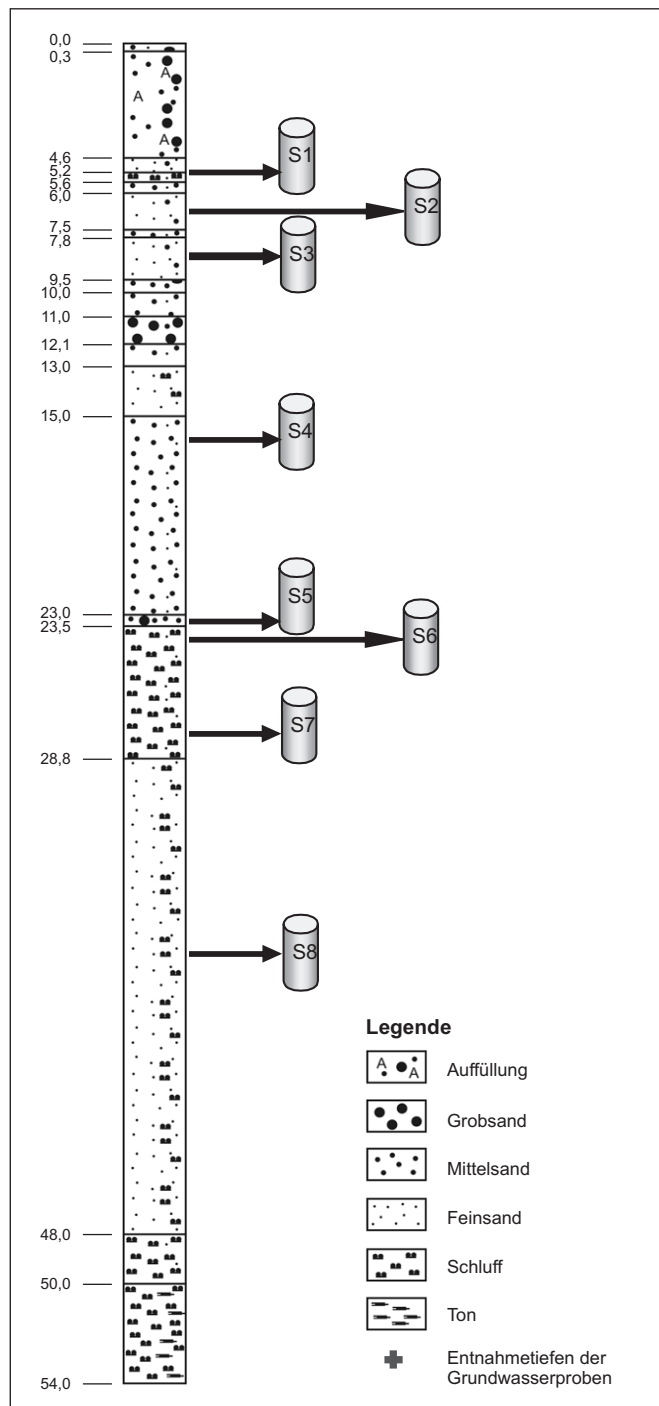


Abb. 1: Bohrprofil der Beispielbohrung an der Universität Bremen. Die Pfeile markieren die Sedimente, mit denen die Kontakt-Reaktions-Versuche (S1–S8) durchgeführt wurden. Das Bohrprofil beruht auf der Kernbeschreibung der gekernteten Bohrung. Lücken in der Kernbeschreibung wurden durch die Kernbeschreibung der Vorbohrung ergänzt.

profil das Quartär und Tertiär im Norddeutschen Tiefland. Die z. T. marinen, unter anoxischen Bedingungen entstandenen tertiären Sedimente werden hier durch die sandigen und schluffigen Ablagerungen der quartären Glaziale und Interglaziale bedeckt (HENNINGSEN & KATZUNG 1998, BENDA 1995, FRISCH & KOCKEL 2004). Zunächst wurde eine Vorbohrung mit einer Endteufe von 54 m niedergebracht, dann in einer zweiten Bohrung (etwa einen Meter neben der Vorbohrung) in den Tiefenabschnitten 2 bis 17 m, 21 bis 24 m, 27 bis 30 m sowie 37,5 bis 38,5 m gekernt.

Mit der Bohrung wurden tertiäre und quartäre Ablagerungen aufgeschlossen (Abb. 1). Die untersten Schichten, von 54 m bis zu einer Tiefe von 48 m, werden durch feinsandige, tonige Schluffe des Ober-Miozän gebildet. Darüber schließen sich die älteren quartären Ablagerungen an, die hier durch ein 24,5 m mächtiges Schichtpaket aus kalkfreien schluffigen Feinsanden gebildet werden (elsterzeitliche Lauenburger Schichten). Die darüber liegende 0,5 m mächtige Grobsandlage stellt die hier charakteristische Basis saalezeitlicher Sande dar. Diese Sande bestehen aus feinsandigen Mittel- bis Grobsanden und bilden eine 8 m mächtige Schicht bis zu einer Tiefe von 15 m. Darauf folgt eine 2 m mächtige schwach schluffige und schwach humose Feinsandlage. Diese wird von wechselnden Schichten aus Grob-, Mittel- und Feinsanden überlagert, die als pleistozäne Wesersande interpretiert wurden. Der Begriff „Wesersande“ fasst stratigraphisch nicht näher klassifizierbare Sande zusammen. Damit umfasst der Begriff auch die gesamten Vor- und Nachschüttände der quartären Kaltzeiten sowie des Holozän (GRÜTZMANN 2005, FRDL. MDL. MITT.). Die obersten 4,6 m des Bohrprofils sind eine künstliche Auffüllung, bestehend aus schlecht sortiertem Mittelsand.

Die Grundwasserentnahme erfolgte unmittelbar nach der Gewinnung des Kernstücks mit Rhizonen am ungestörten Kern, der dabei noch im Kunststoffrohr eingeschlossen war. Die Rhizone sind 5 cm lang, haben einen Durchmesser von 2,5 mm und bestehen aus einer porösen Polymermembran. Diese wird durchlässig für Wasser, sobald sie angefeuchtet ist. Ihre Porengröße beträgt im Mittel 0,15 µm, sodass beim Anlegen eines Unterdrucks „gefiltertes“ Grundwasser entnommen werden kann (EIJKELKAMP 2005). Es wurde in Meterstücken gekernt, und jeder Kernmeter wurde jeweils im unteren Abschnitt beprobt. An charakteristischen Schichtübergängen wurden ggf. zwei Proben pro Kernmeter entnommen (Abb. 1). Hierzu wurden in die Wand des Kunststoff-Liners Löcher gebohrt, die Rhizone eingeführt und mit Spritzen ein Unterdruck angelegt.

Der pH-Wert der entnommenen Proben wurde gemessen und anschließend die Alkalität titrimetrisch bestimmt. Für die Kationenanalyse wurde jeweils ein Teil der Grundwasserproben mit HNO₃^{s.p.} angesäuert. Im Anschluss an die Grundwasserentnahme wurde der Kern aufgesägt, der E_H-Wert mit Hilfe einer Einstichsonde gemessen und Sedimentproben entnommen. Die Kationenanalyse des Grundwassers erfolgte mit der ICP-OES. Dabei wurden die Konzentrationen folgender Elemente bestimmt: Al, B, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, P, S, Si, und Sr. Chlorid und Sulfat wurden mit der HPLC und Nitrat über eine reduzierende Cadmiumsäule als Nitrit mit einem Autoanalyzer photometrisch bestimmt. Elementgehaltsbestimmungen an der Festsubstanz der Sedimente erfolgten mit dem EDP-XRF (Energy Dispersive Polarized-X-ray Fluorescence Analyzer). An den Sedimentproben für die Säulenversuche wurde zusätzlich eine qualitative Mineralbestimmung mit der XRD (X-ray Diffractometry) durchgeführt.

Kontakt-Reaktions-Versuche

Für die Kontakt-Reaktions-Versuche wurden insgesamt acht wassergesättigte Plexiglassäulen mit einer Höhe von 20 cm und einem Innendurchmesser von 4,6 cm verwendet (Abb. 2). In den unteren Säulenabschnitten befanden sich Rhizone, mit denen die späteren Wasserentnahmen erfolgten. Die hier durchgeführten Kontakt-Reaktions-Versuche unterschieden sich im Grundsatz von üblicherweise durchgeführten Säulenversuchen dadurch, dass die Säulen nicht ständig von Wasser durchströmt wurden, sondern dass das Wasser ohne Strömung in der Säule mit dem Sediment für eine bestimmte Zeit im Kontakt verblieb. Bei der Beprobung wurde Wasser im direkten Umfeld des Rhizons abgesaugt, sodass Wasser aus den darüber liegenden Bereichen nachfließen konnte. Ganz oben wurde entsprechend der Entnahme frisches, künstlich angesetztes Grundwasser nachgefüllt.

