

# Experimentelle Untersuchungen zur Barytübersättigung einer Thermalsole

Michael Kühn, Georg Frosch, Martin Kölling, Torsten Kellner,  
Egon Althaus, Horst D. Schulz

## Kurzfassung

Wie geochemisch-thermodynamische Modellierungen gezeigt haben, können während des Betriebs einer geothermischen Heizanlage durch Druck- und Temperaturveränderungen Baryt, Anhydrit/Gips oder Cölestin ausfallen. Das Fällungsverhalten der Erdalkalisulfate wurde unter In-situ-Bedingungen (Druck, Temperatur, Salinität 216 g/l) in einem Durchströmungsversuch bestimmt. Es wird eine Durchströmungsanlage vorgestellt, die Drucke bis zu 250 bar und hohe Temperaturen bei der Durchströmung eines Sandsteinkerns zulässt.

Ergänzende Fällungsexperimente bestätigen eine zu erwartende Reaktion zweiter Ordnung bei der Kristallisation von Baryt mit einer mittleren Geschwindigkeitskonstanten von  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Die real lösliche Menge Baryt ( $2,5 \text{ mg/l Ba}$  und  $450 \text{ mg/l SO}_4$ ) ist höher als das thermodynamische Gleichgewicht vorhersagt. Cölestin und Anhydrit oder Gipsausfällungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei der Durchströmung des Sandsteinkerns unter In-situ-Bedingungen findet keine Ausfällung von Baryt, Anhydrit/Gips oder Cölestin statt. Obwohl Kristallisationskeime im Sandstein vorhanden sind, erfolgt keine Fällung aus den metastabilen Lösungen.

## Abstract

On the basis of thermodynamical modelling it was proved that pressure and temperature variations may induce precipitation of barite, anhydrite/gypsum and celestite in geothermal power plants. The precipitation dynamics of earth-alkaline sulfates has been investigated in a column experiment simulating in-situ conditions for pressure, temperature, and salinity (216 g/l). In this paper we describe the experimental setup for simulating pressures up to 250 bar and high temperatures in a sandstone core.

Additional precipitation experiments confirmed the expected second-order reaction for the precipitation of barite at a medium rate of  $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . The experiments show that the solubility of barite ( $2.5 \text{ mg/l Ba}$  and  $450 \text{ mg/l SO}_4$ ) is higher than the model forecast. Precipitation of celestite and anhydrite/gypsum was not observed. During the column experiments with a sandstone core under in-situ conditions no precipitation of barite, anhydrite/gypsum and celestite took place.

## Problemstellung

Die Gewinnung niedrigenergetischer, hydrogeothermaler Energie erfolgt gewöhnlich im Doublettenverfahren. Das heiße Wasser wird mittels einer Produktionsbohrung aus einem geeigneten Aquifer (zumeist Sandstein) gefördert und durch Wärmetauscher abgekühlt, um den sekundären Fernwärme-Wasserkreislauf zu versorgen. Zur Erhaltung des hydraulischen Drucks im Aquifer ist die Reinjektion der Wässer erforderlich. Durch die Verbringung der Wässer wird die Druck- und Temperaturverringerung des Aquifers minimiert und eine optimale Energienutzung ermöglicht (DARWIS et al. 1995). Bei den genutzten Thermalwässern handelt es sich in der Mehrzahl um hochsalinäre Lösungen (um und über 100 g/l), die zusätzlich oft toxische Inhaltsstoffe wie Bor, Arsen oder Schwermetalle enthalten (WERES 1988). Aus diesen Gründen ist eine oberflächennahe Entsorgung der Solewässer nach ihrer Nutzung ausgeschlossen. Erfahrungen aus der Erdölindustrie und der Geothermie belegen, daß die Reinjektion der abgekühlten hochsalinären Lösungen in einen Sandsteinaquifer oft eine Verringerung der Permeabilität des Speichergesteins zur Folge hat (UNGEMACH 1983). Eine Verringerung der hydraulischen Leitfähigkeit bedeutet, daß die Wässer verpreßt werden müssen, damit die Injektionsrate nicht absinkt. Da der Verpreßdruck nicht beliebig erhöht wer-

Dr. M. Kühn,  
Alfred-Wegener-Institut für Meeres- und Polarforschung,  
Columbusstraße, 27568 Bremerhaven,  
E-Mail: mkuehn@awi-bremerhaven.de

Dr. M. Kölling, Prof. Dr. H. D. Schulz,  
Universität Bremen, Fachbereich Geowissenschaften  
(Geochemie und Hydrogeologie),  
Postfach 330440, 28334 Bremen,

Dipl.-Min. G. Frosch, Prof. Dr. Dr. hc. E. Althaus,  
Universität Karlsruhe (TH), Mineralogisches Institut,  
76128 Karlsruhe,

Dipl.-Geol. T. Kellner,  
Geothermie Neubrandenburg GmbH,  
Postfach 1824, 17008 Neubrandenburg

Eingang des Beitrages: 25.03.1997  
Eingang des überarbeiteten Beitrages: 23.05.1997

den kann, verringert sich über längere Sicht die Produktivität des Wärmegegewinnungssystems.

Verschiedene Forschungsarbeiten haben gezeigt, daß die Permeabilitätsreduzierung u.a. auf Partikel zurückgeführt werden kann, die in den Sandstein eingetragene und/oder dort verlagert werden (VERNOUX & OCHI 1994; BOISDET et al. 1989). Es kann sich dabei einerseits um migrierendes Feinstmaterial, bestehend aus Kristallfragmenten wie Tonmineralen (KHILAR & FOGLER 1983), Feldspäten oder Quarzbruchstücken (PRIISHOLM et al. 1987) handeln und andererseits um Fällungsprodukte aus den hochmineralisierten Wässern. Fällungsprodukte sind z. B. amorphes Eisenhydroxid (POTTER et al. 1981), Kieselsäure (BROWN et al. 1995) oder Schwermetallsulfide (AKAKU 1990) in kolloider Form oder auch kristallines Material wie Calcit (SANYAL et al. 1985) oder Baryt (VINCHON et al. 1993).

