

## GEODAT

Entwicklung von  
thermodynamischen  
Daten zur thermo-  
dynamischen Gleich-  
gewichtsmodellierung  
von Prozessen in tiefen,  
geothermalen Schichten

Synthesebericht

Ein Verbundprojekt von:





## **GEODAT**

### **Entwicklung von thermodynamischen Daten zur thermo- dynamischen Gleich- gewichtsmodellierung von Prozessen in tiefen, geothermalen Schichten**

#### **Synthesebericht**

Helge C. Moog (GRS)  
Simona Regenspurg (GFZ)  
Wolfgang Voigt (TU-BAF)

Februar 2015

#### **Anmerkung:**

Das diesem Bericht zugrunde liegende Verbundvorhaben wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) unter den Kennzeichen 0325256A (GRS), 0325256C (GFZ) und 0325256B (TU-BAF) durchgeführt.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, dem Geoforschungszentrum Potsdam (GFZ) und der TU Bergakademie Freiberg (TU-BAF) ausgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Auftragnehmern.

**Deskriptoren:**

Blei, Erdalkalisulfate, Geochemie, Geochemische Modellierung, Geothermie, Groß-Schönebeck, Löslichkeit, Probenahme, Radium, Reaktiver Stofftransport, Thermodynamik, Thermodynamische Datenbasis, Thermodynamische Gleichgewichtsmodellierung

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Motivation für das Verbundvorhaben.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Mineral-Fluid-Wechselwirkungen .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Experimentelle Datenerfassung im <i>in situ</i> Labor Groß Schönebeck .....</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Bestimmung der Löslichkeit von Anhydrit bei erhöhten Temperaturen in hochmineralisierten Lösungen .....</b>	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>Experimente zu Löslichkeitsbestimmungen unter hohen CO<sub>2</sub>- Drucken .....</b>	<b>11</b>
<b>6</b>	<b>Löslichkeitsmodellierung von Halit, Calcit und Anhydrit .....</b>	<b>13</b>
<b>7</b>	<b>Dampfdruckversuche .....</b>	<b>15</b>
<b>8</b>	<b>Erstellung einer thermodynamischen Datenbasis .....</b>	<b>17</b>
<b>9</b>	<b>Modellierung des reaktiven Stofftransports im geothermalen Reservoir Groß-Schönebeck.....</b>	<b>23</b>
<b>10</b>	<b>Schlussfolgerung .....</b>	<b>25</b>
	<b>Literatur.....</b>	<b>29</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>31</b>



## 1 Motivation für das Verbundvorhaben

Bei der Gewinnung geothermaler Energie zur Stromerzeugung kann konzeptionell zwischen drei Kompartimenten unterschieden werden: im geologischen Kompartiment wird ein abgekühltes Fluid in eine poröse oder geklüftete Gesteinsschicht gepresst. Im Bohrloch-Kompartiment wird ein heißes Fluid an die Oberfläche bzw. zurück ins geothermale Reservoir gepumpt. In der oberirdischen Anlage schließlich wird dem geothermalen Fluid in Wärmetauschern Energie entzogen, wodurch sich dieses abkühlt.

Durch Druck- und Temperaturänderungen ändert sich die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts in einem System. Im geothermalen Fluid kann es daher zu Ausfällung- oder Auflösungsreaktionen kommen. Durch die Druckentlastung, die das Fluid auf dem Weg aus der Tiefe an die Oberfläche erfährt, werden zudem Ausgasungen initiiert, die das chemische Milieu in der Lösung ändern und damit sekundär ebenfalls zu Ausfällungen, etwa von Carbonaten, führen können. Umlöseprozesse wirken sich unmittelbar auf den Betrieb einer geothermischen Anlage aus: Rohre oder Wärmetauscher können verstopfen. Die Porosität im Wirtsgestein kann sich ändern, was unmittelbaren Einfluss auf dessen hydraulische Permeabilität und damit auf den energetischen Ertrag der Anlage hat.

Bei der Modellierung eines geothermischen Systems müssen daher neben dem reinen Stofftransport auch der Wärmetransport sowie die sich als Folge sich ändernder Lösungszusammensetzung sowie Druck und Temperatur ändernden chemischen Gleichgewichte betrachtet werden.

Eine spezielle Anforderung für geothermale Systeme im Norddeutschen Becken ergibt sich aus eventuell erhöhten Salzgehalten der Lösungen. Hochsalinare Lösungen mit Molalitäten von mehr als  $0.5 \text{ mol kg}^{-1}$  können nach derzeitigem Stand der Wissenschaft nur mit Gleichungen beschrieben werden, in denen die erweiterte Debye-Hückel-Gleichung um Virial-Terme erweitert wird, die ionenspezifische Wechselwirkungen zwischen zwei oder drei Ionen in Lösungen abbilden. Modelltheoretisch sind diese Rechnungen deswegen sehr anspruchsvoll, da mit dem Druck eine weitere Variable berücksichtigt werden muss, die Einfluss auf die Lösungsgleichgewichte nimmt.

Das Verbundvorhaben GeoDat verfolgte das Ziel, den reaktiven Stofftransport in einem geothermalen Reservoir im norddeutschen Becken zu simulieren. Zu diesem Zweck sollten die Expertisen von drei Partnern genutzt werden:

- Geoforschungszentrum Potsdam, Sektion 4.1 „Reservoir Technologies“ (GFZ)
- Technische Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät für Chemie und Physik, Institut für Anorganische Chemie (TUBAF),
- Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit, Braunschweig, Abteilung Prozessanalyse (GRS).

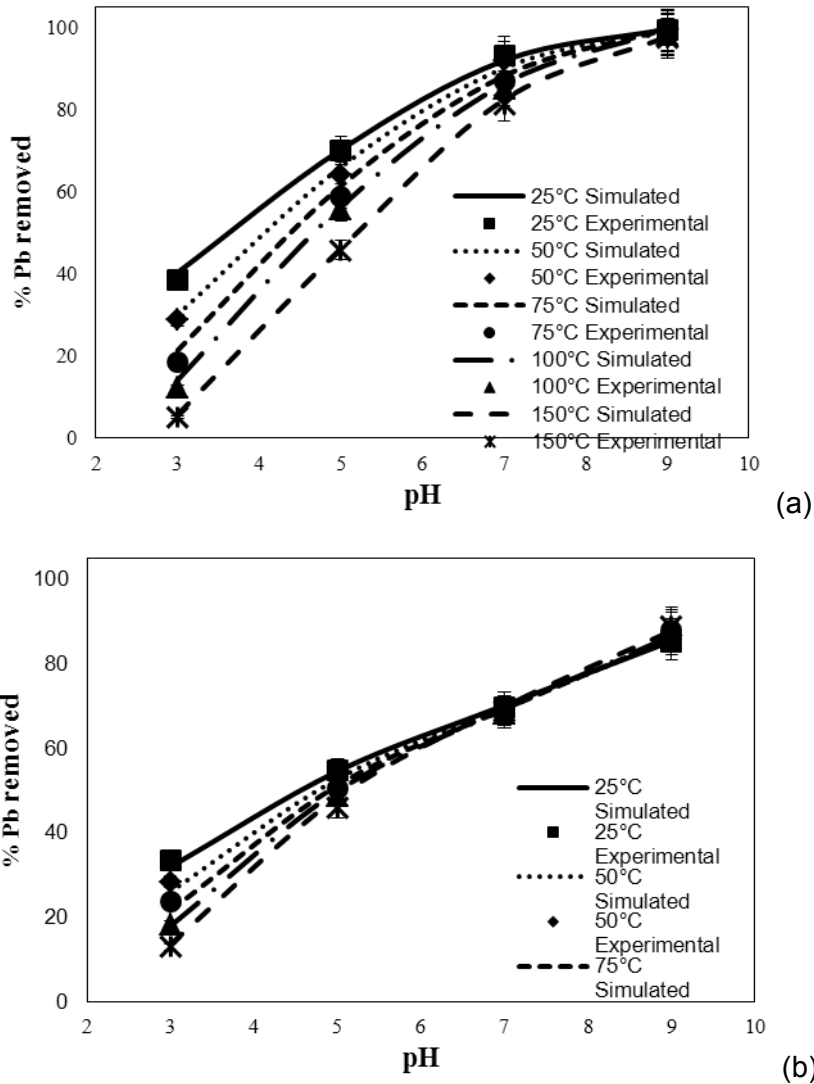
Im engeren Sinne bestand das Ziel in der Entwicklung einer, an den Verhältnissen am Standort Groß-Schönebeck ausgerichteten, thermodynamischen Datenbasis, an der experimentellen Bestimmung fehlender Löslichkeitsdaten, und in der Anwendung in einem neu erstellen, integrierten, mathematischen Reservoirmodell. Ausgangspunkt für die thermodynamische Datenbasis war THEREDA /MOO 2015/.



## 2 Mineral-Fluid-Wechselwirkungen

Ziel der Untersuchungen war es, Prozesse, die an der Fluid-Mineral Grenzfläche unter geothermischen Bedingungen ablaufen, zu charakterisieren. Konkret ging es um die Frage, welche für den Stofftransport relevanten Oberflächenreaktionen bei der Reinjektion von Formationsfluid in eine Injektionsbohrung an der Oberfläche der Reservoirgesteine stattfinden. Die für Stoffbilanzen wichtigste Oberflächenreaktion ist die Adsorption (Bindung an Oberflächen) oder Desorption von Ionen und Molekülen an der Oberflächen von Mineralen. Diese sind für viele Minerale und gelöste Ionen bekannt und wurden in Abhängigkeit von pH Wert und der Ionenstärke in zahlreichen Arbeiten publiziert und durch Gleichgewichtsreaktionen beschrieben. Für geothermische Bedingungen mit ihren hohen Temperaturen und Salinitäten aber fehlten bislang die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten. Dieses Teilprojekt hatte daher zwei Ziele: zum einen (a) sollten beispielhaft für die Bedingungen in Groß Schönebeck (bis 150 °C und 5 M NaCl) die Adsorption von Bleiionen an Hämatit experimentell von pH 3 – 9 erfasst werden. Das Eisenoxid Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wurde ausgewählt, da der sehr oberflächenreaktive Hämatit einen mineralischen Überzug über die Sandkörner der Rotliegendgesteine bildet. Blei ist mit bis zu 1 mM einer der häufigsten Kationen im Fluid und auch an den massiven Ausfällungen, die in der Bohrung beobachtet wurden, beteiligt. In einem zweiten Schritt (b) sollten die ermittelten Gleichgewichtsbeziehungen an das geochemische Modellierungsprogramm PhreeqC gekoppelt werden. Langfristig sollten in dieses Modell auch andere Oberflächenreaktionen nach dem gleichen Schema integriert werden können, so dass das Modell auf alle möglichen geothermischen Systeme übertragbar wäre.