Das Sedimentmaterial für die Säulen wurde aus unterschiedlichen Tiefen des Bohrkerns entnommen (Abb.1, Tab. 1), sodass die charakteristischen Korngrößen und Sedimente der quartären Ablagerungen Nordwestdeutschlands durch die einzelnen Versuche erfasst werden. Beim Befüllen der Säulen mit dem Sediment wurde „künstliches Grundwasser“ verwendet, das entsprechend der Elementkonzentration des *in-situ*-Grundwassers der jeweiligen Tiefe möglichst ähnlich angesetzt wurde. Die Säulen wurden jeweils zwei Wochen fünf unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt. So konnte sich bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht zwischen Sediment und Wasser einstellen. Die Auswahl der Temperaturen geschah in Anlehnung an den Temperaturbereich, der bei der oberflächennahen Geothermie auftritt. Die Säulen wurden zuerst den Temperaturen 30 °C, 8 °C und 2 °C ausgesetzt, anschließend dann den extremeren Temperaturen 50 °C und -24 °C. Die Genauigkeit der Temperatureinstellung betrug ± 0,2 °C und erfolgte je nach Temperatur im Ofen oder Kühlschrank bzw. in der Kühltruhe.

Am Ende jedes Temperaturschritts wurde aus den unteren Bereichen der Säulen Wasser entnommen, die ebenso wie die Grundwasserproben analysiert wurden. Für die Wasserentnahme nach dem Einfrieren wurden die Säulen aufgetaut. Die Entnahme erfolgte dann bei +2 °C. Die Entnahmemengen schwankten in Abhängigkeit vom Säulenmaterial (Tab. 1). Bei Säulen mit gut durchlässigen Sanden lagen die Entnahmemengen bei jeweils 15 bis 20 ml, bei den Säulen mit gering durchlässigem Material waren sie mit 4 ml bis 8 ml deutlich geringer. Anschließend wurde eine dem Entnahmevolumen entsprechende Menge

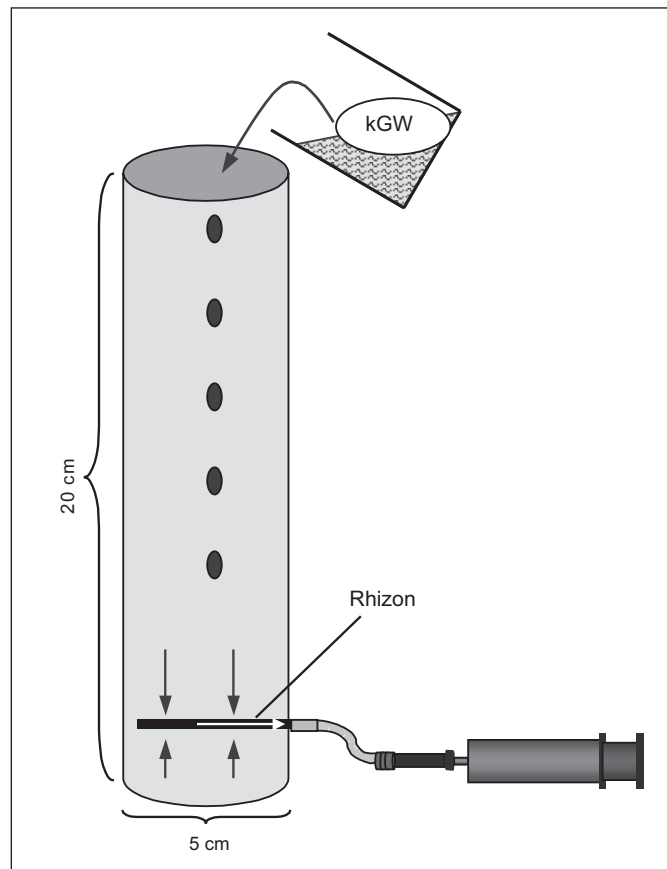


Abb. 2: Skizze zur Durchführung der Kontakt-Reaktions-Versuche. Die Wasserentnahme nach jeder Temperatureinstellung erfolgte im unteren Säulenbereich mit einem Rhizon. Anschließend wurde entsprechend der entnommenen Wassermenge künstliches Grundwasser (kgw) oben auf die Säule gegeben. Das Wasser fließt durch das Sediment nach unten.

des künstlich angesetzten Grundwassers von oben wieder auf die Säulen gegeben. Das Feststoff- zu Flüssigkeitsverhältnis der Säulen blieb somit konstant. Das Wasser floss bei der Entnahme langsam von oben nach unten durch die Säulen hindurch, sodass sich bei der nächsten Temperaturstufe innerhalb der folgenden zwei Wochen wieder ein neues Gleichgewicht zwischen Sediment und Wasser einstellen konnte.

Name	Tiefe [m]	Korngröße ¹	Wärmeleitfähigkeit ² [W · m ⁻¹ · K ⁻¹]	Si-/K-Gehalt [g · kg ⁻¹ TS]	Sonstiges
S1	5,0–5,5	fS, u, ms	1,690	400/8,0	
S2	6,6–7,0	mS, gs, fs, fg'	2,586 ³	422/5,8	
S3	8,0–9,0	mS, fs	2,552	416/6,0	
S4	15,6–16,0	mS, fs'	2,581	402/6,0	
S5	23,0–23,5	mS+gS, fg'	2,224	386/7,3	
S6	23,6–24,0	fS, ms, u	1,793	205/17,9	hoher Fe-, P-Gehalt im Sediment
S7	27,7–28,0	fS, u	1,885	268/15,8	kein SO ₄ ²⁻ im Grundwasser
S8	38,1–38,5	fS, u	1,845 ⁴	273/16,4	kein SO ₄ ²⁻ im Grundwasser

Tab. 1: Bezeichnung der Kontakt-Reaktions-Versuche, Entnahmetiefe des Sedimentmaterials und Sedimenteigenschaften.

¹ nach Korngrößenbestimmung, ausgeführt durch das LBGRBB

² nach Bestimmung durch das GGA-Institut, Hannover (HALISCH & TIETZE 2005)

³ bei 7,0 m bis 7,5 m

⁴ bei 37,5 m bis 38,0 m

Modellierung mit PHREEQC

Die Modellierung der geochemischen Gleichgewichte und Prozesse erfolgte mit dem Programm PHREEQC (PARKHURST & APPELO 1999) und gliederte sich in folgende drei Schritte:

1. Berechnung von „*In-situ*-Sättigungsindizes“ („*In-situ*-SI“) aller Mineralphasen ohne die Betrachtung von Mineralfällungen und -lösungen. Als Berechnungsgrundlage dienten die Analyseergebnisse des Grundwassers bei einer Temperatur von 10 °C.
2. Berechnung von Sättigungsindizes (SI) aller Mineralphasen bei den Temperaturen 50 °C, 30 °C, 8 °C, 2 °C und -24 °C ohne die Betrachtung von Mineralfällungen und -lösungen. Auch hier lagen den Berechnungen die Analyseergebnisse des Grundwassers zugrunde.
3. Berechnung der Mineralmengen, die bei den unterschiedlichen Temperaturen ausfallen oder gelöst werden.

Die zugelassenen Gleichgewichtsphasen im Schritt 3 der Modellierung waren abhängig von den bei den Schritten 1 und 2 berechneten Sättigungsindizes, sowie von der mineralogischen Sedimentzusammensetzung. In Schritt 3 fanden nur die Minerale Berücksichtigung, deren SI bei den Schritten 1 und 2 um Null lagen, für die demnach ein Gleichgewicht vermutet werden durfte. Stark übersättigte Minerale spielen für die Elementkonzentrationen der Lösung keine Rolle, da dieses bedeutet, dass das Mineral praktisch gar nicht oder lediglich sehr langsam aus-

fällt. Ebenso spielen stark untersättigte Minerale keine Rolle, da diese Minerale offensichtlich nicht oder nur sehr langsam gelöst werden, bzw. im Grundwasserleiter gar nicht vorhanden sind. Bei den Tonmineralen muss der SI differenzierter betrachtet werden. Der SI weist hier einen größeren Fehlerbereich als bei anderen Mineralen auf, da die Tonminerale in ihrer Zusammensetzung stark variieren. Die Löslichkeitskonstante, die für die Berechnung des SI herangezogen wird, bildet nur eine mittlere Zusammensetzung der Tonminerale ab. Die Berechnung der Sättigungsindizes und Mineralmengen, die ausfallen oder gelöst werden können, beruhen auf dem Datensatz <phreeqc.dat> des Programms PHREEQC. Der Datensatz beinhaltet die Minerale mit den dazugehörigen Löslichkeitskonstanten, die bei der Modellierung berücksichtigt werden. Die jeweiligen Mineralphasen, die bei der Modellierung berücksichtigt wurden, sind in Tab. 2 aufgelistet.

Ergebnisse

Auf die Darstellung aller Ergebnisse von Messungen und Berechnungen musste hier aus Platzgründen verzichtet werden. Alle Daten, Tabellenkalkulations-Arbeitsblätter und PHREEQC-Files sind über unsere Internet-Site <http://www.geochemie.uni-bremen.de/downloads/> als Downloads verfügbar.