Modellierungen mit den geochemischen Programmen EQ 3/6 (WOLERY 1993) und PHREEQC (PARKHURST 1995) haben gezeigt, daß unter den gegebenen Bedingungen der Geothermischen Heizzentrale (GHZ) Neustadt-Glewe (Temperaturveränderung, Lösungszusammensetzung, sauerstofffrei) nur die Erdalkalisulfate und dabei speziell Baryt als potentielle Fällungsprodukte in Frage kommen. Die Barytlöslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Nach den thermodynamischen Berechnungen ist das Thermalwasser bei Speichertemperaturen an Baryt gesättigt. Eine Temperaturverringerung durch die Wärmegegewinnung hat damit eine zunehmende Übersättigung des Wassers an diesem Mineral zur Folge. MONNIN & GALINIER (1988) vermuten, daß aufgrund der (Ba, Sr)SO<sub>4</sub>-Mischungsreihe eine exakte Modellierung des Baryts für salinare Lösungen nicht möglich ist. Das Fällungsverhalten von Baryt, Anhydrit, Strontianit, Witherit und Gips wurde von PUTNIS et al. (1995) in porösem Medium untersucht. Es ergab sich, daß die Kristallisation von der Löslichkeit, der Porosität und der Übersättigungsrate (Rate, mit der sich die Übersättigung ändert) abhängig ist. Unter gewissen Umständen kann die Barytübersättigung sehr hohe Werte annehmen, bevor es zur Kristallisation kommt.

Ziel der hier dargestellten Untersuchungen war es, Permeabilitätsveränderungen durch Fällungen im Aquifermaterial der GHZ Neustadt-Glewe zu erkennen, die bei In-situ-Reinjektionsbedingungen mit 230 bar Druck und Temperaturen von 25 bis 70 °C auftreten könnten. Besonderes Augenmerk galt dabei dem Verhalten von Baryt.

## Material und Methoden

Durchgeführt wurde ein Durchströmungsversuch mit Kernmaterial der Produktionsbohrung der GHZ Neustadt-Glewe (100 km östlich von Hamburg). Das Probenmaterial wurde unter In-situ-Druck- und -Temperaturbedingungen mit einem künstlichen Salzwasser durchströmt. Die Sole entsprach in ihrer Zusammensetzung den Hauptbestandteilen (Na-K-Ca-Mg-Sr-Ba-Cl-SO<sub>4</sub>) des Formationswassers (KÜHN et al. akzeptiert). Eisen wurde dem Versuchswasser nicht zugegeben, um permeabilitätsbeeinflussende Prozesse durch Eisenhydroxidfällungen, die in diesem anoxischen Thermalwasser schwer kontrollierbar sind, ausschließen zu können. In einer vorangegangenen Studie (KÜHN et al. eingereicht) wurde die Permeabilitätsentwicklung eines Neustadt-Glewe-Sandsteinkerns vor Ort unter dem Ein-

fluß von Eisenhydroxidfällungen durch atmosphärisch verändertes und unverändertes Originalwasser untersucht.

In dem hier vorgestellten Versuch wurde eine geringe Flußrate von 6 ml/h gewählt, die einem mittleren Fluß von 1 km in zehn Jahren zwischen Produktions- und Reinjektionsbohrung entspricht. Der auf dem künstlichen Thermalwasser lastende hydrostatische Druck betrug 200 bis 240 bar, entsprechend dem natürlichen. Die Druckdifferenz über den Sandsteinkern von 4,8 cm Länge betrug 3,5 bar. Während der Versuche wurde der Sandstein auf 25 und 70 °C temperiert.

Um den Einfluß der Gesteinsmatrix bei den Durchströmungsversuchen zu bestimmen wurde, ergänzend das Fällungsverhalten des Baryts im Experiment mit der isolierten Flüssigkeit untersucht.

### Thermalwasser und Wasseranalytik

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung eines im Labor hergestellten Modell-Thermalwassers dargestellt, die den Hauptbestandteilen Na-K-Ca-Mg-Sr-Ba-Cl-SO<sub>4</sub> und deren Konzentrationen in der Sole im Nutzhorizont der GHZ Neustadt-Glewe entspricht. Der Salzgehalt des Wassers beträgt 216 g/l. Die natürliche Sole hat einen pH-Wert von 5,15, der im Versuchswasser durch die Zugabe von 0,1 m Salzsäure eingestellt wurde. Zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs wurden die Versuchswässer vor der pH-Wert Einstellung 15 Minuten mit Argon durchgespült und anschließend unter Vakuum entgast. Die Bariumkonzentration wurde durch Zugabe definierter Mengen einer Bariumlösung (10 g/l Ba, aus BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) variiert. Der Bariumgehalt im natürlichen Wasser von Neustadt-Glewe beträgt 5,3 mg/l.

Die Bestimmung der Ba-, Ca-, Sr- und SO<sub>4</sub>-Gehalte wurde mit der ICP-AES (PERKIN-ELMER ICP/6500 XR, Babbington Zerstäuber) durchgeführt. Die Proben wurden für die Messung 1 : 50 verdünnt, um die Gesamtkonzentration an Salzen auf 4 g/l zu verringern.