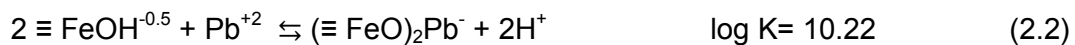
Ziel der Modellierung ist, den Adsorptionsprozess von Blei an Hämatit in einer hochsalinaren Lösung bei hohen Temperaturen abzubilden und mit experimentellen Daten zu verifizieren. Dieser Prozess wurde mit Hilfe des Modells CD-MUSIC (charge distribution multi-site complexation) abgebildet. Blei-Adsorptionsprozesse wurden in Hämatithaltigen NaCl-Lösungen als Funktion des pH-Wertes (pH 3 – 9), der Ionenstärke (0,5 und 5 M) und Temperatur (25 – 150 °C) durchgeführt. Die benötigten Oberflächenkomplexparameter wurden dann durch iteratives Fitting der experimentellen Daten mit simulierten Daten erhalten, indem das geochemische Speziierungsprogramm PhreeqC mit dem nicht-linearen Programm UCODE gekoppelt wurde (Abb. 2.1).



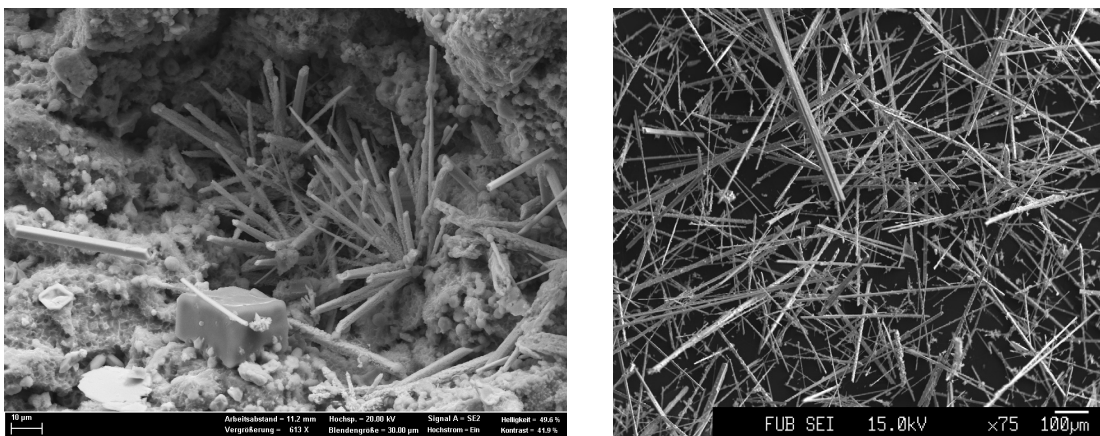
**Abb. 2.1** Blei-Adsorption durch Hämatit in 0,5 M (a) und 5 M NaCl (b) Lösung als Funktion von pH-Wert und Temperatur (25 – 150 °C);  $Pb_{tot} = 1 \text{ mM}$  (Symbole: experimentelle Daten; gestrichelte Linien: Optimierung der experimentellen Daten durch CD-MUSIC fit)

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die experimentellen Daten gut durch die Modellrechnungen darstellen lassen. Die Adsorptionskapazität für Blei nimmt mit zunehmendem pH-Wert zu und mit steigender Ionenstärke und steigender Temperatur ab (Abb. 2.1). Diese Beobachtung kann man mit einer zunehmenden Stabilität von weniger gut adsorbierbaren Blei-Chloro-Komplexen erklären. Es wurde gezeigt, dass ternäre Blei-Chlorid-Oberflächenkomplexe einen guten Fit für alle Adsorptionsdaten darstellen.

Folgende Stabilitätskonstanten wurden für die jeweiligen Komplexe ermittelt:



Modellrechnungen haben ergeben, dass bei höheren Bleikonzentrationen in Lösung und bei erhöhten pH Werten (> 7) es auch zur Übersättigung des Minerals Laurionit kommt. Dieses Mineral wurde auch als das dritthäufigste Mineral (neben Baryt und Kupfer) in den Bohrlochausfällungen identifiziert (Abb. 2.2). Zum Verständnis der Ausfällungsbedingungen und auch, um die Reaktion in das Oberflächenkomplexmodell mit aufnehmen zu können, wurden das Mineral synthetisiert und die entstandenen Produkte charakterisiert. Die Synthese im Labor erfolgte durch die Reaktion einer Na-Ca-Cl (5 M Cl) Lösung (ähnlich dem Thermalwasser von Groß Schönebeck) und einer Bleinitratlösung (1 mM) bei unterschiedlichen pH-Werten (7 – 12) und Temperaturen (25 – 133 °C). Während der Reaktion wurden die pH-Werte gemessen, anschließend (nach 24 h) wurden die Suspensionen gefiltert und der Feststoff quantifiziert und analysiert (Auflichtmikroskopie, XRD, Elektronenmikroskopie).



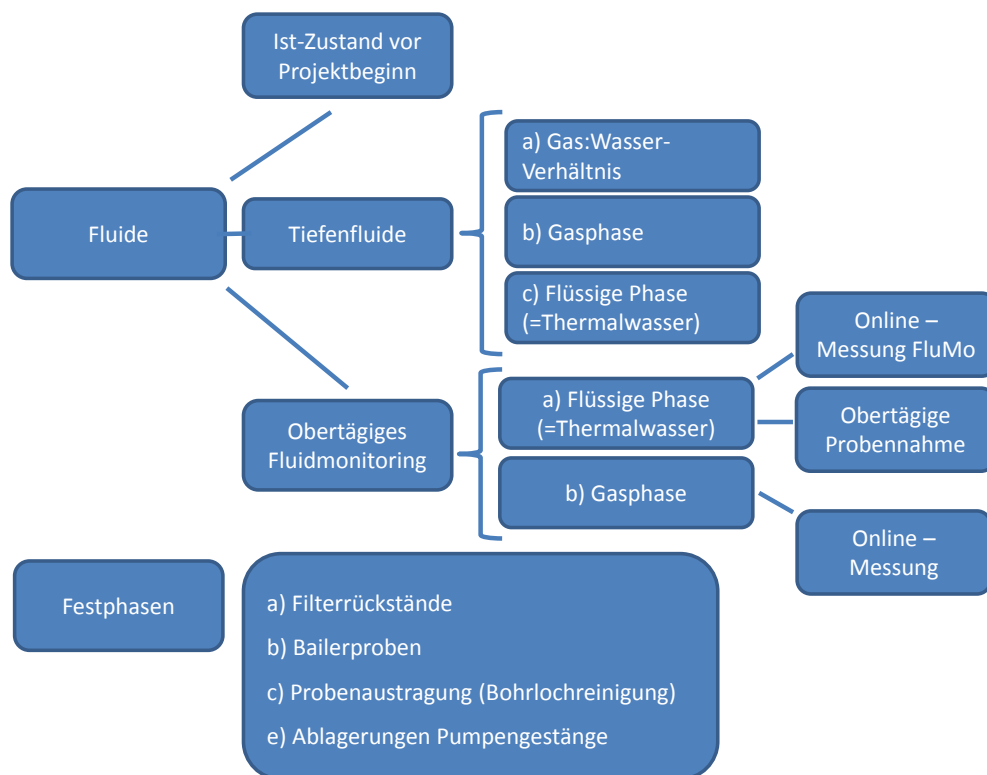
**Abb. 2.2** Links: Laurionit Ausfällungen, beobachtet in Proben aus der Groß Schönebeck Produktionsbohrung; rechts: Laurionit, hergestellt bei 133 °C und pH 10 in 5 M NaCl Lösung mit 1 mM  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Laurionit wurde unter fast allen Versuchsbedingungen bei  $\text{pH} > 6$  hergestellt. Menge und Kristallinität nahmen mit zunehmendem pH-Wert und abnehmender Temperatur zu. Ab einem pH-Wert von 12 und einer Temperatur von 133 °C bildet sich statt Laurionit das Mineral Mendipit ( $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ ).

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Mineral sofort bei Sättigung bildet, und dass unter den Bedingungen, wie sie in Groß Schönebeck herrschen, das häufige Auftreten von Laurionit zu erwarten ist. Laurionit aus dem Bohrloch entspricht in seiner Kristallausbildung am ehesten dem synthetischen Laurionit, der bei einer Temperatur von 133 °C hergestellt wurde. Das deutet darauf hin, dass seine Bildung unter diesen Bedingungen stattfand.