Mineralphase	Grundwassertiefe [m]							
	4,9 – S1 (SI)	6,8 – S2 (SI)	9,2 – S3 (SI)	15,8 – S4 (SI)	23,3 – S5 (SI)	23,9 – S6 (SI)	27,8 – S7 (SI)	38,3 – S8 (SI)
Albit	L (-2,55)	L (-1,45)	L (-1,79)	L (-0,51)	L (-0,26)	-	L (0,58)	L (0,16)
Alunit	-	-	-	-	F (0,15)	F + L (-1,22)	-	-
Baryt	F + L (0,37)	F (0,32)	F (0,88)	F (1,37)	F (0,03)	F (0,79)	-	-
Calcit	F (-1,14)	F (-0,87)	F (-1,53)	F (0,08)	F + L (-0,32)	F (0,20)	F (-0,06)	F (0,00)
Chalcedon	F + L (-0,29)	F + L (-0,02)	F + L (0,06)	F + L (0,00)	F + L (-0,12)	F + L (-0,08)	F + L (0,18)	F + L (0,06)
Dolomit	-	-	-	-	-	-	-	L (-0,31)
K-Feldspat	L (-1,06)	L (-0,12)	L (-0,36)	L (-0,36)	L (-0,80)	L (0,09)	L (1,13)	-
Illit	F + L (1,35)	F (2,45)	F + L (2,08)	F (2,73)	F (3,76)	F + L (2,49)	F (3,69)	F + L (3,35)
Rhodochrosit	F (-0,48)	F (-0,36)	F (-0,94)	F (-0,04)	F (-0,29)	F (-0,35)	F (-1,00)	F (-0,80)
Siderit	F (0,39)	F (0,62)	F (-0,19)	F (0,59)	F (0,17)	F + L (0,70)	F (0,62)	F (0,47)
Hydroxyapatit	F (-3,48)	F (-2,98)	F (-6,36)	-	-	-	-	-

Tab. 2: Gleichgewichtsphasen bei der geochemischen Modellierung mit PHREEQC. Die Grundwasserproben wurden so ausgewählt, dass ihre Tiefen den Tiefen der durchgeführten Säulenversuche (S1 bis S8) entsprechen. In Klammern ist jeweils der bei 10 °C mit dem Datensatz phreeqc.dat berechnete SI der Mineralphase angegeben. „F“ bedeutet, das Mineral wurde zur Ausfällung zugelassen, „L“ bedeutet, dass die Mineralphase gelöst werden konnte.

Grundwasser – Analysen des Porenwassers im Kern der Bohrung

In Abbildung 3 sind die Tiefen-Konzentrationsprofile der wichtigsten Ionen im Grundwasser dargestellt. Daraus wird ein genereller Anstieg im Lösungsinhalt des Grundwassers mit zunehmender Tiefe deutlich. Die Chloridkonzentration erreicht Werte bis zu $6.000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ und Natrium erreicht in den tieferen Schichten Werte um $2.000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Auch die Kalium- ($40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), Magnesium- ($180 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) und Calciumkonzentrationen ($800 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) steigen mit zunehmender Tiefe an. Diese Konzentrationsanstiege werden durch den Lilienthaler Salzstock nordöstlich der untersuchten Bohrung verursacht (FRISCH & KOCKEL 2004). Der pH-Wert liegt bei allen Proben im neutralen Bereich. Die pE-Werte in einem Bereich von 2 ($E_H = 120 \text{ mV}$) bis 3 ($E_H = 180 \text{ mV}$) und hohe Eisenkonzentrationen bis zu $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ kennzeichnen anoxische Verhältnisse in den Sedimenten. Auffällig in den Konzentrationsprofilen in Abbildung 3 sind die Ausreißerwerte bei einer Tiefe von etwa 23 m. Hier zeigen sich bei Chlorid, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sehr geringe Konzentrationen. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei diesen geringen Konzentrationen um ein Artefakt handelt und im hier sehr gut durchlässigen kiesigen Grobsand das Grundwasser aus der Tiefe 23,3 m beim Kern durch Wasser aus dem Bohrloch verdünnt wurde.

Kontakt-Reaktions-Versuche

Sowohl bei den Kontakt-Reaktions-Versuchen als auch bei der Modellierung dürfen die Ergebnisse für die Versuchstemperatur von $-24 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht im Zusammenhang mit den anderen Temperaturen betrachtet werden. Hier wurde beim Gefrieren die Lösung in einen gering konzentrierten gefrorenen Teil und einen deutlich höher konzentrierten Teil in Lösung getrennt. Bei den dabei auftretenden stark veränderten Konzentrationen traten Lösungen und Fällungen auf, die sehr von den hier sonst beschriebenen abweichen. Diese Prozesse wurden hier beobachtet, können durch die hier durchgeführten Versuch jedoch nicht quantifiziert werden, sondern sie müssen separat untersucht werden. Bei den Kontakt-Reaktions-Versuchen (S1 bis S8) zeigen nur die Elemente Kalium und Silizium einen Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Temperatur (Abb. 4). Die Maximalkonzentrationen beider Elemente wurden bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Bei abnehmenden Temperaturen von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu $2 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich in den Elementkonzentrationen deutlich ein Trend zu geringeren Konzentrationen. Die geringsten Werte der Kalium- und Siliziumkonzentrationen liegen in der Regel bei $2 \text{ }^\circ\text{C}$, hiervon weichen lediglich die Säulen S1 (K) und S4 (K und Si) geringfügig ab. Hier zeigen sich bei $8 \text{ }^\circ\text{C}$ etwas geringere Konzentrationen als bei $2 \text{ }^\circ\text{C}$. Auffällig an den Ergebnissen sind die relativ hohen Konzentrationen nach dem Einfrieren der Säulen ($-24 \text{ }^\circ\text{C}$), die über den Werten bei $2 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen. Die Aussage, dass abnehmende Temperaturen eine Abnahme der Kalium- und

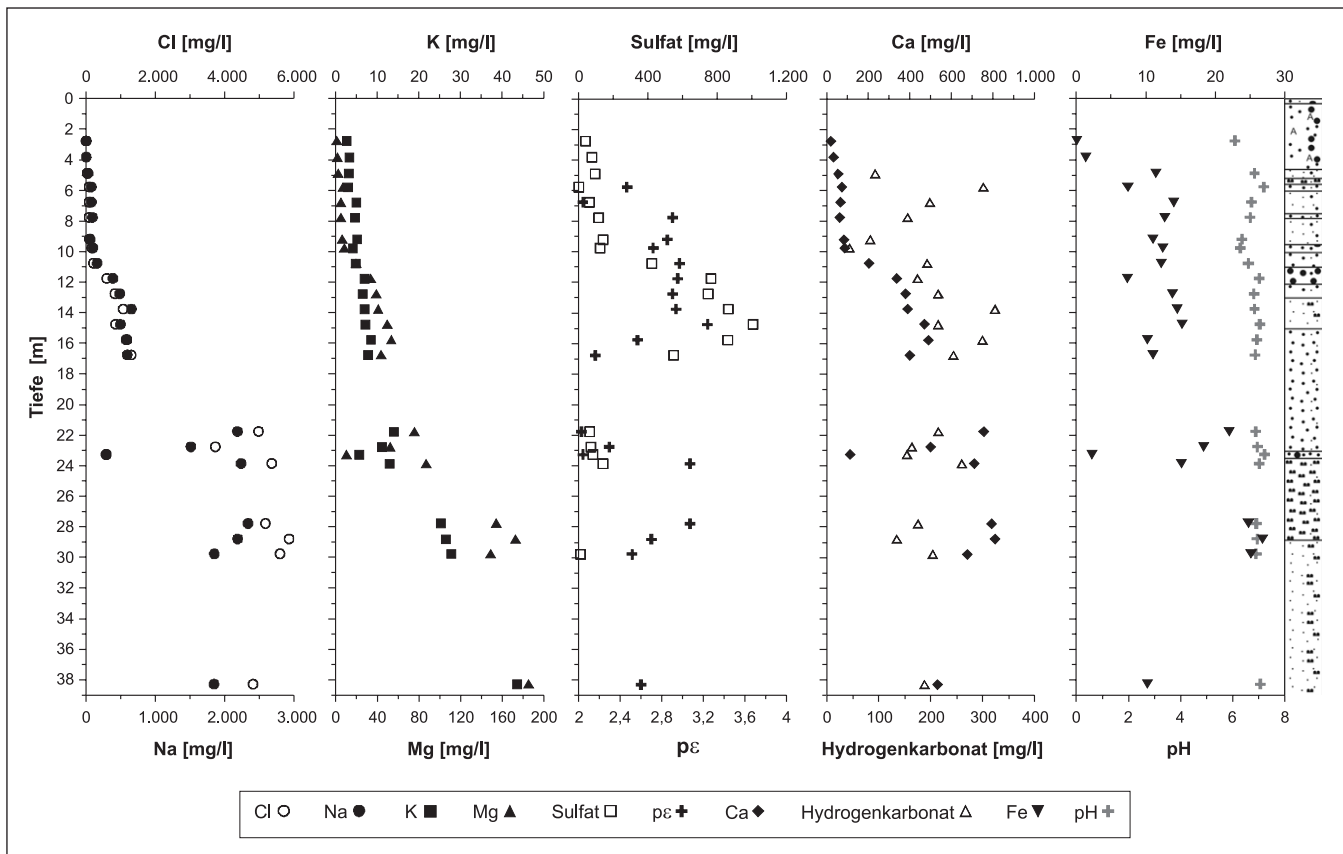


Abb. 3: Konzentrationsprofile verschiedener Kationen (Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen) und Anionen (Chlorid, Sulfat, Hydrogencarbonat) sowie pH- und pE-Werte der Grundwässer des Bohrkerns. Mit zunehmender Tiefe steigt der Lösungsinhalt des Grundwassers an. Bei der Tiefe 23,3 m fallen sehr geringe Konzentrationen auf. Diese Werte stellen wahrscheinlich ein Artefakt dar. Der hier beprobte obere Bereich des Kernmeters bestand aus einem sehr gut durchlässigen Grobsand, sodass das Grundwasser beim Kern durch Wasser aus dem Bohrloch verdünnt wurde. Rechts ist das Bohrerprofil dargestellt.

