

Abschlussbericht

zum Vorhaben

**„Geothermie Allgäu 2.0 – Stimulations-
experimente im Malmkalk in einer tiefen
Geothermiebohrung in Mauerstetten“**

Entwicklung eines innovativen Stimulationskonzeptes zur wirtschaftlichen Nutzbarmachung geothermischer Speicher in geringdurchlässigen Karbonatgesteinen“

FKZ 0325267C

ZE: Technische Universität Bergakademie Freiberg
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2011 – 30.09.2013

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 0325267c gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

Inhaltsverzeichnis

1.	Allgemeine Vorbemerkungen.....	1
2.	Hydraulische und chemische Stimulation tiefer Geothermiesonden im Bayrischen Malm 1	
2.1	Fazit	1
2.2	Einleitung.....	2
2.3	Interpretation der Spiegelwiederanstiegsmessung als Fördertest.....	2
2.4	Labor- und Testergebnisse der Permeabilität	3
2.5	Konzept für die Stimulation	6
2.6	Zusammenfassende Schlussfolgerungen	7
2.7	Danksagung	8
2.8	Literatur	8
3.	Stimulation von carbonatischen verkarstungsfähigen Gesteinen mittels CO ₂	9
3.1	Fazit	9
3.2	Arbeit am Rahmenbetriebsplan	9
3.3	Autklavenversuche und Kinetik der Calcitlösung.....	10
3.4	Modellierungen.....	12
3.5	Dissemination	15
3.6	Literatur	16
4.	Seismisches Monitoring.....	17
5.	Zusammenfassung.....	18

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN ---	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Abschlussbericht
3. Titel Geothermie Allgäu 2.0 – Stimulationsexperimente im Malmkalk in einer tiefen Geothermiebohrung in Mauerstetten	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Klapperich, Herbert Amro, Mohammed Merkel, Broder	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.09.2013
	6. Veröffentlichungsdatum Geplant: September 2014
	7. Form der Publikation elektronisch (online-Ressource)
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geotechnik Gustav Zeunerstr. 1, 09596 Freiberg TU Bergakademie Freiberg, Institut für Bohrtechnik und Fluid- bergbau Agricolastraße 22, 09596 Freiberg TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie Gustav Zeunerstr. 12, 09596 Freiberg	9. Ber. Nr. Durchführende Institution ---
	10. Förderkennzeichen *) FKZ 0325267C
	11. Seitenzahl 18
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 11055 Berlin	13. Literaturangaben 9
	14. Tabellen 4
	15. Abbildungen 12
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) TIB, Hannover, Aug./Sept. 2014	
18. Kurzfassung 1. Derzeitiger Stand von Wissenschaft und Technik Geothermie zur Erzeugung von elektrischer Energie in der Bayrischen Molasse beschränkt sich auf Gebiete mit Riffazies und entsprechend hoher Verkarstung und Durchlässigkeit, die eine Förderung von ca. 100 l/s erlaubt. Die Temperatur muss ca. 130° C betragen. 2. Begründung/Zielsetzung der Untersuchung Ziel dieses Projekts ist es mittels einer Kombination von hydraulischer und chemischer Stimulation, die Wegsamkeit im Untergrund um zwei Größenordnungen zu verbessern (stimulieren), um dann mit zwei bzw. drei Bohrungen Wasser im Kreislauf durch	

das geothermische Reservoir zu pumpen und auf diese Weise die Wärme zu fördern.

3. Methode

Bei der vorgesehenen Methode handelt es sich **nicht** um Fracken, da die vorgesehenen Drücke von maximal 350 bar nicht ausreichend sind, um Gestein aufzubrechen; vielmehr sollen vorhandene Klufflächen geöffnet werden und mittels Säure erweitert werden. Als Säure sollen Salzsäure und Kohlensäure eingesetzt werden. Kohlensäure hat den Vorteil, dass damit auch im Fernfeld der Injektionsbohrung Carbonat aufgelöst werden kann, weil CO₂ im überkritischen Zustand ins Gebirge verpresst werden kann und erst mit der nachfolgenden Zugabe von Wasser die Kohlensäure erzeugt wird. Es handelt sich somit um eine besondere Variante von Hot Dry Rock (HDR).

4. Ergebnis

In Computersimulationen und im Labormaßstab konnte gezeigt werden, dass eine Verbesserung der Permeabilität erreicht werden kann. Die geplanten Feldversuche konnten nicht durchgeführt werden, weil seitens des Bayerischen Bergamtes trotz ständiger Zusagen und Versprechen über einen Zeitraum von 2 Jahren keine Genehmigung für die Stimulationsmaßnahmen erteilt worden ist.

5. Schlussfolgerung/Anwendungsmöglichkeiten

Durch das Nichterteilen des bergrechtlichen Betriebsplanes konnte letztendlich der Beweis nicht erbracht werden, dass die vorgeschlagenen Maßnahmen eine nachhaltige und signifikante Verbesserung der Durchlässigkeit der helvetischen Fazies in der Süddeutschen Molasse bewirken kann. Dies wäre ein wesentlicher Grundstein für den Ausbau der geothermischen Stromerzeugung in Süddeutschland gewesen.