### 3 Experimentelle Datenerfassung im *in situ* Labor Groß Schönebeck

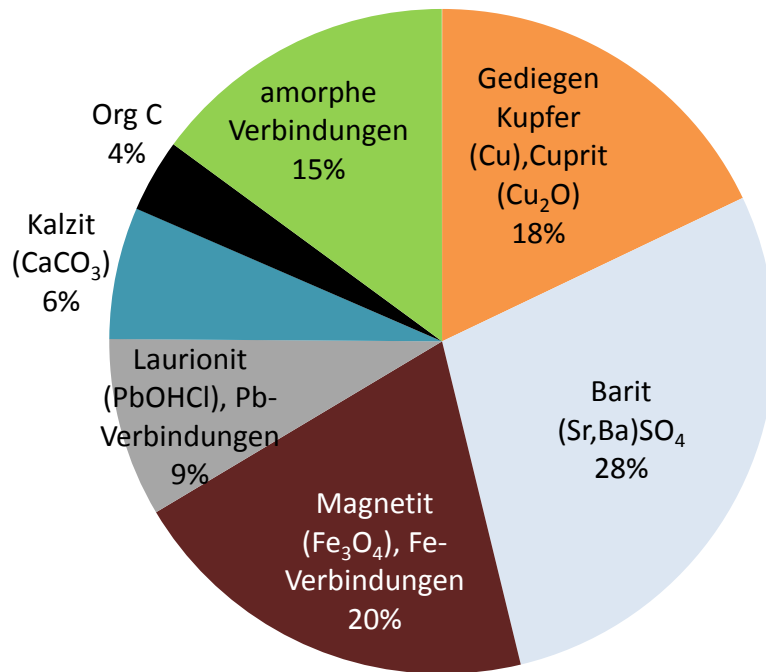
Während der gesamten Projektlaufzeit wurde am Standort Groß Schönebeck in Abhängigkeit der dort jeweils erfolgenden operativen Arbeiten ein umfangreiches Monitoring aller geochemischen Parameter durchgeführt. Das bedeutet, es wurden Proben der gasförmigen, flüssigen- und festen Phase genommen und umfangreiche Analysen zur Zusammensetzung durchgeführt. Teilweise erfolgte das Monitoring auch online und in-situ (für Gas und Fluid-chemophysikalische Parameter /FEL 2013/). Zusätzlich wurden zahlreiche Proben entnommen. Abb. 3.1 gibt einen Überblick über die Probenahmentypen. Der Bericht überschneidet sich hier mit der Dokumentation aus dem Abschlussbericht zum Verbundprojekt „Langzeitkorrosionsuntersuchungen und -Monitoring in salinarem Thermalwasser; Teilprojekt (GFZ): Fluidchemie und Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen (FKZ 0325069A) Es liegen somit umfangreiche und detaillierte Ergebnisse zur Zusammensetzung von Gas, Thermalwasser- und Festphase vor, auf die in diesem Kurzbericht nicht im Detail eingegangen wird.



**Abb. 3.1** Übersicht über die im Rahmen des Projektes erfolgte Probenahme und Analyse

Die relevantesten Ergebnisse aus der Analytik für dieses Projekt ergab die Charakterisierung der Ausfällungsprodukte. Diese bestanden zum Großteil (Abb. 3.2) aus einem

strontiumhaltigen Baryt (Sr,Ba)SO<sub>4</sub>), gefolgt von gediegen Kupfer (Cu), Laurionit (PbOHCl) und anderen Bleiverbindungen, Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Kalzit (CaCO<sub>3</sub>) und amorphen Si-reichen Verbindungen /REG 2015/.



**Abb. 3.2** Zusammensetzung der Festphase (Ausfällungen aus Groß Schönebeck, gemessen in Proben aus obertägigen Filtern und aus dem Bohrloch (Probenahme 2011 – 2013))

Die Vorhersage dieser Ausfällungen, d.h. die Berechnung unter welchen Bedingungen es zur Übersättigung der jeweiligen Phasen kommt. sollte letztlich Ziel einer geochemischen Modellierung sein.

#### 4 Bestimmung der Löslichkeit von Anhydrit bei erhöhten Temperaturen in hochmineralisierten Lösungen

Zur Untersuchung der Löslichkeit von Anhydrit wurden zwei apparative Methoden verfolgt: Versuche mit der am Institut zur Verfügung stehenden Hochtemperaturzentrifuge sowie Versuche an einer selbst konzipierten und aufgebauten Apparatur zur spektroskopischen bzw. optischen Indikation der Löslichkeitsgrenze.

Die Zusammensetzung der Lösungen wurde so gewählt, dass die Gültigkeit der Zdanovskii'schen Regel /ROW 2012/ überprüft werden konnte. So wurde für jeweils vier verschiedene Wasseraktivitäten je drei Lösungen – zwei der reinen Komponenten und je eine Mischlösung gleicher Molalität, d. h.  $\text{NaCl} : \text{MgCl}_2 = 1:1$  – gewählt.

In Abb. 4.1 und Abb. 4.2 sind die Resultate grafisch aufgetragen. Die Daten sind für die unterschiedlichen Mischungen als Funktion der Ionenstärke aufgetragen. Die Kurven stellen die entsprechenden Vorausberechnungen mit der THEREDA-Datenbasis dar. Es ist zu ersehen, dass 2-wertige Elektrolyte (wenn sie kein gemeinsames Ion mit  $\text{CaSO}_4$  haben) eine stärkere Löslichkeitserhöhung als NaCl bewirken. Für die Benutzung des Pitzer-Modells in der geochemischen Modellierung bedeutet dies, dass noch mehr experimentelle Daten benötigt würden, um die Beschreibung genauer zu gestalten.

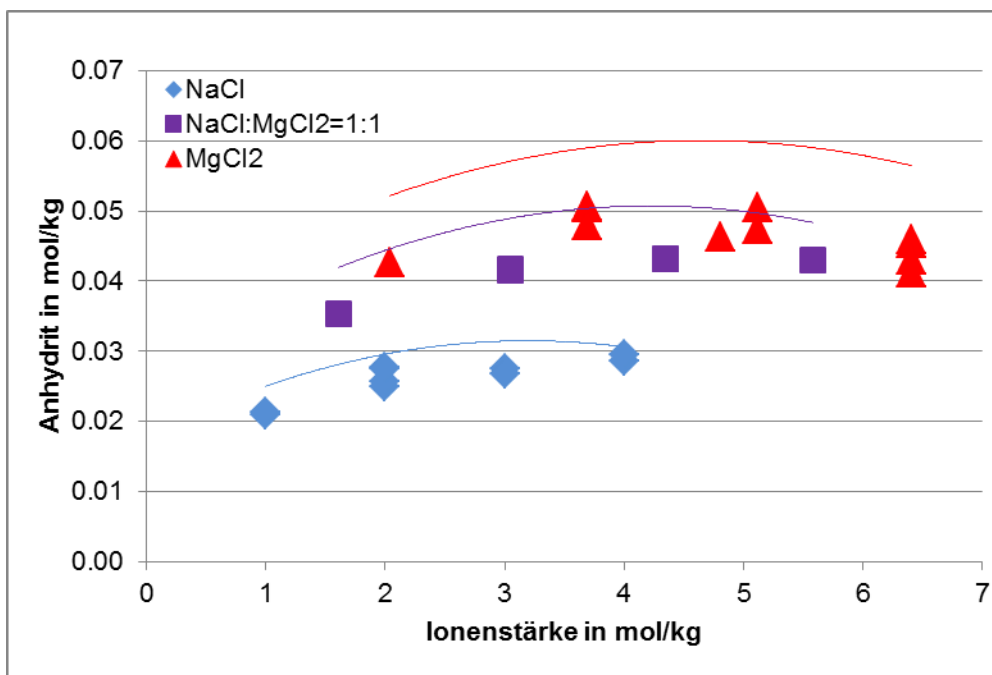
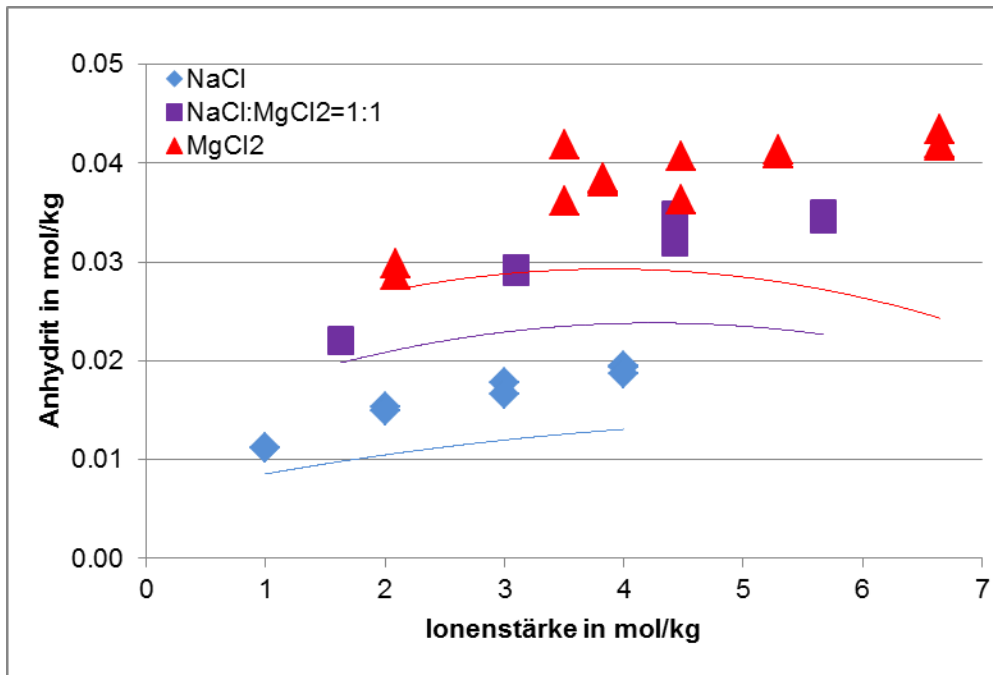