Siliziumkonzentrationen verursachen, gilt somit nur für Temperaturen über dem Gefrierpunkt. Der oben geschilderte Zusammenhang zwischen Konzentration und Temperatur ist jedoch nicht in den Ergebnissen der Säulen S2 und S3 zu erkennen. Bei der Betrachtung des pH-Werts (Abb. 4) wird deutlich, dass der pH-Wert der Säulen S2 und S3 teilweise stark (bis pH = 3) in den sauren Bereich abgesunken ist. Die anderen Säulen zeigen einen pH-Wert im neutralen Bereich, entsprechend den *In-situ*-Bedingungen. Die pH-Wert-Absenkung dieser beiden Säulen muss auf eine Pyritoxidation zurückgeführt werden, da bei den Säulenwässern von S2 und S3 die Sulfatkonzentration im Vergleich zu der Konzentration im primären Grundwasser stark angestiegen ist. Die Kontakt-Reaktions-Versuche S2 und S3 können somit nicht für Aussagen bezüglich möglicher Fällungen aufgrund von Temperaturände-

rungen im Untergrund herangezogen werden. Um mit diesen Sedimentmaterialien aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, müssten die Sedimente von der Probennahme an unter vollständig anoxischen Bedingungen gehalten werden, was in der Durchführung hier nicht möglich war. Eine Pyritoxidation fand vermutlich auch in den Sedimenten der Säulen S6, S7 und S8 statt. In den Wässern dieser Säulen wurden im Vergleich zum In-situ-Grundwasser teilweise deutliche Anstiege in der Sulfatkonzentration gemessen, und in den Sedimenten der Tiefen 23,6 m–24,0 m (S6) und 27,7 m–28,0 m (S7) ist Pyrit wahrscheinlich vorhanden. Die pH-Werte der Säulenwässer S6, S7 und S8 blieben jedoch trotzdem im neutralen Bereich. Offensichtlich haben in den Sedimenten vorhandene Carbonate als Puffer gewirkt, denn nach der XRD enthalten die Sedimente der Tiefen 23,6 m–24,0 m (S6) bzw. 38,1 m–38,5 m (S8) Siderit bzw. Dolomit.

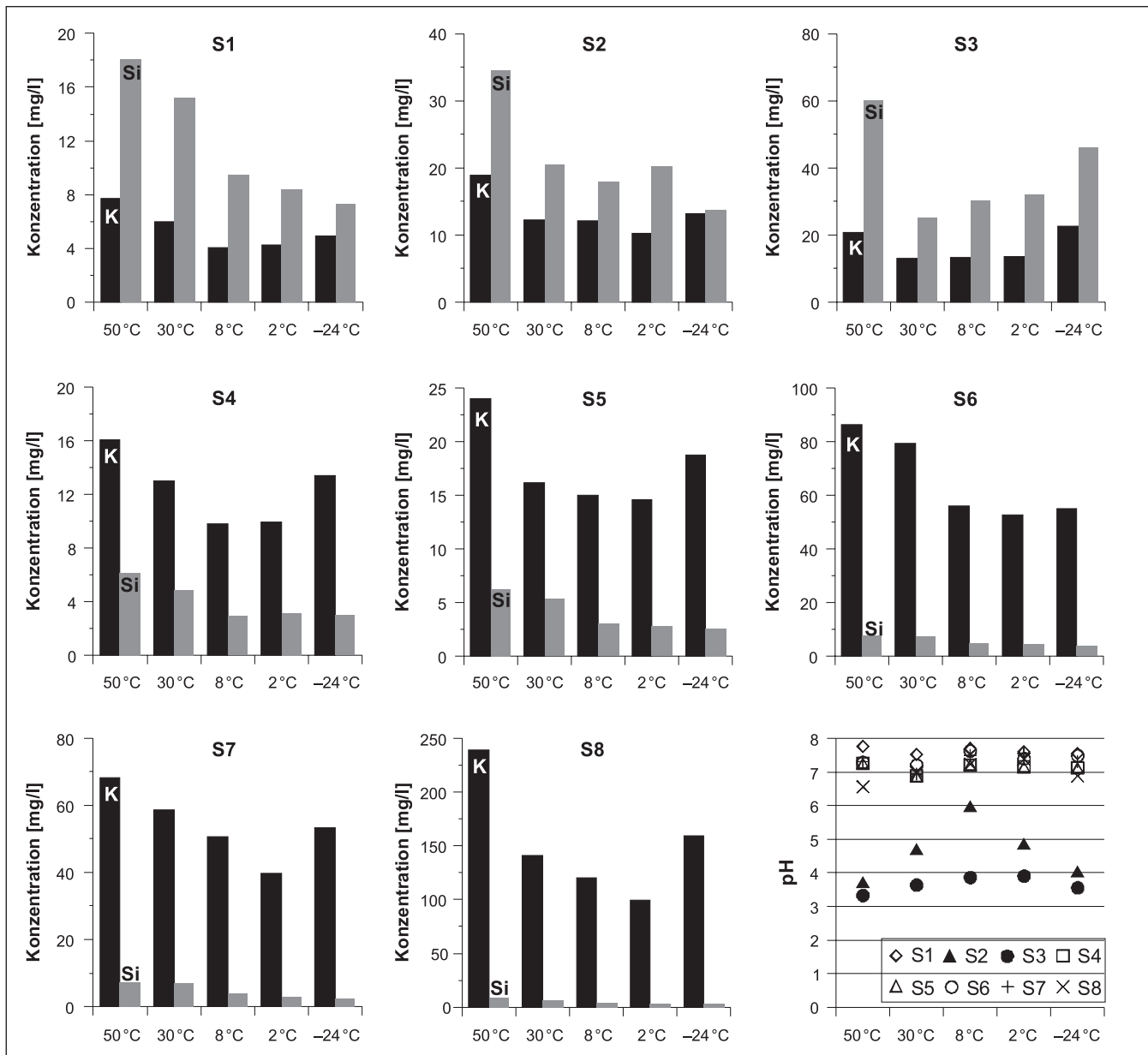


Abb. 4: Kalium- und Siliziumkonzentrationen der Säulenwässer nach den jeweiligen Temperatureinstellungen 50 °C, 30 °C, 8 °C, 2 °C und -24 °C. Die Ergebnisse bei der Temperatur von -24 °C müssen gesondert betrachtet werden. Die Grafik unten rechts zeigt den pH-Wert der Säulenwässer nach den jeweiligen Temperatureinstellungen.

Modellierung mit PHREEQC

Die Modellierungsergebnisse zeigen, dass die temperaturbedingten Veränderungen des chemischen Gleichgewichts Mineralfällungen und -lösungen bis hin zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes verursachen. Die Ergebnisse machen deutlich, dass für die Veränderung der Siliziumkonzentration in erster Linie amorphe Kieselsäure (im PHREEQC-Datensatz vertreten durch „Chalcedony“) verantwortlich ist. Auch in den Proben vorhandene Feldspäte und das Tonmineral Illit beeinflussen die Siliziumkonzentration. Die Kaliumkonzentration wird durch die Gleichgewichtsphasen Illit und bei höheren

Sulfat-Konzentrationen z. T. Alunit (bei S5 und S6) sowie durch Kalifeldspat beeinflusst. Das genaue Verhalten der Minerale variiert in den verschiedenen Tiefen. Es ist abhängig vom initialen Gleichgewichtszustand (vgl. Tab. 2), der sich bei den unterschiedlichen Sediment- und Grundwasserzusammensetzungen eingestellt hat.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Modellierung. Darin wird deutlich, dass sowohl amorphe Kieselsäure als auch Illit vermehrt bei niedrigen Temperaturen ausfallen. Teilweise kommt es bei diesen beiden Festphasen bei höheren Temperaturen auch zu einer Lösung. Die Lösung der Feldspäte ist nach den