19. Schlagwörter

Geothermie, Jurakalke, helvetische Fazies, Salzsäure, Kohlen

20. Verlag

21. Preis

1. Allgemeine Vorbemerkungen

Aufgrund von Änderungen im Betriebsplanverfahren wurde das aktuelle Rahmenbetriebsplanverfahren modifiziert. Es wurde ein Hauptbetriebsplan erstellt, welcher eine voraussichtliche Genehmigung durch das Bergamt im 4. Quartal 2012 vorsah. Die Zeit- und Ausgabenplanung wurde unter Berücksichtigung den Genehmigungsverzögerungen entsprechend angepasst.

Für den Hauptbetriebsplan wurden Rahmen- und Randbedingungen sowie technische Details zur Säurestimulation (HCl) und zur impulsförmigen Applikation von flüssigem CO₂ und Wasser geleistet.

Auf die zwischenzeitlich angedachte Untersuchung anderer Säuren (organische Säuren, HF, GLDA etc.) wurde auf Grund der bisher positiven Ergebnisse mit HCl und dem knappen Zeitplan verzichtet.

Das Projekt konnte nicht wie geplant zu Ende geführt werden, da seitens des Bergamtes zwar immer wieder eine Bewilligung in Aussicht gestellt wurde, diese aber letztlich bis auf den heutigen Tag (Mai 2014) nicht erteilt wurde. Damit konnten keine der geplanten Feldversuche durchgeführt werden. Die Ergebnisse beschränken sich damit auf Laborversuche aus Analogproben sowie die Ergebnisse von Modellrechnungen.

2 Hydraulische und chemische Stimulation tiefer Geothermiesonden im Bayrischen Malm

Mohammed Amro, Frieder Häfner, Martin Müller, Thomas Muschalle und Frederick Rose

2.1 Fazit

Die Karst-Fazies im Bayrischen Molassebecken, die mit ihrer hohen Durchlässigkeit auch hohe Heißwasser-Fördermengen ermöglicht, ist örtlich beschränkt. Stimulationsmaßnahmen, die vorhandene Klüfte öffnen, neue Wasserwegsamkeiten schaffen und sie dauerhaft sichern, können auch in anderen Gebieten geothermisches Potenzial erzeugen. Dieser Teilbericht stellt eine neue Testinterpretation und erste Labor- und Berechnungsergebnisse für die Stimulation vor.

2.2 Einleitung

Der Erfolg von Tiefbohrungen hinsichtlich der Gewinnung geothermischer Energie in Form von Heißwasser/Heißdampf hängt stets von zwei Voraussetzungen ab: (1) eine genügend hohe geothermische Temperatur in der Zieltiefe, möglichst größer als 100 °C und (2) eine ausreichend hohe Förderleistung, möglichst größer als 50-100 L/s Heißwasser bei maximal 1000 m Spiegelabsenkung. Insbesondere die zweite Voraussetzung ist nur in wenigen Tiefbohrungen Deutschlands gegeben und ist außerhalb der Karst-Fazies mit ihren natürlich vorhandenen Kluft- und Störungssystemen auch nur in Ausnahmefällen zu erwarten. Man muss dabei bedenken, dass die besten Fördersonden der Erdölindustrie eine Leistung geringer als 1000 m³/d (11,6 L/s) besitzen. Ursache dieser Situation ist, dass mit steigender Tiefe die Permeabilität (Durchlässigkeit) des Gesteins infolge des hohen Druckes der überlagernden Gesteinssäule exponentiell abnimmt. Deshalb ist eine erfolgreiche Stimulation von geothermischen Sonden, d.h. die technisch gemachte Erhöhung der Gesteinspermeabilität, die einzige Möglichkeit, auch außerhalb der geothermischen Vorzugsgebiete des Malm-Karsts in Bayern und des geologisch stark gestörten Oberrheintalgrabens Heißwasser als geothermische Energie wirtschaftlich nutzbar zu machen. Im vom BMU geförderten F&E Projekt „Geothermie Allgäu 2.0“ sollten am Beispiel der Bohrung Mauerstetten GT1 alle Möglichkeiten zur Heißwassergewinnung aus dem Malm untersucht werden und eine Stimulationstechnologie erarbeitet werden. Aufgabe der Autoren war es dabei, die Tests neu zu interpretieren und hydraulische und chemische Stimulationsmaßnahmen zu entwickeln.

2.3 Interpretation der Spiegelwiederanstiegsmessung als Fördertest

In der Bohrung GT1 bzw. GT1a (ca. 4000 m vertikale Tiefe) wurden ein Injektionstest, zwei Fördertests (als Airlift) und mehrere Spiegelanstiegs- und Druckabfallmessungen durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, die Permeabilität aus den Fördertests bzw. den nachfolgenden Spiegelanstiegsmessungen als Maßstab für die Verhältnisse bei Druckabsenkung (Förderung), den Injektionstest und die darauf folgende Druckabfallmessung jedoch als Maßstab für die Verhältnisse bei hydraulischer Beanspruchung zu ermitteln.