### Kernmaterial

Bei dem Kernmaterial handelt es sich um einen porösen Feinsandstein von grauer Farbe. Er entstammt der Bohrung Neustadt-Glewe Gt 1/88 aus einer Entnahmehöhe von 2249,10 bis 2249,30 m und damit den Contorta-Schichten (Rätkeuper). Die

Tab. 1: Zusammensetzung des künstlichen Thermalwassers, mit Angabe der verwendeten Salze und deren Einwaage

Element	Gehalt [mg/l]	Salz	Einwaage [g/l]
Natrium	72700	NaCl	183,53
Kalium	828	KCl	1,58
Calcium	8700	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	31,91
Magnesium	1400	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	11,71
Strontium	450	SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	1,37
Barium	5,3	BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,0094
Chlorid	131400	–	–
Sulfat	470	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,69

mineralogische Zusammensetzung wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ermittelt. Es ergaben sich folgende Werte (Angaben in Masse-%): 93 % Quarz, 4 % Feldspat, 2 % Ton (Kaolinit) und 1 % Sonstige.

Die Kornkomponenten bestehen aus überwiegend monokristallinen Körnern von Quarz, Alkalifeldspat unterschiedlichen Alterationsgrades und sehr wenigen Gesteinsbruchstücken. Das Gefüge ist korngestützt, der Matrixgehalt verschwindend gering. Das Gestein wird als Quarzarenit klassifiziert (Abb. 1).

Der Sandstein zeigt bei einem mittleren Korndurchmesser von 0,22 mm eine gute bis sehr gute Kornsortierung (Ungleichförmigkeitsgrad  $d_{60}/d_{10} < 1,5$ ). Die Kornkomponenten zeigen keine Vorzugsorientierung. Sie sind abgerundet bis gerundet und von mäßiger Sphärizität.

Die Quarz- und auch einige Feldspatkörner weisen deutliche Anwachssäume auf. Deren Verwachsung ist wesentlich für die Bindung des Gesteins verantwortlich. Authigene Kaolinitkristalle treten als Porenfüllung und als pseudomorpher Ersatz von Feldspatkörnern auf. Als weitere diagenetische Bildung sind geringe Mengen eines fleckig auftretenden Ca-Fe-Carbonates festgestellt worden (SEM/EDX-Analyse). Die bis zu 0,2 mm großen Kristalle sind auf Kosten anderer Körner gewachsen. Der Carbonatgehalt der Probe wurde über eine  $CO_2$ -Analyse mit 0,7 % bestimmt (CSA, Rosemount).

Die Porosität der Probe wird mit 21 Vol.-% angegeben (Geothermie Neubrandenburg GmbH). Es handelt sich dabei um ein Zusammenspiel von primärer Interpartikelporosität, von sekundärer Porosität durch Auflösung von Kornkomponenten und von einer deutlichen interkristallinen Porosität in Kaolinitaggregaten. Mittels digitaler Bildverarbeitung an mit gefärbtem Epoxiharz imprägnierten Dünnschliffen wurde eine optische Porosität (EHRlich et al. 1984) von 18,7 Vol.-% ermittelt. Diese entspricht ungefähr der effektiven Porosität. Die ebenfalls optisch ermittelte Porenradienverteilung ist in Abbildung 2 dargestellt.

Viele der Körner in dieser Probe zeigen Risse, die über Korngrenzen hinweg verlaufen. Die Brüche werden als Folge der Druckentlastung bei der Gewinnung des Kerns gedeutet.

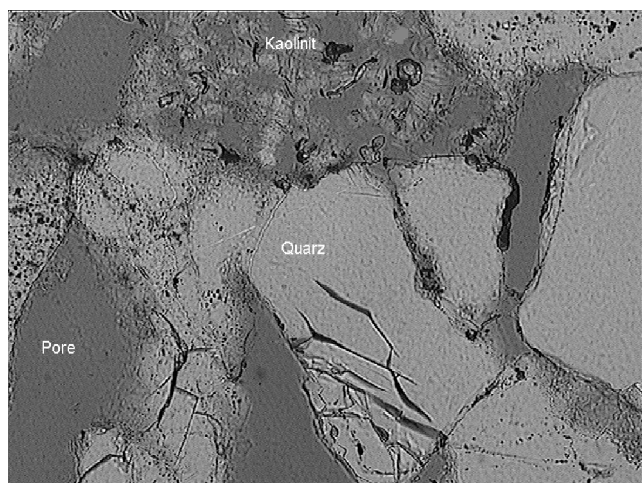


Abb. 1: Dünnschliffaufnahme des Kernmaterials (Hellfeld, lange Bildseite entspricht 0,5 mm). Die Quarzkörner bilden ein poröses Gerüst, in dem Kaolinit u. a. als Porenfüller auftritt. Die Kornkomponenten zeigen Risse, wie sie im Text erwähnt werden.

### Fällungsversuch

Das Fällungsverhalten von Baryt in den künstlichen Lösungen der oben angegebenen Zusammensetzung wurde in einem Fällungs-Versuch ohne Kontakt mit der Gesteinsmatrix untersucht. In jeweils 50 ml sauerstofffreier künstlicher Salzlösung (pH-Wert 5,15) wurden acht verschiedene Bariumkonzentrationen von 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40 mg/l angesetzt. Die Beprobung und Messung der Ba-, Sr-, Ca- und  $SO_4$ -Gehalte erfolgte nach 1, 2, 3, 4, 7 und 9 Wochen. Von der siebten bis zur neunten Woche wurden die Proben mit Konzentrationen  $\geq 15$  mg/l des Fällungsexperiments bei 90 °C im Ofen geschüttelt, um eine zu erwartende Veränderung der Löslichkeit für hohe Temperaturen zu ermitteln. Für jede Bariumkonzentration wurden drei Parallelversuche durchgeführt.