Tiefe	T [°C]	Mineralphase [mol · l ⁻¹]						
		Albit	Alunit	Baryt	Calcit	Chalcedon	Illit	K-feldspat
4,9 m (S1)	50	-	-	-	1,12E-04	-3,69E-05	3,43E-05	-8,51E-05
	30	-	-	-	-	5,71E-06	2,11E-05	-4,97E-05
	8	-1,98E-04	-	-	-	4,08E-04	1,19E-04	-7,48E-05
	2	-2,93E-04	-	-	-	5,93E-04	1,69E-04	-9,43E-05
	-24	-7,14E-04	-	-	-	1,40E-03	3,94E-04	-1,92E-04
6,8 m (S2)	50	-	-	-	4,20E-04	-1,49E-04	4,49E-05	-1,09E-04
	30	-	-	-	2,22E-04	-4,24E-05	2,42E-05	-5,68E-05
	8	-1,24E-04	-	4,59E-08	3,83E-06	2,54E-04	7,14E-05	-3,97E-05
	2	-3,67E-04	-	1,78E-07	-	7,37E-04	2,05E-04	-1,05E-04
	-24	-1,43E-03	-	4,61E-07	-	2,83E-03	7,95E-04	-4,04E-04
9,2 m (S3)	50	-	-	-	1,81E-04	-2,10E-04	4,92E-05	-1,15E-04
	30	-	-	-	6,83E-05	-6,85E-05	2,51E-05	-5,82E-05
	8	-1,91E-04	-	-	-	3,94E-04	1,12E-04	-6,70E-05
	2	-3,79E-04	-	-	-	7,72E-04	2,13E-04	-1,12E-04
	-24	-1,52E-03	-	-	-	3,05E-03	8,52E-04	-4,40E-04
15,8 m (S4)	50	-	-	-	-	4,55E-05	1,04E-04	-2,47E-04
	30	-	-	-	-	4,83E-05	5,20E-05	-1,21E-04
	8	-4,20E-04	-	1,96E-07	-	8,35E-04	2,42E-04	-1,36E-04
	2	-1,16E-03	-	6,70E-07	-	2,29E-03	6,61E-04	-3,57E-04
	-24	-6,44E-03	-	1,66E-07	-	1,27E-03	3,71E-03	-2,09E-04
23,3 m (S5)	50	-	-	-	-	6,37E-05	5,59E-05	-1,71E-04
	30	-	-	-	-	4,09E-05	3,46E-05	-8,81E-05
	8	-1,16E-04	4,51E-06	-	-	2,51E-04	5,96E-05	-3,46E-05
	2	-3,07E-04	1,11E-05	-	-	6,43E-04	1,52E-04	-7,40E-05
	-24	-1,55E-03	6,91E-05	-	-	3,35E-03	7,77E-04	-4,41E-04
23,9 (S6)	50	-	-2,58E-04	-	-	-8,17E-04	5,15E-04	-4,17E-04
	30	-	-1,07E-04	-	-	-3,05E-04	2,24E-04	-1,96E-04
	8	-	1,36E-05	-	-	7,00E-05	-1,78E-05	-
	2	-	4,88E-05	-	-	2,54E-04	-6,36E-05	-
	-24	-	2,06E-04	-	-	1,04E-03	-2,68E-04	-
27,8 m (S7)	50	-	-	-	-	5,52E-04	2,99E-04	-6,94E-04
	30	-	-	-	-	3,37E-04	1,55E-04	-3,58E-04
	8	-4,15E-04	-	-	-	7,79E-04	2,24E-04	-1,00E-04
	2	-1,17E-03	-	-	-	2,12E-03	6,06E-04	-2,25E-04
	-24	-6,49E-03	-	-	-	1,23E-02	3,56E-03	-1,69E-03
38,3 m (S8)	50	-	-	-	-	-3,61E-04	-3,52E-06	-
	30	-	-	-	-	-1,50E-04	6,70E-07	-
	8	-8,79E-05	-	-	-	1,39E-04	3,82E-05	-
	2	-5,62E-04	-	-	-	8,73E-04	2,45E-04	-
	-24	-1,39E-03	-	-	-	2,19E-03	6,04E-04	-

Tab. 3: Ergebnisse der geochemischen Modellierung mit PHREEQC. Aufgeführt sind K- und Si-haltige Minerale sowie Minerale, die bei den Temperaturen deutliche Unterschiede in ihrer Löslichkeit zeigen (Calcit bei S1,S2, S3 und Baryt bei S4). Die Mineralmengen sind in mol · l⁻¹ angegeben, dabei bedeuten negative Werte eine Minerallösung und positive Werte eine Ausfällung der Mineralphase.

Ergebnissen nicht so eindeutig auf die Temperatur zu beziehen, denn Kalifeldspat löst sich über den gesamten Temperaturbereich. Eine Ausnahme bildet hier lediglich die Probe aus der Tiefe 23,9 m (S6), wo es nur bei den Temperaturen 30 °C und 50 °C zu einer Lösung von Kalifeldspat kommt. Bei den niedrigeren Temperaturen kann hier auch Illit gelöst werden. Verursacht wird dieses, im Vergleich zu den anderen Tiefen abweichende, Verhalten durch die zusätzliche Mineralphase Alunit, die bei den niedrigen Temperaturen ausfällt und bei den höheren Temperaturen gelöst wird. Es fällt auf, dass bis zu einer Tiefe von einschließlich 15,8 m (S4) die gelösten Mengen von Kalifeldspat sowohl bei 50 °C als auch bei 2 °C höhere Werte zeigen, als bei den anderen Temperaturen. Unterhalb von 15,8 m wird

eindeutig bei der höchsten Temperatur von 50 °C die größte Menge Kalifeldspat gelöst. Im Fall des Albits kommt es bei den Temperaturen 8 °C und 2 °C zu einer Lösung.

Für die Kaliumkonzentration in der Lösung ist somit das Verhältnis zwischen der Menge der sich lösenden kaliumhaltigen Minerale (K-Feldspat, Illit und Alunit (bei 23,9 m)) und der Menge der ausfallenden Mineralphasen Illit und z. T. Alunit (bei 23,3 m und 23,9 m) entscheidend (Abb. 5). Bei den höheren Temperaturen kommt es bei den Mineralen Illit und Kalifeldspat zu einer Abgabe von Kalium an die Lösung. Bei den geringeren Temperaturen hingegen zeigt sich der umgekehrte Trend, kaliumhaltige Minerale fallen verstärkt aus, und die Kaliumkonzentration in der Lösung würde dadurch abnehmen.