Abb. 4.1 Anhydrit-Löslichkeit in NaCl-MgCl<sub>2</sub>-Lösungen bei 373,15 K



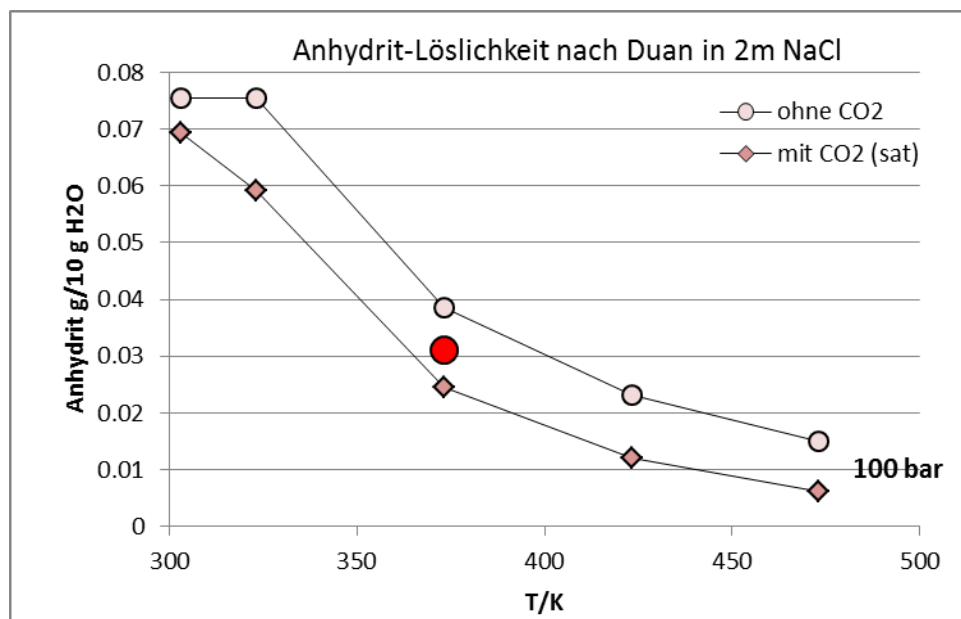
**Abb. 4.2** Anhydrit-Löslichkeit in NaCl-MgCl<sub>2</sub>-Lösungen bei 423,15 K

Daher wurde in diesem Projekt ein neuer Ansatz auf der Basis einer modifizierten Zdanovskii-Regel entwickelt, um mit weniger experimentellen Daten die Modelle zu verbessern.



## 5 Experimente zu Löslichkeitsbestimmungen unter hohen CO<sub>2</sub>-Drucken

Hierzu wurde im Rahmen des Vorhabens ein Autoklav mit Sichtöffnung konstruiert, der es erlaubt, das Auflösen eines Kristalls oder die Abscheidung von fester Phase zu verfolgen, um so die Löslichkeitsgrenzen in vorgegebenen Elektrolytlösungen bei hohen Gasdrucken und erhöhten Temperaturen bestimmen zu können. In der folgenden Abbildung ist exemplarisch die Anhydrit-Löslichkeit im System Anhydrit-NaCl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O als Funktion von Temperatur und Druck dargestellt.



**Abb. 5.1** Anhydrit-Löslichkeit nach Duan in Abhängigkeit von der Temperatur in 2 molaler NaCl-Lösung ohne bzw. mit CO<sub>2</sub> (roter Punkt: eigener Wert)

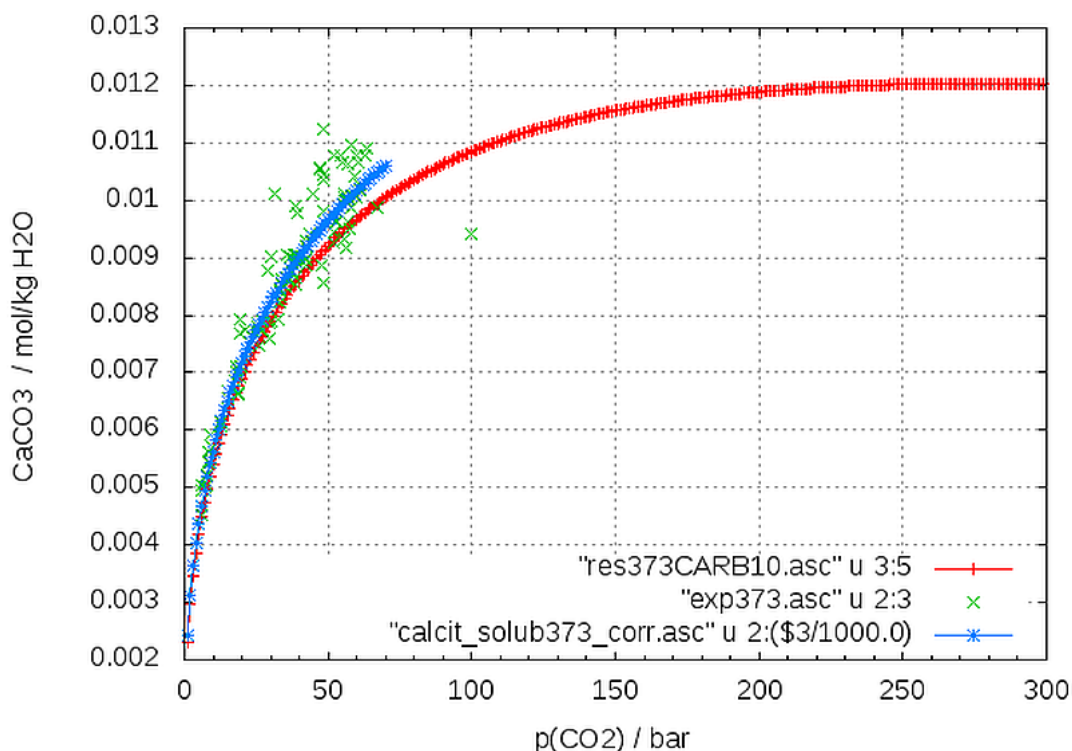


## 6 Löslichkeitsmodellierung von Halit, Calcit und Anhydrit

Die vorhandene Datenbasis wurde so erweitert, dass mit GeoDat die Löslichkeit von Halit (NaCl) bis zu einer Temperatur von 423 K berechnet werden kann.

Mit den verfügbaren Literaturdaten und den in diesem Projekt ermittelten Daten zur Löslichkeit von Anhydrit in NaCl-Lösungen wurde versucht, die vorhandene Datenbasis auf den Temperaturbereich bis 423 K zu erweitern. Alle innerhalb der Kompatibilitäts-grenzen von THEREDA versuchten Parameteränderungen führten für NaCl-Konzentrationen über 1 mol/kg zu keiner befriedigenden Beschreibung der Messdaten. Die bessere Beschreibung mit dem Modell von Greenberg und Möller /GRE 1989/ wurde durch eine größere Anzahl adjustierbarer Parameter erkauft und durch Sprünge in den Temperaturfunktionen.

Die Löslichkeitsänderung von Calcit in Wasser als Funktion des CO<sub>2</sub>-Druckes ist in Abb. 6.1 für 373 K dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen den mit GeoDat berechneten und den experimentellen Werten kann als gut angesehen werden, zumal die experimentellen Werte erheblich streuen. Für die Bedingungen hoher Salzgehalte und hoher CO<sub>2</sub>-Drucke sind für die Modellierung keine geeigneten Daten verfügbar und konnten im Projekt auch nicht gemessen werden.

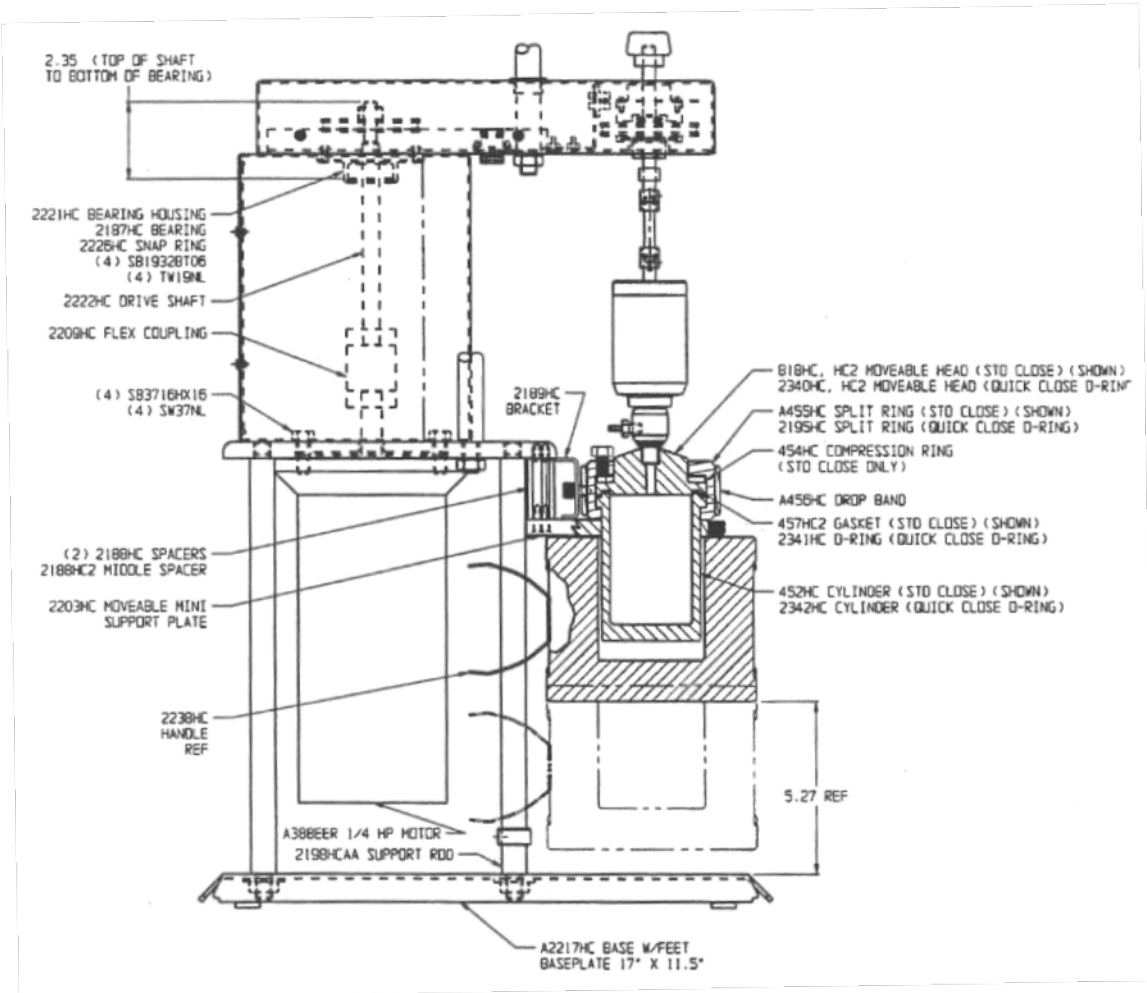


**Abb. 6.1** Vergleich exp. Daten (grün) und GeoDat-Modell (rot) zur Löslichkeit von Calcit als Funktion des Druckes bei 373 K (blau: empirische Korrelation)