### Durchströmungsanlage

Der Aufbau der Durchströmungsanlage ist schematisch in Abbildung 3 dargestellt. Der Kernhalter in der Versuchsanlage ist aus einem Stück V4A-Stahl gedreht. Der Sandsteinkern wurde vorn und hinten mit Teflonkappen abgedeckt, in die Glasfritten eingelassen waren. Kern und Kappen wurden mit Teflonband umwickelt und in einen Teflonschlauch eingeschrumpft. Die PEEK-Kapillaren wurden durch die Bohrungen der Teflonkappen und Abstandshalter innerhalb der Hochdrucksäule bis auf die Glasfritten geführt. Die Hochdrucksäule wurde während der Durchströmung in einem Ofen auf 25 bzw. 70 °C temperiert. In dieser Kerndurchströmungsanlage wurde ein Stück Bohrkern der Speicherformation mit einer sauerstofffreien und an Baryt übersättigten Lösung (5,3 bzw. 10 mg/l Barium) unter Druck- und Temperaturbedingungen, die denen im Speichergestein des Aquifers entsprechen, durchströmt. Die Lösung wurde mit einem pH-Wert von 5,15 mit einer HPLC Pumpe, die den Druck in der Anlage erzeugte, durch den Sandstein gepumpt. Die hinter der Hochdrucksäule angebrachten Überdruckventile ermöglichten die Regulierung der Druckbedingungen (Abb. 3). Permeabilitätsänderungen im Kern, wie sie durch Ausfällungen entstehen, können während des Versuchs durch die Messung der Druckdifferenz zwischen Einlauf und Auslauf der Säule bestimmt werden. Zusätzlich wurde Bromid als Tracer in momentaner Eingabe durch das Injektionsventil (Abb. 3) eingespritzt, um Veränderungen der Durchlässigkeit anhand des Verlaufs der

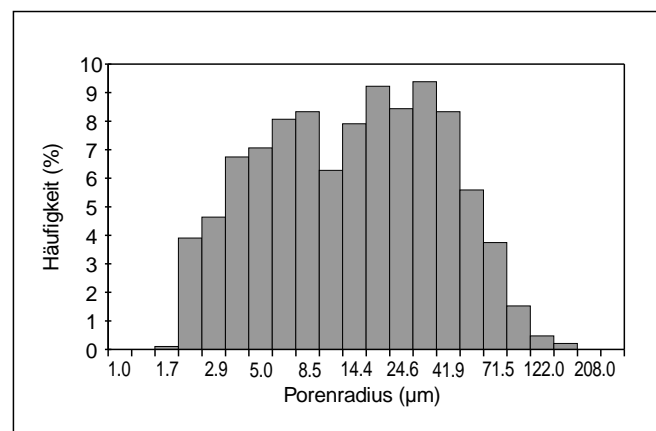


Abb. 2: Porenradienverteilung des Sandsteins aus 1900 Datenpunkten. Eine schwach bimodale Verteilung ist erkennbar mit Maxima bei 8,5 µm und 32,1 µm.

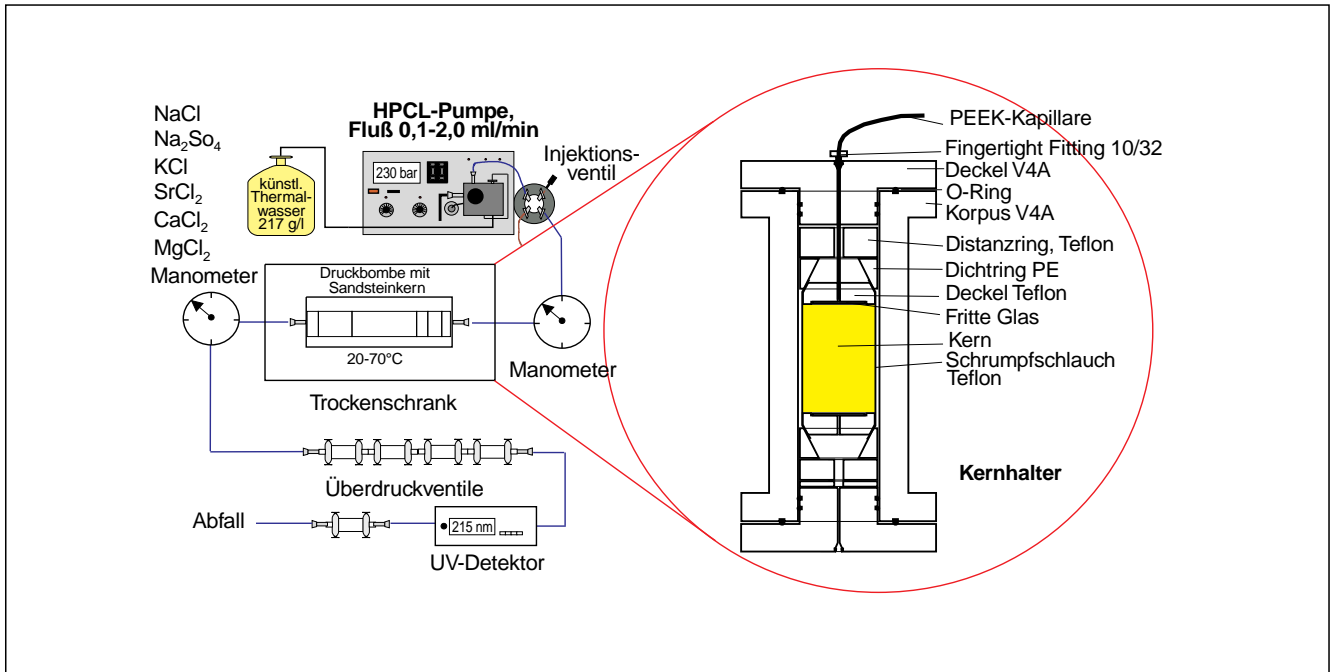


Abb. 3: Kerndurchströmungsanlage für In-situ-Druck- und Temperaturbedingungen. Ein Sandsteinkern des Nutzhorizontes der GHZ Neustadt-Glewe wurde bei verschiedenen Temperaturen sowohl mit 5,3 als auch mit 10 mg/l Ba durchströmt.