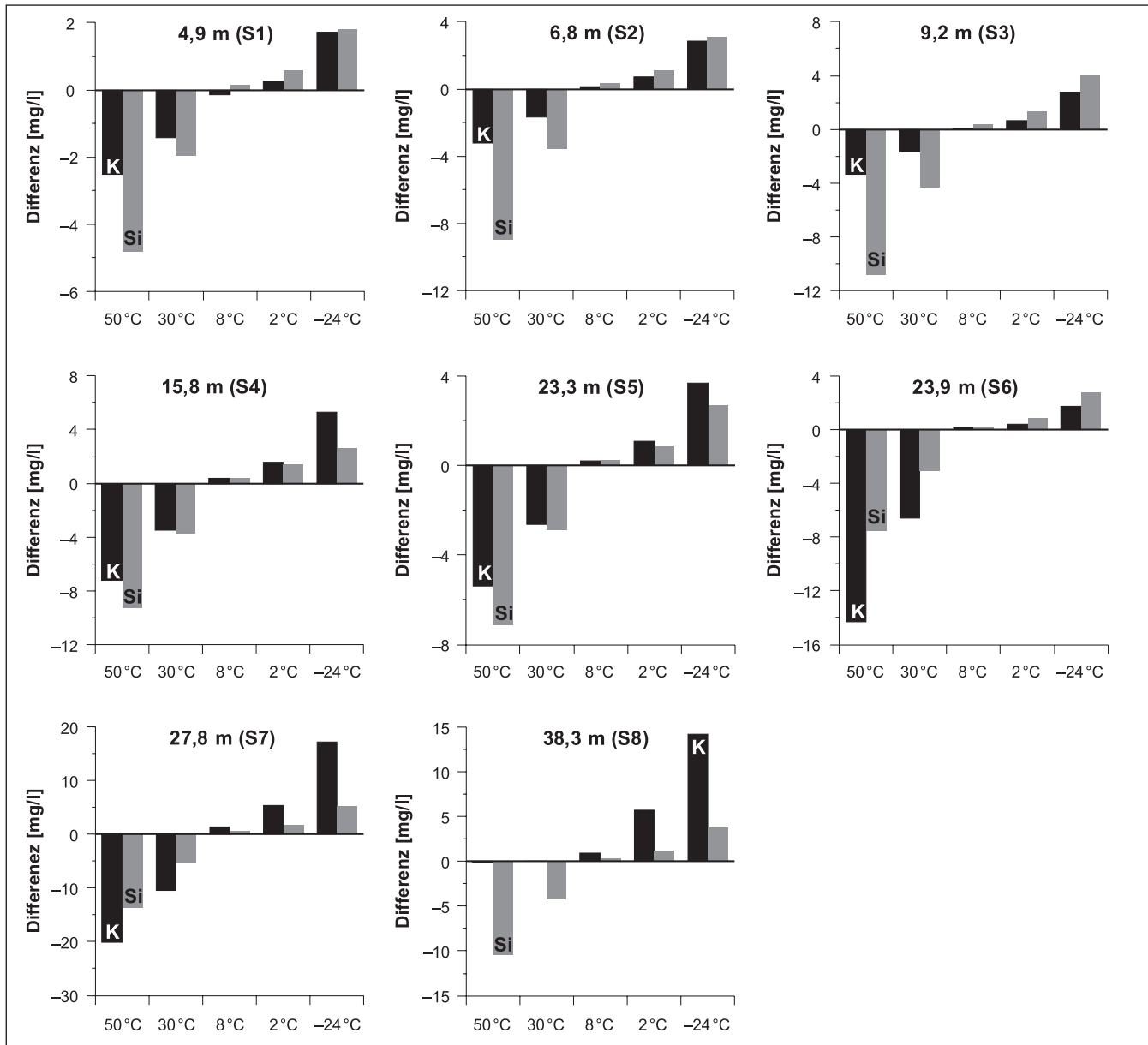


Abb. 5: Berechnungen mit PHREEQC: Dargestellt sind die Differenzen in den Kalium- und Siliziumkonzentrationen des modellierten Grundwassers nach den Ergebnissen der Modellrechnung für jede Säulentiefe und Temperatur. Die Menge der ausfallenden Minerale wurde auf die enthaltenen Anteile Kalium und Silizium umgerechnet. Anschließend wurde zwischen den ausfallenden Mineralen und den sich lösenden Mineralen die Differenz gebildet, bezogen auf den Elementgehalt. Eine Differenz kleiner als 0 bedeutet, dass mehr Kalium bzw. Silizium gelöst würde, die Konzentrationen in der Lösung würden zunehmen. Ist die Differenz größer als 0, würde mehr Kalium bzw. Silizium ausgefällt, was einer Konzentrationsabnahme dieser Elemente in der Lösung entspräche.

Für die Betrachtung der Siliziumkonzentration müssen die Verhältnisse der sich lösenden und ausfallenden Silikate berücksichtigt werden (Abb. 5). Hier zeigt sich das gleiche temperaturabhängige Ergebnis wie bei der Kaliumkonzentration, denn umgerechnet auf die Siliziumgehalte der einzelnen Mineralphasen fallen siliziumhaltige Minerale verstärkt bei den niedrigen Temperaturen 8 °C und 2 °C aus, was eine Abnahme der Siliziumkonzentration in der Lösung verursacht.

Weitere Minerale, die nach den Modellierungsergebnissen ausfallen, sind Calcit und Baryt. Calcitfällungen sind unter den hydrochemischen Bedingungen der Tiefen 4,9 m, 6,8 m und 9,2 m bei den höheren Temperaturen 30 °C und 50 °C möglich. Zur Fällung von Baryt kann es in der Tiefe 15,8 m bei Temperaturabsenkung kommen.

Auswirkung der Fällungen auf die Porosität

Für die Betrachtung möglicher Auswirkungen der Mineralfällungen auf eine Veränderung des Porenraums sind die Silikate amorphe Kieselsäure, Illit, Kalifeldspat und Albit sowie Alunit bei den Tiefen 23,3 m (S5) und 23,9 m (S6) relevant. Hinzu kommen bei den Temperaturen 30 °C und 50 °C in den Tiefen 4,9 m, 6,8 m und 9,2 m Calcitfällungen (vgl. Tab. 3). Die Veränderungen des Porenraums wurden mithilfe eines Excel®-Arbeitsblattes abgeschätzt, das die berechneten Mineralfällungen in den Zusammenhang zu den sonstigen Eigenschaften des Grundwasserleiter-Materials stellt.

Bei der Berechnung wurde vereinfacht ein momentanes Erreichen der veränderten Untergrundtemperatur angenommen, und es wurde davon ausgegangen, dass Kalifeldspat in unbegrenzter Menge vorhanden ist. Anstelle von quantitativen Mineralanalysen wurden stellvertretend Daten von Sandermaterial aus dem Segeberger Forst herangezogen. Hier ergaben sich Kalifeldspatgehalte von etwa 5 % (OHSE 1983). In Schluffen können noch deutlich höhere Gehalte auftreten (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1998). Ausgehend von einem Kalifeldspatgehalt

Tab. 4: Veränderungen des Porenraums [%], abgeschätzt nach den Ergebnissen der Modellierung bei den Temperaturen 2 °C, 8 °C, 30 °C und 50 °C. Werte kleiner als 0 bedeuten, dass sich der Porenraum vergrößert, Werte größer als 0 bedeuten eine Verringerung des Porenraums. Bei den oberen drei Tiefen wurde auch die Veränderung des Porenraums ohne eine Berücksichtigung des Calcits ermittelt.

¹ ohne Berücksichtigung von Calcit

	Veränderungen des Porenraums [%]			
	2 °C	8 °C	30 °C	50 °C
4,9 m (S1)	-2,4	-1,7	-3,2	-0,3/-0,6 ¹
6,8 m (S2)	-4,3	-1,5/-1,5 ¹	0,2/-0,5 ¹	0,2/-0,5 ¹
9,2 m (S3)	-2,2	-1,2	-0,2/-0,3 ¹	-0,3/-0,6 ¹
15,8 m (S4)	-12,0	-4,4	-1,0	-2,1
23,3 m (S5)	-5,3	-2,1	-1,4	-2,7
23,9 m (S6)	0,1	0,0	-0,3	-0,7
27,8 m (S7)	-0,9	-0,3	-0,3	-0,5
38,3 m (S8)	-0,4	-0,1	0,0	-0,3

von 5 % steht für die Betriebszeit von 30 Jahren ausreichend Kalifeldspat zur Lösung zur Verfügung.

Mit dieser vereinfachten Abschätzung (Tab. 4) wurde deutlich, dass die Mineralfällungen den Porenraum in der Regel nicht erfassbar verkleinern. Eine Ausnahme bildet die Tiefe 6,8 m (S2, Mittelsand) bei den Temperaturen 30 °C und 50 °C unter Berücksichtigung des ausfallenden Calcits. Bei der Porosität eines Mittelsands von knapp 40 % (MATTHESS & UBELL 1983) können aber auch hier die möglichen Porositätsabnahmen um 0,2 % vernachlässigt werden. Dasselbe gilt für die Tiefe 23,9 m (S6, Schluff), hier würde sich der Porenraum theoretisch um maximal 0,06 % bei 2 °C verkleinern. Bei einem Schluff liegt die Porosität bei ca. 50 % (MATTHESS & UBELL 1983), daher sind diese geringen Ausfällungen vernachlässigbar. Eine auffällig hohe Zunahme von 12 % in der Porosität zeigt sich nur bei der Tiefe 15,8 m (S4) bei einer Temperaturabsenkung auf 2 °C. Hier wurde mit $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ relativ viel Albit gelöst, während die Mengen der ausfallenden Minerale nicht so deutlich angestiegen sind (vgl. Tab. 3). Das wäre eine deutliche Veränderung in der Porosität, die bei Feinsand ca. 40 % beträgt. Da es sich jedoch um eine Vergrößerung des Porenvolumens handelt, ist dieses für die Betreibung geothermischer Anlagen nur von geringer Bedeutung.

Diskussion und Schlussfolgerungen

Die mit PHREEQC berechneten Mineralfällungen und -lösungen hängen entscheidend von den jeweils zur Lösung bzw. Fällung zugelassenen Gleichgewichtsphasen ab. Die Wahl des Illits als bestimmende Phase für die Kaliumkonzentration bei den Säulen S1, S2, S3, S4, S7 und S8 sowie die zusätzliche kaliumhaltige Phase Alunit bei den Säulen S5 und S6 erwies sich als sinnvoll, da dies zu einen Mineralphasen sind, für die entsprechende Reaktionen zu erwarten waren, zum anderen konnten nur so die Ergebnisse der Kontakt-Reaktions-Versuche vollständig nachvollzogen werden. Die Fokussierung auf Illit als bestimmendes Tonmineral wird auch durch die Tatsache gestützt, dass Illit als dominierendes Tonmineral in kalkfreien saalezeitlichen Sanden als charakteristisch nachgewiesen wurde (MATTHESS et al. 1992). Die hier durchgeführten Arbeiten bezogen sich ebenfalls auf überwiegend kalkfreie quartäre Sedimente, in denen zum Teil Illit mit der XRD identifiziert wurde.