## 7 Dampfdruckversuche

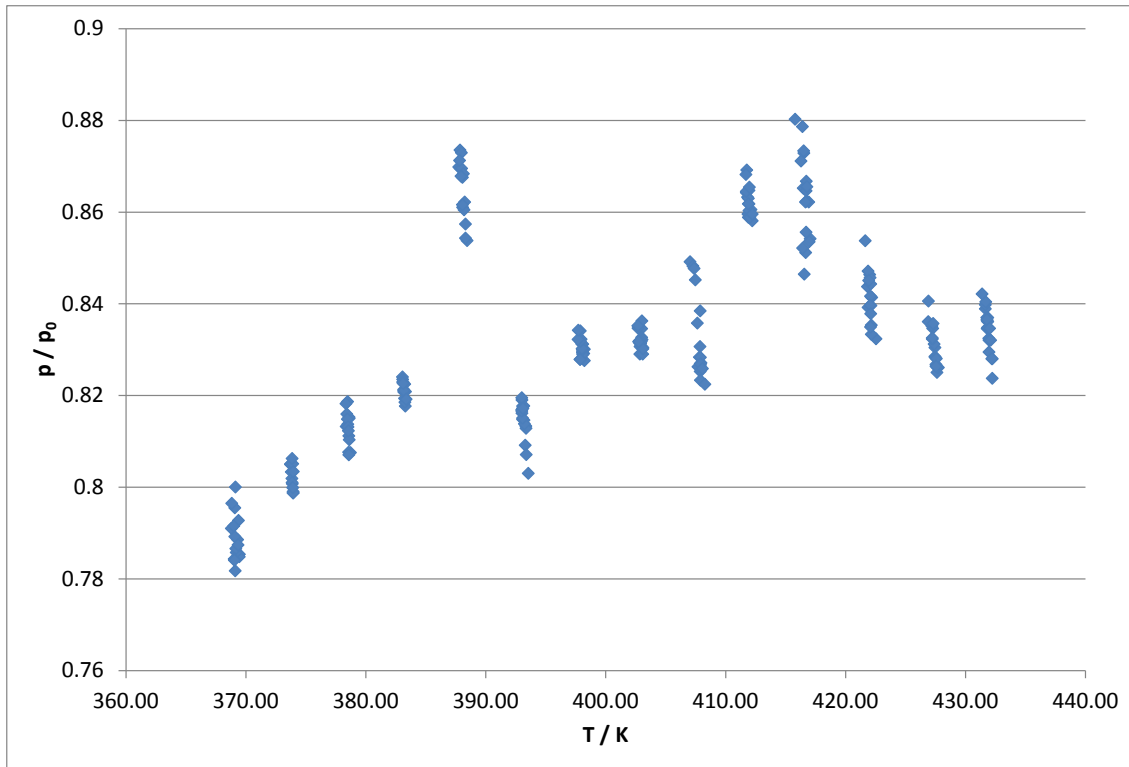
Für die Dampfdruckmessungen wurde ein Rührreaktor von Parr Instrument Company erworben. Er weist ein internes Volumen von 100 ml auf und ist für Binnendrucke bis 200 bar bei Temperaturen bis maximal 350 °C ausgelegt.



**Abb. 7.1** Für die Dampfdruckversuche eingesetzter Rührreaktor

Um den in den Rührreaktor eingebauten Drucksensor zu testen, wurde der Dampfdruck von reinem Wasser gemessen, welcher als bekannt vorausgesetzt werden kann. Somit wurde der Drucksensor also letztlich durch Ablesung der Temperatur und des Druckes und durch Korrelation mit dem "wahren" (berechneten) Wasserdampfdruck kalibriert.

Es stellte sich aber heraus, dass die erforderliche Genauigkeit mit diesem Aufbau nicht erreicht werden konnte. Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse von Test-Messungen mit reiner NaCl-Lösung.



**Abb. 7.2** Wasseraktivität über 6.1 M NaCl-Lösungen, berechnet als Verhältnis  $p/p_0$  als Funktion der Temperatur – beträchtliche Streuung erkennbar

Es wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, diese Streuung zu minimieren. Im Verlauf des Projektes wurde jedoch klar, dass die verbleibende Messunsicherheit in der Wasseraktivität zu hoch bleiben würde, um eine Fortsetzung der Messungen zu rechtfertigen. Eine Einschätzung des erforderlichen Aufwands, sowohl hinsichtlich der Kosten als auch des zeitlichen Aufwands, führte letztlich zu der Entscheidung, publizierte Daten aus binären Systemen ( $\text{SrCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  und  $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) heranzuziehen und fehlende Daten abzuschätzen.

## 8 Erstellung einer thermodynamischen Datenbasis

Das Hauptproblem bei der Erstellung der Datenbasis bestand in der Anforderung, dass diese gleichzeitig Gültigkeit für einen Temperaturbereich von ca. 70 °C bis 160 °C und einen Druckbereich von 1 bis 450 bar haben, und dass diese sich auch auf die Modellrechnungen für hochsalinare Lösungen erstrecken sollte. Zunächst wurde im Rahmen des Vorhabens versucht, experimentelle Daten, soweit diese in der Literatur für die interessierenden Systeme überhaupt verfügbar waren, mit einem vereinfachten Modellansatz nachzurechnen, der es erlaubt hätte, mit verschiedenen geochemischen Codes zu rechnen. Dies erwies sich als nicht zielführend. Daher wurde die Datenbasis konzeptionell auf einem Modell basierend erstellt, das bisher nur in einem einzigen geochemischen Code namens PHREEQC implementiert ist. Appelo et al. schlugen einen alternativen, und vor allem einfacheren Ansatz vor /APP 2014/. Die sog. "modified Redlich-Rosenfeld equation" (auch bezeichnet als HKFmoRR-Gleichung) lautet:

$$V_{m,i} = V_{m,i}^0 + A_v 0.5 z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + a B_\gamma \sqrt{I}} \right) + \left( b_{1,i} + \frac{b_{2,i}}{T - 228} + b_{3,i} (T - 228) \right) I^{b_{4,i}} \quad (8.1)$$

Darin sind  $a$  = Ionengröße-Parameter [Å] und  $B_\gamma$  = Debye-Längen Parameter [1/Å].  $A_v$  ist die Debye-Hückel Grenzsteigung; diese entspricht dem Debye-Hückel Koeffizient für den osmotischen Koeffizienten  $A^\phi$ .  $A_v$  wird unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante nach Bradley und Pitzer /BRA 1979/ berechnet.  $V_{m,i}^0$  ist das intrinsische partielle molale Volumen der aquatischen Spezies  $i$ .  $b_{1..4,i}$  sind ionenspezifische, anzupassende Koeffizienten, die aus Dichtedaten von reinen, binären Lösungen gewonnen wurden.

Die Beschränkung auf eine Datenbasis auf Grundlage der HKFmoRR-Gleichung machte ferner eine Implementierung in der thermodynamischen Referenzdatenbasis THEREDA unmöglich. Das in THEREDA implementierte Datenmodell lässt derzeit keine über die Annahme temperaturabhängiger Dichten von Festkörpern hinausgehende Druckkorrekturen partieller Molvolumina zu. Dieser Ansatz ist für geothermale Belange jedoch unzureichend.

Für die Entwicklung der thermodynamischen Daten wurden zwei Grundprinzipien eingehalten. Zum einen mussten alle Daten eindeutig auf eine publizierte und frei zugängliche Quelle referenzierbar sein, zum anderen musste die Richtigkeit der entwickelten

Datensätze anhand publizierter und frei zugänglicher experimenteller Daten nachprüfbar sein. Folgende Literaturdaten wurden hierzu nachgerechnet:

- Charles W. Blount (1977): Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. *Am. Min.* (62) 942-957.
- C. C. Templeton (1960): Solubility of barium sulfate in sodium chloride solutions from 25 to 95°C. *Journal of Chemical and Engineering Data* (5), 514-516.
- Sylvie Castet, Jean-Louis Dandurand, Jacques Schott, and Robert Gout (1993): Boehmite solubility and aqueous aluminum speciation in hydrothermal solutions (90-350°C): Experimental study and modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 57. pp. 4869-4884.
- A. de Visscher IUPAC SDS Vol. 95 (von der IUPAC empfohlene Daten zur Löslichkeit von Calcit bei einem  $p\text{CO}_2$  von 1 bar)
- Manfred Wolf, Olaf Bretkopf and Robert Puk: Solubility of calcite in different electrolytes at temperatures between 10 ° and 60 °C and at  $\text{CO}_2$  partial pressures of about 1 kPa. *Chemical Geology*, 76 (1989) 291-301
- Robert D. Howell, Krishnam Rau, and Gordon Atkinson (1992): Thermodynamics of "Scale" mineral solubilities. 4. Experimental measurements of  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  in  $\text{H}_2\text{O}$  and aqueous  $\text{NaCl}$  from 25 to 250°C and from 1 to 500 bar. *J. Chem. Eng Data* (37) 464-469.
- C. R. Paige, W. A. Kornicker, O. E. Hileman Jr., and W. J. Snodgrass: Solution equilibria for uranium processing - The  $\text{BaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system and the  $\text{RaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 62, No. 1, pp. 15–23, 1998.
- Glasstone, S. (1921): Physical chemistry of the oxides of lead. Part I. The solubility of lead monoxide, *J. Chem. Soc.* (119), 1689-1697
- Applebey, M. P.; Powell, H. M (1931): The Polymorphism of Lead Monoxide, *J. Chem. Soc.*, 2821-2829
- Brujle, E. S.; Dombrovskij, N. S. (1959): Diagramma rastvorivosti v četvernoj sisteme  $\text{PbO-KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-NaOH}$  pri 25 °C, *Žurn. Neorg. Chim.* (4), 2091-2099