Durchgangskurve zu bestimmen. Die Bromiddetektion erfolgte on-line mit einem UV-Spektrometer. Nach einer Einlaufphase der Durchströmungsanlage von etwa 10 Tagen, während der insgesamt fünf Liter künstliches Thermalwasser mit 5,3 mg/l Barium bei 25°C durch den Sandsteinkern geströmt waren, folgten vier Versuchsschritte: Der erste Schritt wurde unter den gleichen Bedingungen wie in der Einlaufphase durchgeführt, während im zweiten die Temperatur des Sandsteins auf 70 °C erhöht wurde, was der Injektionstemperatur einer schlecht ausgelasteten GHZ entspricht. Der dritte Teil der Durchströmung erfolgte mit 10 mg/l Ba bei 70 °C und der abschließende vierte Schritt mit der wieder abgekühlten Probe bei 25 °C. Bei jedem Versuchsschritt wurden 2,5 l Sole durch den Sandstein gepumpt. In der Regel erfolgte zweimal täglich eine Beprobung des Effluats und einmal täglich der Vorratslösung.

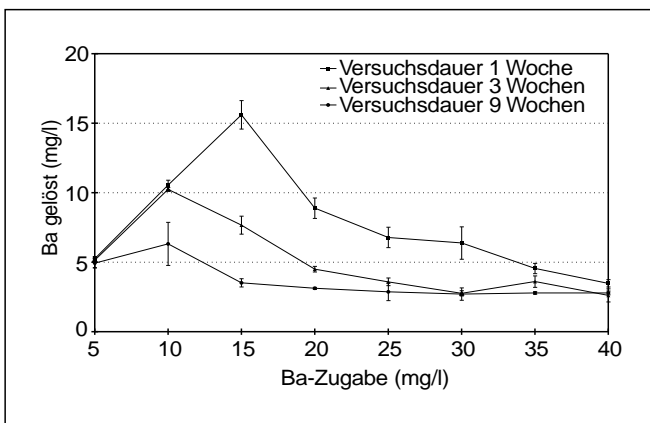


Abb. 4: Ergebnisse des Barytfällungsversuchs mit der isolierten Fluidphase, nach ein, drei und neun Wochen Schüttelzeit. Es stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration von 2,5 mg/l Barium ein.

## Ergebnisse

### Fällungsversuch

Von den durchgeführten Beprobungen des Fällungsversuchs sind in Abbildung 4 die Ergebnisse nach einer Versuchsdauer von einer, drei und neun Wochen (Versuchsende) exemplarisch dargestellt. Es ist erkennbar, daß Bariumkonzentrationen von 5, 10 und 15 mg/l in der ersten Versuchswoche vollständig in Lösung bleiben. Ab der zweiten Woche beginnt in der 15 mg/l-Ba-Probe und nach sieben Wochen auch in der 10 mg/l-Ba-Lösung Baryt auszufallen. Barium ist mit 5 mg/l über die gesamte Versuchszeit in der künstlichen Thermalwassermatrix löslich. Die Proben, in denen Barytausfällungen beobachtet wurden, erreichen eine Endkonzentration von 2,5 mg/l Barium. Damit liegt die Barium-Konzentration unterhalb der an Baryt thermodynamisch übersättigte Ausgangswässer (5,3 mg/l), jedoch oberhalb des rund 1 mg/l löslichen Ba-Gehalts, die eine thermodynamische Berechnung der Barytlösung mit dem Programm EQ 3/6 ergab. Bei einer Temperatur von 25 °C sind 2,5 mg/l Barium in der Salzmatrix von 216 g/l löslich.

Die Erhöhung der Temperatur während der beiden letzten Versuchswochen hatte auf die gelöste Bariummenge wider Erwarten keinen Einfluß, außer daß die Streuung der Proben um den mittleren Wert von 2,5 mg/l gelöstem Barium geringer wurde (Abb. 4).

Die Calcium- und Strontiumkonzentrationen veränderten sich über die Versuchsdauer nicht signifikant, wohingegen eine Verringerung der Sulfatgehalte stattfand. Die Sulfatkonzentrationen reduzierten sich durch die Ausfällung von Baryt in gleichen molaren Mengen wie die des Bariums.