Mit der Bestätigung durch die Kontakt-Reaktions-Versuche konnten anhand der Modellierung temperaturabhängige Mineralfällungen bzw. -lösungen bestimmt und entscheidende Mineralphasen identifiziert werden (Abb. 6). Es wurde deutlich, dass die mit abnehmender Temperatur sinkenden Kaliumkonzentrationen in den Wässern der Säulen S1, S2, S3, S4, S7 und S8 auf das verstärkte Ausfallen des Tonminerals Illit zurückgeführt werden können. Bei den Säulen S5 und S6 kommt bei höheren Sulfatkonzentrationen zum Illit das kaliumhaltige Mineral Alunit ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) hinzu. Bei niedrigen Temperaturen fällt es verstärkt aus und spielt somit vermutlich eine entscheidende Rolle für die Veränderungen in den Kaliumkonzentrationen. Durch das vermehrte Ausfallen des Alunits bei abnehmenden Temperaturen wurde der Lösung Kalium entzogen. Die Abnahme der Kaliumkonzentration bewirkte eine Unterschreitung des Löslichkeitsgleichgewichts von Illit, sodass trotz der niedrigen Temperaturen hier eine Lösung von Illit möglich wurde.

Das entgegengesetzte Verhalten bezüglich der Mineralgleichgewichte wurde bei den höheren Temperaturen 30 °C und 50 °C in der Tiefe 23,9 m (S6) beobachtet. Da sich Alunit und Kalifeldspat verstärkt lösten, kam es zu einem Anstieg der Kaliumkonzentration, sodass das Löslichkeitsgleichgewicht von Illit überschritten wurde und Illit ausfiel. Das theoretisch prograde Löslichkeitsverhalten des Illits wurde so durch das Lösungsverhalten des Alunits verändert. Auf diese Weise war der Einfluss der veränderten Kaliumkonzentration auf das Löslichkeitsgleichgewicht des Illits größer als der Einfluss der Temperatur. Die Fällung von Illit als Zwischenprodukt der Feldspatwitterung ist prinzipiell bekannt. Der Prozess wird hier nur durch die Änderung der Temperatur beeinflusst. Neben der Ausfällung von Illit kommt es auch zu einer Ausfällung von amorpher Kieselsäure (hier als „Chalcedony“ im PHREEQC-Datensatz enthalten). Die Lösung von Kalifeldspat, sowie die Fällungen von Illit und Kieselsäure sind abhängig von den Gleichgewichtskonstan-

ten und dem Grad der Sättigung (GALLO et al. 1998, THYNE et al. 2001). Die Fällung amorpher Kieselsäure infolge einer Kalifeldspatlösung konnte in den Tiefen 15,8 m (S4), 23,3 m (S5) und 27,8 m (S7) bei sämtlichen Temperaturen beobachtet werden. Bei den Tiefen 4,9 m (S1), 6,8 m (S2), 9,2 m (S3) und 23,9 m (S6) ist Kieselsäure in Lösung gegangen, trotz der Lösung von Kalifeldspat bei den höheren Temperaturen. Die höhere Temperatur bewirkt hier eine Untersättigung der Lösung in Bezug auf amorphe Kieselsäure.

Im betrachteten System werden bei sich ändernden Temperaturen Gleichgewichte eingestellt zwischen dem Lösungsinhalt des Grundwassers auf der einen Seite und auf der anderen Seite der Lösung und Fällung von Feldspäten, Illit, Alunit, amorpher Kieselsäure und Calcit – wobei manche Minerale gefällt und gelöst, manche nur gefällt, manche nur gelöst werden können. Ein solches recht komplexes System kann nicht ausschließlich über die Betrachtung des Lösungsinhaltes in Laborversu-

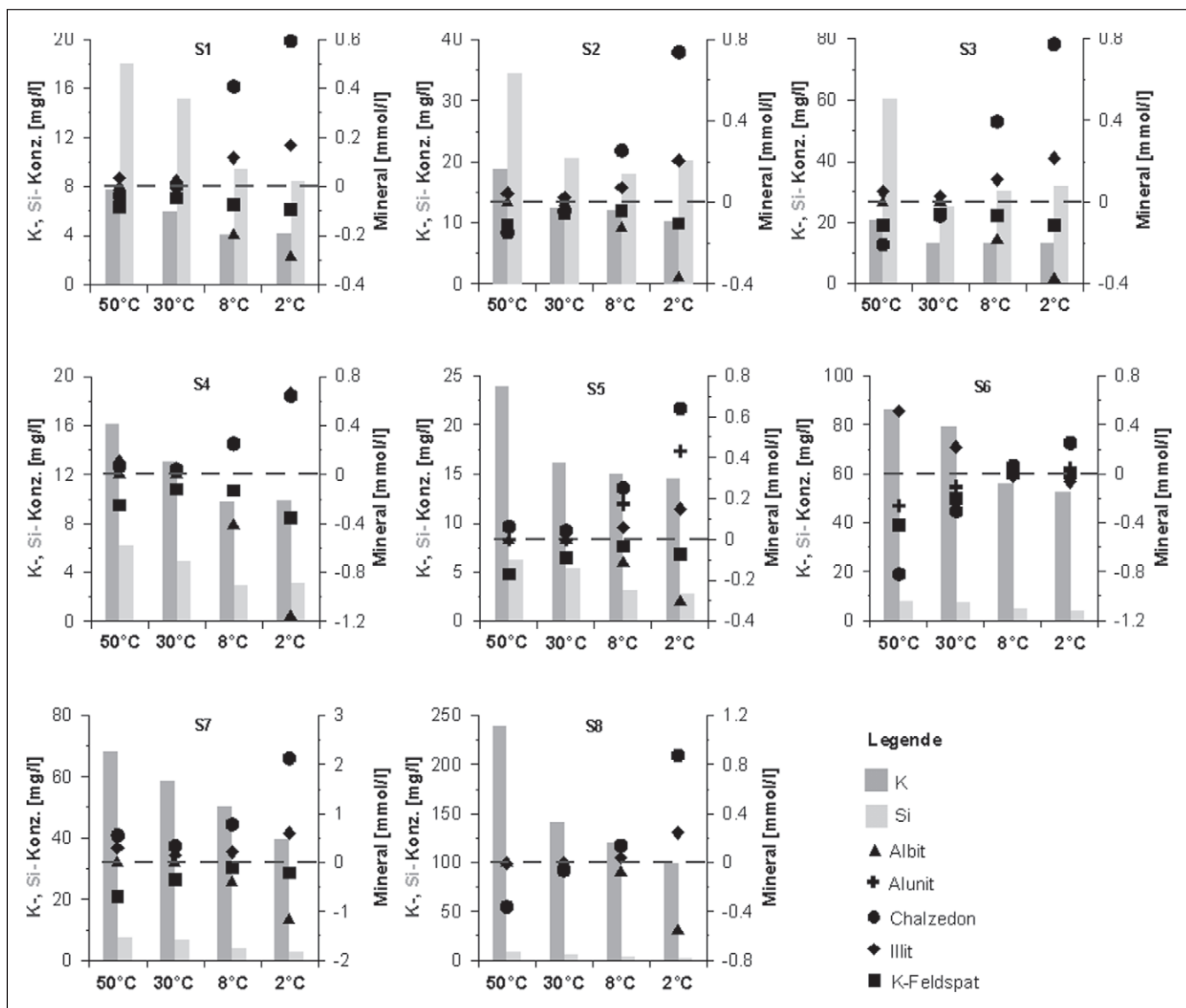


Abb. 6: Mineralmengen nach der geochemischen Modellierung mit PHREEQC bei den Temperaturen 50 °C, 30 °C, 8 °C und 2 °C. Dargestellt sind die Minerale, die einen Einfluss auf die Kalium- bzw. Siliziumkonzentration haben können. Werte kleiner als 0 bedeuten eine Mineralallösung, Werte größer als 0 eine Mineralausfällung. Zum Vergleich sind die Kalium- und Siliziumkonzentrationen der Säulenwässer bei den entsprechenden Temperaturen als Balken dargestellt.

chen oder nur über theoretische Berechnungen sicher erfasst werden. Die Kombination beider Ansätze führte hier jedoch zu einer zuverlässigen Beantwortung der Fragestellung nach dem quantifizierten Einfluss der Temperaturveränderung im Grundwasserleiter auf mögliche Minerallösungen und -fällungen. Die Ergebnisse bei der Temperatur -24 °C müssen differenziert betrachtet werden, denn beim Gefrieren friert zuerst ionenarmes Wasser aus. Die zurückbleibende Lösung wird aufkonzentriert und es kann zu einem Absinken des pH-Werts um etwa 2 Einheiten kommen (MARION & FARREN 1999, MARION 2002). Dann sind die Fällungs- und Lösungsprozesse nicht mehr durch die Temperatur, sondern durch den pH-Wert gesteuert. Die zitierte Studie bezieht sich jedoch auf das Ausfrieren von Meerwasser. Das Ausmaß der pH-Absenkung beim Ausfrieren beim geringer konzentrierten Grundwasser ist nach unserer Kenntnis bisher nicht geklärt. Wenn man also den Untergrund bis unter den Gefrierpunkt abkühlen möchte (was aus manchen Gründen wünschenswert sein kann), dann müsste dieser Fall separat untersucht werden.