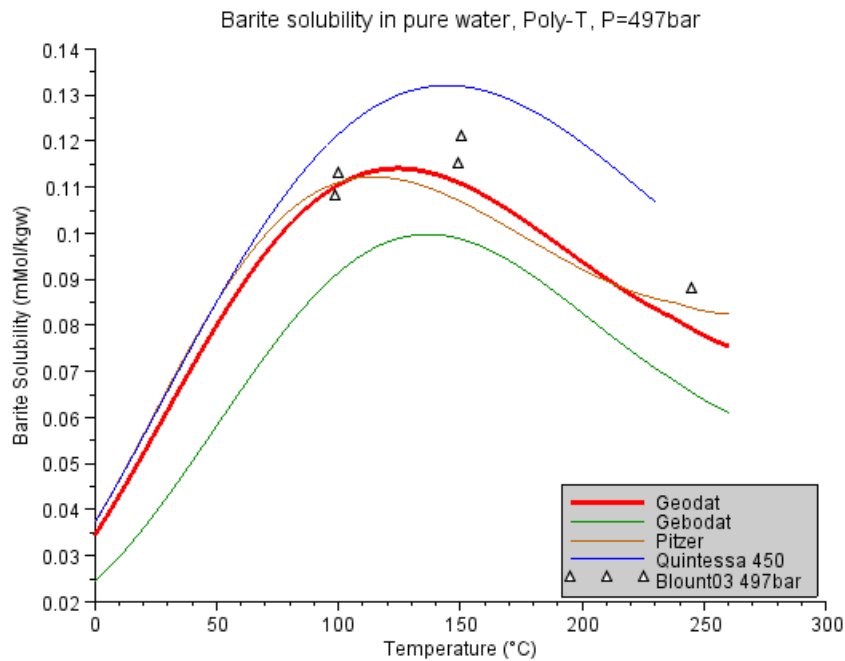


- Garrett, A. B.; Vellenga, S.; Fontana, C. M. (1939): The solubility of red, yellow, and black lead oxides (2) and hydrated lead oxide in alkaline solutions. The character of the lead-bearing ion, J. Am. Chem. Soc. (61), 367-373
- Sokolova, E. I.; Cižikov, D. M. (1957): Diagramma sostojanija sistemy PbO-Na<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O, Žurn. Neorg. Chim. (2), 1662-1666
- Müller, E. (1925): Das System Bleihydroxyd, Bleioxyd, Plumbit und Natronlauge, Z. Phys. Chem. (114), 129-156
- Töpelmann, H. (1929): Die Amphoterie des Blei (2)- und des Blei (4) oxyds, J. Prakt. Chem. (121), 320-363
- Rubenbauer, J. (1902): Über die Löslichkeit von Schwermetallhydraten in Natron, Z. Anorg. Chem. (30), 331-337
- Berl, E.; Austerweil, G. (1907): Zur Kenntnis des Scheeleschen Atznatronprozesses, Z. Elektrochem. (17), 165-172
- H. Lawrence Clever (1980): The solubility of some sparingly soluble lead salts: an evaluation of the solubility in water and aqueous electrolyte solution. Journal of physical and chemical reference data (9), 751-784.
- Kolthoff I. M. und Rosenblum C. (1933): The adsorbent properties and the specific surface of lead sulfate, J. Am. Chem. Soc. (55), 2656-2664.
- Kolthoff I. M., Perlich R. W. und Weiblen D. (1942): The solubility of lead sulfate and of lead oxalate in various media, J. Phys. Chem. (46), 561-570.
- Huybrechts M. und de Langeron N. A. (1930) Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau et dans des solutions de sulfate sodique, Bull. Soc. Chim. Belges (39), 43-57.
- Tananaev I. V. und Mizeckaja I. B. (1946): Fiziko-chimiceskij analiz sis-tem, ime-juščich znacenie v analiticeskoj chimii, Žurn. Anal. Chim. (1,1), 6-20.
- Kameyama N. und Fukumoto T. (1943), Kôgyô Kagaku Zasshi (46), 1149-1152.
- Sven Hagemann (1999): Thermodynamische Eigenschaften des Bleis in Lösungen der ozeanischen Salze. PhD Thesis, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 166p.

- C. R. Paige, W. A. Kornicker, O. E. Hileman Jr., and W. J. Snodgrass: Modelling solution equilibria for uranium ore processing: The PbSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and PbSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 56, pp. 1165-1173 (1992).
- Zdanov, A. K.; Jakovlev, V. V. (1958): *Uzbek. Chim. Zurn.* (1,2), 5.
- Ruchhoft, C. C.; Kachmar, J. F. (1942): Study of solubility of two lead salts in dilute solutions with special reference to the lead hazard in drinking water, *J. Amer. Water Works Assoc.* (31(1)), 85-93.
- Ingvi Gunnarsson and Stefán Arnórsson: Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> in the range of 0° to 350°C at Psat. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 13, pp. 2295–2307, 2000.
- H. F. Holmes and R. E. Mesmer: Aqueous solutions of the alkaline earth metal chlorides at elevated temperatures Isopiestic molalities and thermodynamic properties. *J. Chem. Thermodynamics* 1996, (28) 1325-1358.

Exemplarisch werden im Folgenden einige Testrechnungen präsentiert. Um einen Eindruck vom Fortschritt gegenüber dem Kenntnisstand von vor diesem Projekt zu erlangen, wurden einige der Testrechnungen nicht nur mit GeoDat, sondern auch den folgenden, frei im Umlauf befindlichen und in der geowissenschaftlichen Fachwelt verwendeten Parameterdateien durchgeführt.

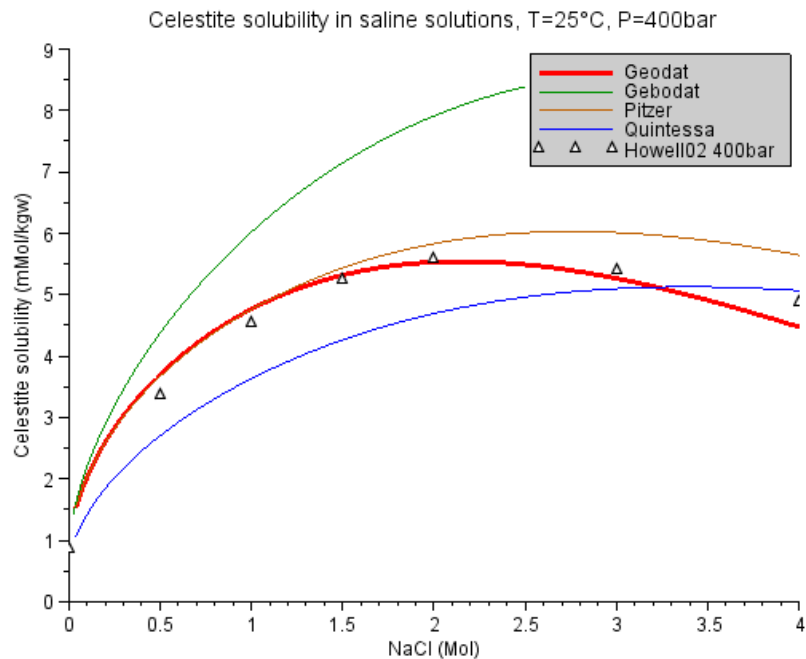
- Gebodat: Elke Bozau, Wolfgang van Berk (2013): Hydrogeochemical modeling of deep formation water applied to geothermal energy production. *Procedia Earth and Planetary Science* 7 (2013) 97 – 100.
- Pitzer.dat: eine der Default-Datenbasen, die mit dem Programm PHREEQC ausgeliefert werden.
- Quintessa: von der Firma Quintessa (GB) für NWMO (CA) erstellte Datenbasis, die auf der Yucca-Mountain-Datenbasis (USA) aufbaut und erweitert wurde. In einigen der nachfolgenden Rechnungen umgerechnet auf 450 bar Druck.



**Abb. 8.1** Barit-Löslichkeit in reinem Wasser bei 497 bar in Abhängigkeit von der Temperatur (Experimentelle Daten aus /BLO 1977/)

In Abb. 8.1 ist die Löslichkeit in reinem Wasser von Barit bei 497 bar als Funktion der Temperatur dargestellt. Da in diesem Fall keine nicht-idealen Wechselwirkungen mit Hintergrundsalzen zu berücksichtigen waren (etwa NaCl oder CaCl<sub>2</sub>), stellen diese Rechnungen einen vergleichsweise einfachen Fall dar. Man kann erkennen, dass dennoch die für die Anwendung in geothermalen Reservoirs proklamierte Gebodat, aber auch die auf 450 bar korrigierte Datenbasis von Quintessa die experimentellen Daten nicht korrekt wiedergeben können. Am besten schnitt im Vergleich zu GeoDat die Pitzer.dat ab. Dies ist nicht verwunderlich, da die verwunderten Korrekturparameter für den Druck sehr ähnlich waren, und die unterschiedlichen Pitzer-Parameter bei dieser Rechnung keine Rollen spielten.

Zu beachten ist der Umstand, dass die Barit-Löslichkeit ab einer Temperatur von etwa 120 °C wieder sinkt, wobei dieses Maximum von der Lösungszusammensetzung abhängt. Dies ist insofern bedeutsam, als die Parameter Druck und Temperatur somit einen gegenläufigen Einfluss auf die Gesamtlöslichkeit von Barit haben können.