Aus den Fällungsversuchen läßt sich eine Kinetik zweiter Ordnung für die Kristallisation von Baryt ableiten. Die daraus bestimmbaren Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion liegen

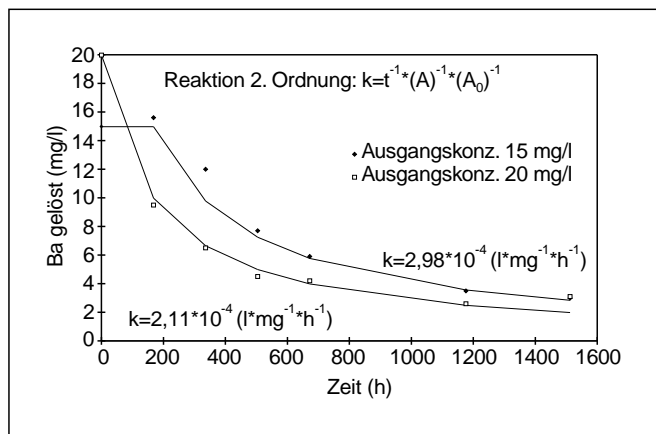


Abb. 5: Die Barytfällung erfolgt mit einer Reaktion zweiter Ordnung. Aus den Fällungsversuchen mit Ausgangskonzentrationen von 15 und 20 mg/l lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bestimmen. Der Fällungsbeginn ist für die Lösung mit 15 mg/l kinetisch gehemmt.

zwischen  $k = 2,98 \cdot 10^{-4}$  und  $k = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  für Ausgangskonzentrationen von 20 mg/l bzw. 15 mg/l Barium (Abb. 5). Die Fällungsreaktion war von der Barium-Ausgangskonzentration der Lösung abhängig und bei 10 sowie 15 mg/l gehemmt. Der Nukleationsprozeß begann erst nach sieben bzw. zwei Wochen Versuchszeit.

Die gefällte Festsubstanz wurde qualitativ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und EDX untersucht. Als einzige Phase konnte Baryt identifiziert werden. Die Elementanalyse zeigte allerdings neben Barium und Schwefel deutliche Strontiumgehalte. Um die Kristallographie und Chemie der Präzipitate quantitativ bestimmen zu können, werden weitere Experimente durchgeführt.

**Durchströmungsexperiment**

Die Auswertung der Elementkonzentrationen in den Lösungen, die während der vier Durchströmungsschritte (Tab. 2) erhalten wurde, zeigt keine signifikante Veränderung der Bestandteile Ba, Sr, Ca oder  $\text{SO}_4$  zwischen Säuleneingang und -ausgang.

Die regelmäßig durchgeführten Tracerversuche mit Bromid (alle zwei Tage) zeigten keine signifikanten Unterschiede, die auf eine Veränderung der Permeabilität zurückgeführt werden könnten. Die Abweichungen zwischen den dreizehn untersuch-

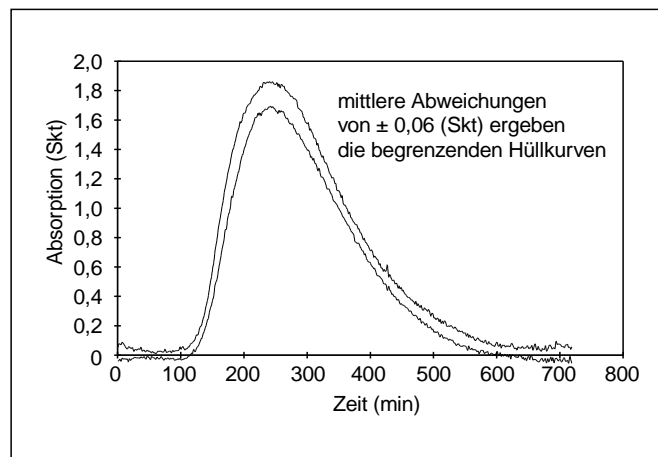


Abb. 6: Die Schwankungsbreite zwischen den dreizehn durchgeführten Tracerversuchen ist in Form der begrenzenden Hüllkurven dargestellt. Es ergeben sich mittlere Abweichungen von  $\pm 0,06$  [Skt] um den Mittelwert. Somit sind keine signifikanten Änderungen der Permeabilität zu beobachten.

ten Tracerkurven sind so gering, daß eine Änderung der Permeabilität ausgeschlossen werden kann (Abb. 6). Diese Beobachtung korrespondiert mit der unveränderten Druckdifferenz vor und hinter dem Sandsteinkern der Anlage über die gesamte Versuchszeit von etwa vier Wochen.

Durch die mineralogische Untersuchung des Kernmaterials anhand polierter, wasserfrei präparierter Dünnschliffe konnte weder licht- noch elektronenoptisch (EDX/BSE) eine Barium- bzw. sonstige Sulfatphase nachgewiesen werden. Die polarisationsoptischen Eigenschaften der erwarteten Sulfate unterscheiden sich von denen der üblichen Mineralphasen im Sandstein, so daß im Experiment entstandene Phasen erkannt werden müßten, wenn sie nicht zu klein sind. Das nach der Durchströmung untersuchte Sandsteinmaterial zeigte keine Unterschiede zur nicht durchströmten Probe. Durch die hohe Ordnungszahl des Bariums wären Bariumansammlungen im BSE-Bild als deutliche Aufhellungen zu erkennen (TUCKER, 1995), was aber nicht beobachtet wurde. Ferner wurde eine Vielzahl von Punktanalysen mittels EDX durchgeführt, die ebenfalls keinen Hinweis auf Barytfällungen erbrachten. Die Schwefelanalyse zeigt, daß durchströmter und nicht durchströmter Kern vergleichbare Schwefelgehalte aufweisen.