Im Vordergrund der Diskussion standen die Silikate, da Silizium und Kalium die einzigen Elemente waren, bei denen nach den Kontakt-Reaktions-Versuchen Temperaturabhängigkeiten festgestellt wurden. An den Modellierungsergebnissen ist zu sehen, dass teilweise auch Calcit (S1, S2, S3) und Baryt (S2, S4) zur Ausfällung kommen können. In der Calciumkonzentration ist jedoch lediglich bei der Säule S1 bei 50 °C eine Abnahme festgestellt worden, bei den Säulen S2 und S3 konnten keine temperaturabhängigen Veränderungen in den Calciumkonzentrationen beobachtet werden. Da in den Ausgangssedimenten auch kein Calcit mit der XRD identifiziert wurde, wird eine Ausfällung von Calcit als unwahrscheinlich angesehen. Die Barytausfällungen können aufgrund ihrer geringen Menge ($10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vernachlässigt werden.

Die hier durchgeführte Arbeit lässt die Schlussfolgerung zu, dass die geothermische Nutzung der quartären Grundwasserleiter (sowohl als „Kältespeicher“ als auch als Wärmespeicher bis Temperaturen von 50 °C) im Nordwesten Deutschlands Mineralfällungen und -lösungen verursachen wird. Dies ist bei allen untersuchten Schichten der Fall. Da das gesamte, in der Bohrung in quantitativ bedeutsamer Konzentration vorkommende Spektrum an Sedimentmaterial und Grundwasserkonzentrationen abgedeckt wurde, können die Ergebnisse der Beispielschichten auf den gesamten quartären Bereich bis zum Tertiär (hier bei 48 m) übertragen werden. Für Schichten des Tertiär sind keine Aussagen möglich, da sich diese Sedimente in ihrer Zusammensetzung von den quartären Sedimenten doch wesentlich unterscheiden. Die Ergebnisse der tiefsten Säule S8 können somit nicht unbedingt auf verschiedene tertiäre Sedimente übertragen werden.

Um eine Aussage über die Auswirkungen der Fällungen auf die hydraulischen Eigenschaften des Grundwasserleiters treffen zu können, wurden die Veränderungen in der Porosität abgeschätzt. Die Berechnungen machten deutlich, dass der Porenraum in einer sinnvollen Betriebszeit durch die Fällungen nicht signifikant verringert wird (Tab. 4). Nach den Ergebnissen der hier durchgeführten Arbeit müssen bei der Planung oberflächennaher geothermischer Anlagen zur Wärmergewinnung im Temperaturbereich zwischen 0 °C und etwa 50 °C Mineralfällungen nicht berücksichtigt werden.

Es ist jedoch zu beachten, dass die Versuchsbedingungen den natürlichen Bedingungen im Grundwasserleiter ohne Bezug auf die Fließgeschwindigkeit angenähert wurden. Der Grundwasserleiter ist ein offenes System, in dem auch Fällungsprodukte z. B. kolloidal transportiert werden können. Eine solche ständige Zufuhr auch von Feststoffen könnte zu einer Porenraumverringeringung durchaus beitragen. Dies konnte in dieser Studie jedoch nicht berücksichtigt werden. Im Normalfall wird diese theoretische Möglichkeit jedoch kaum praktische Bedeutung erlangen.

Danksagung

Zahlreiche Ratschläge und Informationen zur Stratigraphie und dem erbohrten Schichtprofil erhielten wir von Jörg Grützmann (Geologischer Dienst für Bremen). Für die Durchführung der Bohrung bedanken wir uns bei Herrn Klesper und Herrn Jelinsky vom Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung sowie ihrem Helfer, Frank Szymkowiak. Bei den geochemischen Laborarbeiten wurden wir unterstützt durch Silvana Hessler, Karsten Enneking und Susanne Siemer im Fachbereich Geowissenschaften, Fachgebiet Geochemie und Hydrogeologie der Universität Bremen. Britta Meyer-Schlosser und Dr. Christoph Vogt vom Fachgebiet Kristallographie der Universität Bremen verdanken wir die Durchführung der XRD-Messung und ihre Interpretation.

Literatur

- APPELO, C.A.J., POSTMA, D. (1999): Geochemistry, groundwater and pollution.- 536 S.; Rotterdam, Brookfield.
- BENDA, L. (HRSG.) (1995): Das Quartär Deutschlands.- 408 S.; Stuttgart.
- EIJKELKAMP (2005): Soil moisture sampling.- www.eijkelkamp.com
- EUGSTER, W.J. (1998): Langzeitverhalten der Erdwärmesondenanlage in Elgg/ZH. Schlussbericht PSEL-Projekt 102.- 38 S.; Zürich.
- FOURNIER, R.O., POTTER, R.W. (1982): A revised and expanded silica (quartz) geothermometer.- Geothermal Resources Council Bulletin, 11 (10): 3-9.
- FRISCH, U., KOCKEL, F. (2004): Der Bremer-Knoten im Strukturnetz Nordwest-Deutschlands. Stratigraphie, Paläogeographie, Strukturgeologie. Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Univ. Bremen, Nr. 223.- 379 S.; Bremen.
- GALLO, Y.L., BILDSTEIN, O., BROSE, E. (1998): Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. - J. of Hydrol. 209: 366-388.
- HENNINGSSEN, D., KATZUNG, G. (1998): Einführung in die Geologie Deutschlands.- 244 S.; Stuttgart.
- KALTSCHMITT, M., HUENGENS, E., WOLFF, H. (1999): Energie aus Erdwärme – Geologie, Technik und Energiewirtschaft.- 265 S.; Stuttgart.
- KÖHLER, S.J., DUFAUD, F., OELKERS, E.H. (2003): An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 °C.- Geochim. et Cosmochim. Acta 67 (19): 3583-3594.
- KÜHN, M. (1997): Geochemische Folgereaktionen bei der hydrogeothermalen Energiegewinnung. Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Univ. Bremen, Nr. 92.- 129 S.; Bremen.
- LIEBSCH-DÖRSCHNER, T. (2004): Oberflächennahe Geothermieanlagen – was ist zu tun?- In: LANDESAMT FÜR NATUR UND UMWELT DES LANDES SCHLESWIG-HOLSTEIN (Hrsg.) Geothermie in Schleswig-Holstein – Ein Baustein für den Klimaschutz: 61-66.

- MARION, G.M., FARREN, R.E. (1999): Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Møller-Weare model.- *Geochim. et Cosmochim. Acta* **63** (9): 1305–1318.
- MARION, G.M. (2002): A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (< 200 to 298 K).- *Geochim. et Cosmochim. Acta* **66** (14): 2499–2516.
- MATTHESS, G., UBELL, K. (1983): *Lehrbuch der Hydrogeologie Band 1 – Allgemeine Hydrologie, Grundwasserhaushalt.* - 438 S.; Berlin, Stuttgart.
- MATTHESS, G., PETERSEN, A., SCHENK, D., DAHMKE, A. (1992): Field studies on the kinetics of silicate minerals/water interaction. In: MATTHESS, G., FRIMMEL, F.H., HIRSCH, P., SCHULZ, H.D., USDOWSKI, E. (Hrsg.) *Progress in hydrogeochemistry*: 298–307.
- MATTHESS, G. (1994): *Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2 – Die Beschaffenheit des Grundwassers.* - 499 S.; Berlin, Stuttgart.
- OHSE, W. (1983): Lösungs- und Fällungserscheinungen im System oberflächennahes unterirdisches Wasser/Gesteinsbildende Minerale – Eine Untersuchung auf Grundlage der chemischen Gleichgewichtsthermodynamik. *Diss. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Kiel.* - 249 S.; Kiel.
- PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations.- 312 S.; Denver Colorado.
- RIMSTIDT, J.D. (1997): Quartz solubility at low temperatures.- *Geochim. et Cosmochim. Acta* **61** (13): 3553–3558.
- SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P. (1998): *Lehrbuch der Bodenkunde.* - 494 S.; Stuttgart.
- StMLU – BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR LANDESENTWICKLUNG UND UMWELTFRAGEN (HRSG.) (2003): *Oberflächennahe Geothermie – Heizen und Kühlen mit Energie aus dem Untergrund – Ein Überblick für Bauherren, Planer und Fachhandwerker in Bayern.* - 16 S.; München.
- THYNE, G., BOUDREAU, B.P., RAMM, M., MIDTBØ, R.E. (2001): Simulation of potassium feldspar dissolution and illitization in the Statfjord Formation, North Sea.- *AAPG Bulletin* **85** (4): 621–635.
- VDI – VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (1998): *VDI 4640 Blatt 2-Entwurf, Thermische Nutzung des Untergrundes – Erdgekoppelte Wärmepumpenanlagen.* - 23 S.; Berlin.
- VDI – VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (2000): *VDI 4640 Blatt 1, Thermische Nutzung des Untergrundes – Grundlagen, Genehmigungen, Umweltaspekte.* - 32 S.; Berlin.
- VDI – VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE (2001): *VDI 4640 Blatt 3, Thermische Nutzung des Untergrundes – Unterirdische thermische Energiespeicher.* - 42 S.; Berlin.