**Abb. 8.2** Celestit-Löslichkeit bei 400 bar und 25 °C als Funktion der NaCl-Konzentration. Experimentelle Daten aus /HOW 1992/

In Abb. 8.2 ist die Celestit – Löslichkeit bei 400 bar und 25 °C als Funktion der NaCl-Konzentration dargestellt. Wiederum besteht die beste Übereinstimmung mit der Pitzer.dat, wobei GeoDat die Löslichkeit bei höheren NaCl-Konzentrationen besser beschreiben kann.

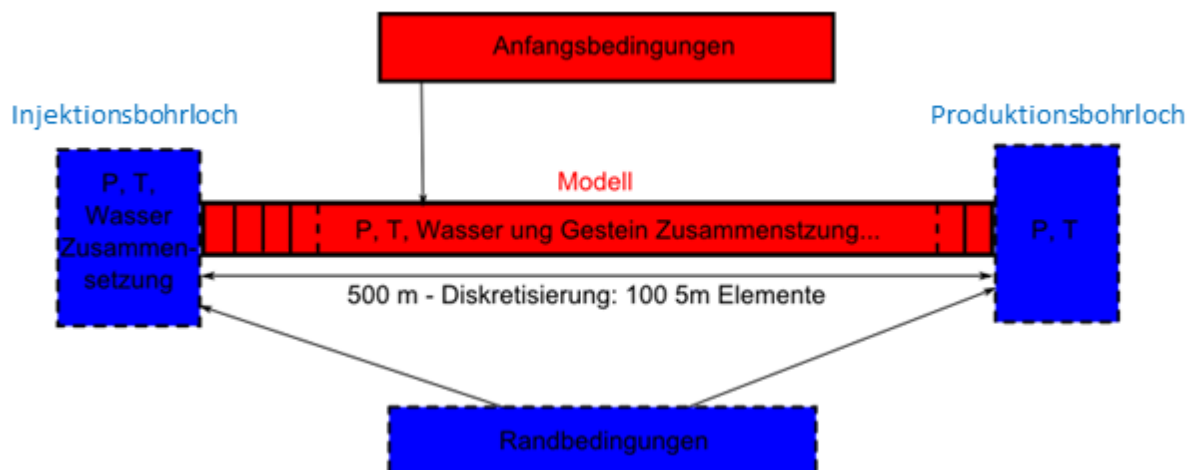
Für das Bleimineral Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ) stehen für Temperaturen über 25 °C so gut wie keine Messdaten für hochsalinare Lösungen und unter höheren Drucken zur Verfügung. Für das Bleimineral Laurionit ( $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ) liegen lediglich Messdaten für 25 °C vor. Eine Modellrechnung für geothermisch relevante Temperaturen, zumal unter hohen Drucken und in hochsalinaren Lösungen, wäre daher rein spekulativ. Für das basische Bleichlorid Mendipit ( $2\text{PbO}\cdot\text{PbCl}_2$ ) liegen keinerlei thermodynamische Daten vor, Es ist lediglich bekannt, dass es sich durch Titrations bei 60 °C darstellen lässt und nach Abkühlung auf 25 °C nicht zersetzt.

Im Rahmen des GeoDat-Vorhabens wurde ein Speziationsmodell entwickelt, das die Bildung von Bleichlorokomplexen bis 90 °C zu berechnen vermag. Für eine ausführliche Darstellung der thermodynamischen Datenbasis für Zn, Pb und Cd bei 25 °C verweisen wir auf /HAG 2012/.

## 9 Modellierung des reaktiven Stofftransports im geothermalen Reservoir Groß-Schönebeck

Die Modellierung des reaktiven Stofftransports wurde mit der Programmkopplung OpenGeoSys (OGS) und PHREEQC durchgeführt. PHREEQC befindet sich in aktiver Weiterentwicklung und wurde in den Programmiersprachen C und C++ geschrieben. Es handelt sich um ein Programm, mit dem thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen durchgeführt werden können /PAR 2013/. OGS ist ein ebenfalls in aktiver Weiterentwicklung befindliches Programm, mit dem thermisch-hydraulisch-mechanisch-chemisch gekoppelte Systeme modelliert werden können (THMC-Kopplung) /KOL 2012/. Dabei wird die Berechnung chemischer Gleichgewichte durch separate Programme durchgeführt, die in geeigneter Weise mit OGS gekoppelt wurden. Kopplungen bestehen derzeit mit PHREEQC, der Programmierbibliothek CHEMAPP sowie GEM-Selektor. Für dieses Projekt wurde die Kopplung mit PHREEQC verwendet, da aktuell nur mit diesem Code (in Verbindung mit OGS) die benötigten polythermopolybaren Löslichkeitsgleichgewichte in hochsalinaren Lösungen berechnet werden können.

Das Modell stellt das Reservoir Gestein zwischen Injektions- und Förderbohrung als eine 1D Strecke von 500 m Länge dar, die in 100 Elementen zu jeweils 5 m Länge unterteilt wurde. Die beiden Bohrungen begrenzen das Modell auf beiden Seiten. Die Anfangsbedingungen sind zum Zeitpunkt  $t = 0$  in allen 100 Elementen identisch.



**Abb. 9.1** 1D Modell des geothermalen Reservoirs Groß-Schönebeck

Es wurden insgesamt sieben Szenarien durchgerechnet, die sich hinsichtlich der Annahmen der Zusammensetzung der Reservoirlösung und des Reservoirgesteins unter-

schieden. In keinem Fall änderte sich die globale Porosität im Reservoirgestein um mehr als +0.15 % nach über 20 Jahren. Dies weist darauf hin, dass sich die zu erwartenden geochemischen Prozesse insgesamt nur gering auf die Permeabilität des Reservoirgesteins, und damit auf eine geothermale Ausbeutung auswirken würden.

Die Ergebnisse erlauben eine Abschätzung der Auswirkungen, die die Variation bestimmter Parameter auf das Systemverhalten bewirken. Im Fall des Reservoirs Groß-Schönebeck zeigt sich, dass die Zusammensetzung des Reservoirgesteins die größten Auswirkungen auf das Systemverhalten hat. Um eine Verbesserung der Prognosequalität zu erreichen, sollte daher versucht werden, das Reservoirgestein noch genauer zu charakterisieren. Demgegenüber erwies sich die Lösungszusammensetzung in dem durch die verfügbaren Analysen aufgespannten Bereich als nicht so relevant.

Bei hohen Temperaturen haben Calcit und Dolomit den größten Einfluss auf die Porosität. Da für den hier interessierenden Druck- und Temperaturbereich von 450 bar und 160 °C aber keine thermodynamischen Daten vorliegen, zumal nicht in hochsalinaren Lösungen, sind die numerischen Ergebnisse unserer Modellrechnungen als unsicher einzustufen.

## 10 Schlussfolgerung

Im Rahmen des Verbundprojektes wurden umfangreiche geochemische Daten aus der geothermischen Anlage Groß Schönebeck über die Zeit gewonnen. Diese lieferten Aufschluss über stattfindende Prozesse, die mit Hilfe einer geochemischen Modellierung abgebildet werden sollten. Eine der Reaktionen, die beispielhaft genauer untersucht werden sollte war die Adsorption von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen auf der Oberfläche des Eisenoxids Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in Abhängigkeit der Temperatur, des Salzgehalts und des pH-Werts. Der experimentell ermittelte Datensatz wurde im Hinblick auf die Oberflächenkomplexierung mit dem Multi-Site-Komplexmodell (CD-MUSIC) interpretiert. Es zeigte sich damit, dass die Oberflächenkomplexmodellierung für geothermische Systeme anwendbar ist.

Im Zentrum der Zielsetzung des vorliegenden Projektes war die Erstellung einer Datenbasis ("GeoDat"), die die Modellierung einiger Scalings am Standort Groß-Schönebeck ermöglicht. Aus modelltheoretischer Sicht beinhaltete diese Aufgabenstellung mehrere Herausforderungen: Löslichkeitsberechnungen sollten für Temperaturen bis zu 160 °C, für Drücke bis zu 450 bar und für hochsalinare Lösungen möglich sein. Im Vordergrund des Interesses standen dabei Lösungen vom Typ Na–Ca–Cl. Das verwendete Programm sollte die für dieses Anwendungsspektrum angemessenen Modelle verarbeiten können und mit Programmen für den reaktiven Stofftransport zu koppeln sein. Aktuell steht mit PHREEQC nur ein einziger Geochemie-Code zur Verfügung, der alle diese Anforderungen erfüllt.

Mit der neu entwickelten Datenbasis ist es möglich, die Ausfällung der Erdalkalisulfate Sr-, Ba- und  $\text{RaSO}_4$  polytherm-polybar für hochsalinare Lösungen zu berechnen. Insbesondere für  $\text{CaCl}_2$ -haltige Lösungen muss aber festgehalten werden, dass die derzeit zur Verfügung stehenden experimentellen Daten eine Verifikation dieser Rechnungen nicht erlauben. Dies gilt auch für das wasserfreie  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit), welches als inhärenter Bestandteil geothermaler Lösungen von Bedeutung ist.

Ferner ist es möglich, die Löslichkeit von  $\text{PbSO}_4$  (Anglesit) und  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$  (Laurionit) zu berechnen. Hierbei war es erforderlich, ein detailliertes Speziationsmodell bereitzustellen, dass die Bildung von Hydroxo, Chlor- und Sulfatokomplexen des Bleis in hochsalinaren Lösungen berücksichtigt, und die entsprechenden Bildungskonstanten temperaturabhängig berechnet. Doch auch für die bleihaltigen Mineralphasen gilt, dass für höhere Temperaturen nur sehr unzureichende experimentelle Daten zur Verfügung ste-

hen, und Löslichkeitsberechnungen bei Temperaturen über 60 °C letztlich nicht verifiziert werden können.

Leider ist eine Kopplung der Oberflächenkomplexmodellierung durch das Modell CD-MUSIC an die reaktive Transportmodellierung mit den vorhandenen Programmen im Rahmen dieses Projektes nicht möglich gewesen und soll Gegenstand weiterer Entwicklungen sein.