Experiment	Ba <sub>Vorrat</sub> [mg/l]	Ba <sub>Effluat</sub> [mg/l]	Ca <sub>Vorrat</sub> [mg/l]	Ca <sub>Effluat</sub> [mg/l]	Sr <sub>Vorrat</sub> [mg/l]	Sr <sub>Effluat</sub> [mg/l]	SO <sub>4Vorrat</sub> [mg/l]	SO <sub>4Effluat</sub> [mg/l]
5 mg/l 25 °C	5,7	5,7	9430	9440	553	555	475	471
s [%]	± 1,7	± 2,1	± 2,1	± 2,1	± 2,4	± 2,3	± 1,8	± 1,8
5 mg/l 70 °C	5,7	5,9	9210	9200	547	543	473	479
s [%]	± 3,3	± 4,2	± 1,8	± 1,2	± 2,1	± 1,7	± 1,4	± 2,4
10 mg/l 70 °C	10,8	10,6	9270	9330	540	545	481	490
s [%]	± 3,5	± 3,5	± 2,0	± 1,4	± 2,8	± 1,7	± 3,3	± 2,4
10 mg/l 25 °C	9,9	9,5	9200	9240	542	549	473	479
s [%]	± 3,9	± 3,9	± 1,1	± 1,4	± 2,3	± 1,6	± 2,0	± 2,1

Tab.2: Vergleich der Gehalte an Ba, Ca, Sr und  $\text{SO}_4$  zwischen Vorratslösung und Effluat

Nach Abschluß der Durchströmungsversuche wurden Auslaugungsversuche durchgeführt. Das grob vorzerkleinerte Kernmaterial wurde für die Dauer von 60 Minuten in bidestilliertem Wasser geschüttelt, anschließend gewaschen und bei 105 °C getrocknet. Die Lösungen wurden auf ihren Bariumgehalt hin untersucht.

Die Analyse der Auslaugungsversuche ergab Bariumgehalte von 1 mg/kg. Unter Berücksichtigung der Porosität entspricht diese Bariummenge den Gehalten, die als Porenlösung in dem durchströmten Kern nach Versuchsende zurückbleiben, ohne daß Ausfällungen stattgefunden haben.

## Diskussion

Die Ergebnisse der Fällungsversuche bestätigen, daß die Barytfällung einer Kinetik zweiter Ordnung folgt (CHRISTY & PUTNIS 1993). Die Nukleation ist abhängig von der Ausgangskonzentration. Je größer die Übersättigung, desto eher beginnt die Fällung. Lösungen mit Bariumkonzentrationen nahe am Gleichgewicht von Baryt mit der Lösung reagieren nur langsam. Hat die Fällung begonnen, läßt sich eine mittlere Reaktions-Geschwindigkeitskonstante von  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  bestimmen. Im Fällungsversuch sind 2,5 mg/l Ba in einer Salzmatrix von 216 g/l (Na-K-Mg-Ca-Sr-Ba-Cl-SO<sub>4</sub>) bei 25 °C löslich. Diese Bariumkonzentration im künstlichen Neustadt-Glewe-Wasser ist höher, als die Literaturdaten erwarten lassen. Eine mögliche Erklärung für die erhöhte Löslichkeit liegt unter Umständen in der Mischungsreihe von (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> begründet (MONNIN & GALINIER 1988).

Die wasseranalytischen und mineralogischen Untersuchungen zeigen, daß während der Durchströmung Ausfällungen von Baryt, Anhydrit oder Cölestin nicht stattgefunden haben. Die Tracerversuche und Druckmessungen bestätigen dieses Ergebnis. Weder bei einer Bariumkonzentration von 5,3 mg/l noch bei 10 mg/l Ba in der Lösung kommt es während der Durchströmung zur Ausfällung, obwohl beide Lösungen bei 25 °C hinsichtlich Baryt metastabil übersättigt sind. Die im Sandsteinkern vorhandenen Kristallisationskeime bewirken keine spontane Ausfällung des Baryts.

Nach PUTNIS et al. (1995) ist die Fällung von Erdalkalisulfaten von der Löslichkeit des Minerals und der Porosität abhängig. Je weniger löslich ein Mineral ist, desto größere Übersättigungen können in Lösung beobachtet werden. Die Ausfällung wird um so unwahrscheinlicher, je weniger Raum der Lösung zur Verfügung steht. Daher kommt es in einer Lösung, die bezüglich eines Minerals übersättigt ist, eher außerhalb einer porösen Matrix zur Kristallisation (Fällungsexperiment!). Aus diesem Grund, und weil darüberhinaus steigender Druck ebenfalls die Löslichkeit erhöht, kommt es in dem Sandstein von Neustadt-Glewe nicht zur Fällung von Baryt. Die vorhandenen Kristallisationskeime spielen keine Rolle.

FERNANDEZ-DIAZ et al. (1996) haben beobachtet, daß Fällungen von Calcit und Aragonit in porösen Medien vor allem in Bereichen zu beobachten sind, wo das molare Verhältnis der Reaktionspartner in der Nähe von eins liegt, weil dort die Keimbildungsenergie ein Minimum erreicht. Die Stoffmengenverhältnisse der Erdalkalisulfate in der hier untersuchten künstlichen Sole liegen bei:  $n_{\text{Ba}}/n_{\text{SO}_4} = 0,011$ ,  $n_{\text{Ca}}/n_{\text{SO}_4} = 44,43$  und  $n_{\text{Sr}}/n_{\text{SO}_4} = 1,04$ . Demnach wäre eine Ausfällung von Cölestin bei vorhandenen Übersättigungen am wahrscheinlichsten.

Übertragen auf die Verhältnisse beim Betrieb der geothermischen Heizanlage Neustadt-Glewe bedeutet dies, daß die bezüglich Baryt metastabilen Wässer sehr lange den Ungleichgewichtszustand halten können. Der Fällungsversuch zeigt, daß bei 20 °C, der geringsten zu erwartenden Temperatur beim Betrieb der GHZ, die Übersättigung der Lösung mehrere Wochen stabil ist. Daraus folgt, daß die Fällung von Baryt zumindest im bohrlochnahen Bereich des Speichers nicht zu erwarten ist. Die Fließgeschwindigkeiten reichen nicht aus, um vergleichbar zum Durchströmungsversuch vor Ort (KÜHN et al. eingereicht) eine Migration von Feinstmaterial auszulösen und so durch Suffusions- und Kolmationsvorgänge Permeabilitätsveränderungen zu verursachen.