Eine Implementierung der in diesem Vorhaben generierten thermodynamischen Daten in der thermodynamischen Referenzdatenbasis THEREDA ist nicht zielführend. Wie sich gezeigt hat, sind die in THEREDA verfügbaren Ansätze zur Druckkorrektur thermodynamischer Gleichgewichte unzureichend, insbesondere für hochsalinare Lösungen. Eine Erweiterung von THEREDA wäre zwar prinzipiell denkbar. Dennoch erscheint der Aufbau einer eigenständigen Datenbasis für die Geothermie auf der Grundlage von GeoDat zielführender.

Das Projekt förderte den informellen Austausch zwischen den Verbundpartnern. Im Verlauf der gemeinsamen Arbeit wurden Prozesse identifiziert, die für die modelltheoretische Beschreibung geothermaler Anlagen einschließlich geothermaler Tiefengesteine von Bedeutung sind, aber den Rahmen dieses Vorhabens überstiegen hätten. So wurde etwa die Bildung von Eisenoxiden sowie von Schwermetallsulfiden ausgeklammert. Im Falle des Eisens stellt sich die Frage nach der polytherm-polybaren Hydrolyse von dreiwertigem Eisen. Im Falle der Sulfide ergeben sich Fragestellungen in Bezug auf die polytherm-polybare Beschreibung des Systems  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})\text{--HS}^-\text{--SO}_4^{2-}\text{--H}_2\text{O}$  in hochsalinaren Lösungen sowie von entsprechenden Komplexen mit Schwermetallen. Und auch bei diesen Systemen ist absehbar, dass es nur unzureichende experimentelle Daten gibt, um eine thermodynamische Datenbasis belastbar abzuleiten.

Dieser Befund zeichnet sich auch bei der Betrachtung des reaktiven Stofftransports ab. Als eine wichtige, die Permeabilität im Reservoirgestein von Groß-Schönebeck beeinflussende Mineralkombination ergab sich Calcit/Dolomit. Die weite Verbreitung dieser beiden Mineralphasen steht in einem merkwürdigen Kontrast zu den unzureichenden Löslichkeitsdaten, die über sie zur Verfügung stehen, insbesondere für die in geothermalen Reservoiren relevanten Temperaturen und für höhere Ionenstärken.

Eine weitere verbleibende Unsicherheit ist die Reaktionskinetik, die in unseren Modellrechnungen nicht betrachtet wurde. Ihre Berücksichtigung ist mit den bestehenden



Modellen und Programmen durchaus möglich. Indes muss die Übertragung reaktionskinetischer Daten vom Labormaßstab in eine geothermale Region geprüft werden. Die Anwendung entsprechender heuristischer Verfahren ist angezeigt, denn andernfalls kann mit entsprechend selektierten Reaktionsraten fast jedes beliebige Systemverhalten modelliert werden.

Mit der Ausfällung von Mineralphasen, sowohl im oberirdischen Teil einer geothermalen Anlage als auch im geothermalen Reservoir, sind beträchtliche ökonomische Risiken verbunden. Dem stehen unzureichende Labordaten gegenüber, die die Erstellung einer belastbaren thermodynamischen Datenbasis ermöglichen würde. Diesem Befund stehen andere thermodynamische Datenbasen entgegen, die die Modellierung geothermalen Reservoirs zu erlauben scheinen. Es stellt eine wichtige Erfahrung dieses Vorhabens dar, dass vielerorts verfügbare thermodynamische Daten, insbesondere Löslichkeits- und Komplexbildungskonstanten, nicht durch direkte Löslichkeits- oder Speziationsmessungen abgesichert sind, und zum Teil sogar nur auf Schätz- oder Analogiewerten beruhen. Daher plädieren wir dafür, dass thermodynamische Datenbasen, die in der Geothermie Anwendung finden, anhand von experimentellen Löslichkeits- und Speziationsmessungen nachprüfbar getestet werden, so wie dies für GeoDat geschehen ist. Und wo solche Daten nicht verfügbar sind, müssen sie anhand von neu durchgeführten Laborversuchen bestimmt werden.



## Literatur

- /APP 2014/ C. A. J. Appelo, D. L. Parkhurst, V. E. A. Post: Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125 (2014) 49–67.
- /BLO 1977/ Charles W. Blount (1977): Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. *Am. Min.* (62) 942-957.
- /BRA 1979/ Bradley, D. J. & Pitzer, K. S., Thermodynamics of electrolytes - Dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C and 1 kbar, *J. Phys. Chem.*, 83, (1979), 1599-1603.
- /GRE 1989/ Jerry P. Greenberg, Nancy Møller, The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration from 0 to 250°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 53, Issue 10, October 1989, Pages 2503-2518, ISSN 0016-7037, [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90124-5](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(89)90124-5).
- /FEL 2013/ Feldbusch, E., Regenspurg, S., Banks, J., Milsch, H., Saadat, A., 2013. Alteration of fluid properties during the initial operation of a geothermal plant – results from in situ measurements in Groß Schönebeck. *Environ. Earth Sci.*, 1–12.
- /HAG 2012/ S. Hagemann: Entwicklung eines thermodynamischen Modells für Zink, Blei und Cadmium in salinaren Lösungen. BMBF Förderkennzeichen 02 C 0710, GRS – 219, 490p. ISBN 3-931995-89-5.
- /HOW 1992/ Robert D. Howell, Krishnam Rau, and Gordon Atkinson (1992): Thermodynamics of "Scale" mineral solubilities. 4. Experimental measurements of SrSO<sub>4</sub>(s) in H<sub>2</sub>O and aqueous NaCl from 25 to 250°C and from 1 to 500 bar. *J. Chem. Eng Data* (37) 464-469.
- /KOL 2012// Kolditz, O.; Görke, U.-J.; Shao, H.; Wang, W.. (2012): Thermo-Hydro-Mechanical-Chemical Processes in Fractured Porous Media – Benchmarks and Examples, Springer 2012.

- /MOO 2015/ H. C. Moog, F. Bok, C. M. Marquardt, V. Brendler (2015): Disposal of Nuclear Waste in Host Rock formations featuring high-saline solutions - Implementation of a Thermodynamic Reference Database (THEREDA). Appl. Geochem. (55) 72-84.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.016>.
- /PAR 2013/ Parkhurst D.; Appelo C.A.J (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations
- /ROW 2012/ Rowland, Darren & May, Peter M. (2012): An Investigation of Zdanovskii's Rule for Predicting the Water Activity of Multicomponent Aqueous Strong Electrolyte Solutions, J. Chem. Eng. Data (57),2589-2602
- /REG 2015/ Regenspurg S.,Feldbusch E., Byrne J., Deon F., Driba D.L., Henniges J., Kappler Naumann R., Reinsch T., Schubert C. (2015), Mineral precipitation during production of geothermal fluid from a Permian Rotliegend reservoir, Geothermics, Volume 54, 122-135.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Blei-Adsorption durch Hämatit in 0,5 M (a) und 5 M NaCl (b) Lösung als Funktion von pH-Wert und Temperatur (25 – 150 °C); $Pb_{tot} = 1$ mM (Symbole: experimentelle Daten; gestrichelte Linien: Optimierung der experimentellen Daten durch CD-MUSIC fit) ..... 4
Abb. 2.2	Links: Laurionit Ausfällungen, beobachtet in Proben aus der Groß Schönebeck Produktionsbohrung; rechts: Laurionit, hergestellt bei 133 °C und pH 10 in 5 M NaCl Lösung mit 1 mM $Pb(NO_3)_2$ ..... 5
Abb. 3.1	Übersicht über die im Rahmen des Projektes erfolgte Probennahme und Analyse ..... 7
Abb. 3.2	Zusammensetzung der Festphase (Ausfällungen aus Groß Schönebeck, gemessen in Proben aus obertägigen Filtern und aus dem Bohrloch (Probennahme 2011 – 2013) ..... 8
Abb. 4.1	Anhydrit-Löslichkeit in NaCl-MgCl <sub>2</sub> -Lösungen bei 373,15 K ..... 9
Abb. 4.2	Anhydrit-Löslichkeit in NaCl-MgCl <sub>2</sub> -Lösungen bei 423,15 K ..... 10
Abb. 5.1	Anhydrit-Löslichkeit nach Duan in Abhängigkeit von der Temperatur in 2 molaler NaCl-Lösung ohne bzw. mit CO <sub>2</sub> (roter Punkt: eigener Wert) ..... 11
Abb. 6.1	Vergleich exp. Daten (grün) und GeoDat-Modell (rot) zur Löslichkeit von Calcit als Funktion des Druckes bei 373 K (blau: empirische Korrelation) ..... 13
Abb. 7.1	Für die Dampfdruckversuche eingesetzter Rührreaktor ..... 15
Abb. 7.2	Wasseraktivität über 6.1 M NaCl-Lösungen, berechnet als Verhältnis $p/p_0$ als Funktion der Temperatur – beträchtliche Streuung erkennbar ..... 16

Abb. 8.1	Barit-Löslichkeit in reinem Wasser bei 497 bar in Abhängigkeit von der Temperatur (Experimentelle Daten aus /BLO 1977/) .....	21
Abb. 8.2	Celestit-Löslichkeit bei 400 bar und 25 °C als Funktion der NaCl-Konzentration. Experimentelle Daten aus /HOW 1992/.....	22
Abb. 9.1	1D Modell des geothermalen Reservoirs Groß-Schönebeck.....	23



**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1  
**50667 Köln**  
Telefon +49 221 2068-0  
Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum  
**85748 Garching b. München**  
Telefon +49 89 32004-0  
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200  
**10719 Berlin**  
Telefon +49 30 88589-0  
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4  
**38122 Braunschweig**  
Telefon +49 531 8012-0  
Telefax +49 531 8012-200

[www.grs.de](http://www.grs.de)

**Helmholtz-Zentrum Potsdam -  
Deutsches GeoForschungsZentrum  
GFZ**

Telegrafenberg  
14473 Potsdam

**TU Bergakademie Freiberg  
Fakultät für Chemie und Physik  
Institut für Anorganische Chemie**

Leipziger Straße 29  
09599 Freiberg

**ISBN 978-3-944161-48-8**