## Literatur

- AKAKU, K. (1990): Geochemical study on mineral precipitation from geothermal waters in the Fushime field, Kyushu, Japan. - *Geothermics* 19(5): 455-467.
- BOISDET, A., CAUTRU, J.P., CZERNICHOVSKI-LAURIOL, I., FOUCHER, J.C., FOUILLAC, C., HONNEGGER, J.L., MARTIN, J.C. (1989): Experiments on reinjection of geothermal brines in the deep Triassic sandstones. - *European Geothermal update, Proceedings of the 4th International Seminar on the results of EC Geothermal Energy, Florence, April 27-30, 1989*: 419-428.
- BROWN, K.L., FREESTON, D.H., DIMAS, Z.O., SLATTER, A. (1995): Pressure drop due to silica scaling. - in: HOCHSTEIN, M.P. (Hrsg.): *Proceedings of the 17th New Zealand Geothermal Workshop 1995*: 163-167; Auckland.
- CHRISTY, A.G., PUTNIS, A. (1993): The kinetics of barite dissolution and precipitation in water and sodium brines at 44-85 °C. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(10): 2161-2168.
- DARWIS, R.S., TAMPUBOLON, T., SIMATUPANG, R., ASDASSAH, D. (1995): Study of water reinjection on the Kamojang Geothermal Reservoir Performance, Indonesia; in: HOCHSTEIN, M.P. (Hrsg.): *Proceedings of the 17th New Zealand Geothermal Workshop 1995*: 185-192; Auckland.
- EHRlich, R., KENNEDY, S., CRABTREE, S., CANNON, R. (1984): Petrographic Image Analysis, I. Analysis of Reservoir Pore Complexes. - *Journal of Sed. Petr.* 54(4): 1365-1378.
- FERNANDEZ-DIAZ, L., PUTNIS, A., PRIETO, M., PUTNIS, C.V. (1996): The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. - *Journal of Sedimentary Research* 66(3): 482-491.
- KHILAR, K.C., FOGLER, H.S. (1983): Water sensitivity of sandstones. - *Society of Petroleum Engineers Journal* 23(1/3): 55-64.
- KÜHN, M., NIEWÖHNER, C., ISENBECK-SCHRÖTER, M., SCHULZ, H.D. (akzeptiert): Determination of main and minor constituents in anoxic thermal brines of deep sandstone aquifers in Northern Germany. - *Water Research*.
- KÜHN, M., VERNoux, J.-F., ISENBECK-SCHRÖTER, M., KELLNER, T., SCHULZ H.D. (eingereicht): On-site experimental simulation of brine injection into a clastic reservoir as applied to geothermal exploitation in Germany. - *Applied Geochemistry*.
- MONNIN, C., GALINIER, C. (1988): The solubility of celestite and barite in electrolyte solutions and natural waters at 25 °C: A thermodynamic study. - *Chemical Geology* 71: 283-296.
- PARKHURST, D.L. (1995): PHREEQC, A Computer Program for Speciation, Reaction-Path, Advective Transport, and Inverse Geochemical Calculations. - U.S. Geological Survey: 143 S; Dallas.
- POTTER, J.M., DIBBLE, W.E., NUR, A. (1981): Effects of temperature and solution composition on the permeability of St. Peters sandstone - Role of iron (III). - *Journal of Petroleum Technology* 33(5): 905-907.
- PRIISHOLM, S., NIELSEN, B.L., HASLUND, O. (1987): Fines migration, blocking and clay swelling of potential geothermal sandstone reservoirs, Denmark. - *SPE Formation Evaluation*: 168-178.

- PUTNIS, A., PRIETO, M., FERNANDEZ-DIAZ, L. (1995): Fluid supersaturation and crystallization in porous media. - *Geological Magazine* 132: 1-13.
- SANYAL, S.K., MCNITT, J.R., KLEIN, C.W., GRANADOS, E.E. (1985): An investigation of wellbore scaling at the Miravalles Geothermal Field, Costa Rica; in: RAMEY, H.J., KRUGER, P., MILLER, F.G., HORNE, R.N., BRIGHAM, W.E., GUDMUNDSSON, J.S. (Hrsg.): *Proceedings of the 10th Workshop Geothermal Reservoir Engineering*, Jan 22-24, 1985: 37-44.
- TUCKER, M. (1995): *Techniques in Sedimentology*. - Blackwell Science: 394 S.
- UNGEMACH, P. (1983): Drilling, production, well completion and injection in fine grained sedimentary reservoirs with special reference to reinjection of heat depleted geothermal brines in clastic deposits. - Report of an extended contractors meeting held in Brussels on March 23, 1983.
- VERNOUX, J.F., OCHI J. (1994): Aspects relative to the release and deposition of fines and their influence on the injectivity decrease of a clastic reservoir. - *Geothermics 94 in Europe*, Int. Symp. held in Orléans, France, Feb. 8-9: 291-302.
- VINCHON, C., MATRAY, J.M., ROJAS, J. (1993): Textural and mineralogical changes in argillaceous sandstone, induced by experimental fluid percolation. - *Geofluids'93 International Conference*, Torquay, UK, May 1993: 233-236.
- WERES, O. (1988): Environmental protection and the chemistry of geothermal fluids. - *Geotherm. Sci. & Tech.* 1(3): 253-302.
- WOLERY, T.J. (1993): EQ 3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems. - Lawrence Livermore National Laboratory, California: 247 S.