Der Druckanstieg nach dem Airlift war außerordentlich gering, so dass der kurzzeitige Lift und der Druckanstieg insgesamt als Zufluss bei Randbedingung 1. Art interpretiert wird. Die Lösung dieses Problems ist [1, S.213]:

$$V(t_D) = \frac{2 \pi k h \Delta p}{\mu} \text{int}G(t_D); \quad t_D = \frac{k}{\phi \mu c r_B^2} \times t$$

wobei V-zugeflossenes Wasservolumen, m³; k-Permeabilität, m²; h-Mächtigkeit der Zuflussschicht, m; μ -Viskosität, Pa s; Δp -Druckabsenkung, Pa; ϕ -Porosität; c-Kompressibilität, Pa⁻¹; r_B -Bohrlochradius, m; und t-Zeit, s ist. Die Funktion $G(t_D)$ ist eine Integralfunktion mit Bessel- und Exponentialfunktionen [1, S.599] und $\text{int}G(t_D)$ ist das Zeitintegral dieser Funktion. Da das Zeitin-

tegral analytisch nicht darstellbar ist, wird es numerisch berechnet. Sehr erleichternd ist die Tatsache, dass die Funktion $\int G(t_D)$ proportional $t_D^{0,761}$ im Zeitbereich $t_D > 1$ ist. Dies erlaubt die grafische Interpretation des Lifttestes nach Abb.1.

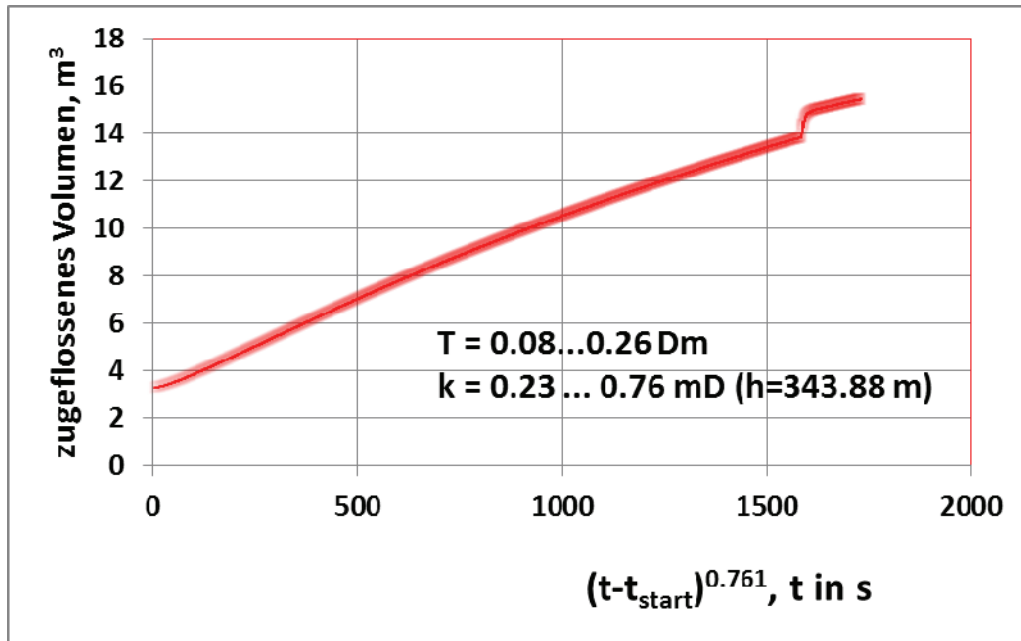


Abbildung 1: Interpretation des Lifttestes mit nachfolgendem Spiegelanstieg als Fördertest mit konstantem Bohrlochsohlendruck (Randbedingung 1. Art).

2.4 Labor- und Testergebnisse der Permeabilität

In Tabelle 1 sind alle Testergebnisse und die an Analogproben des Malm laborativ gemessenen Permeabilitäten aufgeführt.

Tabelle 1: Vergleich der Permeabilitäten nach Tests und Laboruntersuchungen und daraus berechenbare Förderrate (mD=mDarcy)

Art	Test, Förderung	Test, Injektion	Labor	Berechenbare Förderrate
	k, mD	k, mD	k, mD	L/s
1. Lifttest	0,23-0,76			1,64
2. Lifttest	0,27-0,87			1,97
Druckaufbau bei Injektion		4,04		13,3
Druckabfall nach Injektion		8,5-22,2		49,2
Stationäre Abschätzung	0,077-0,62			1,31
Analogproben ohne vorgeprägte Klüfte			0,0039-0,6 in Abb.2,links: 0,5 mD	0,092 1,64
Analogproben mit vorgeprägten Klüften			in Abbildung 2, rechts: 100 mD	329

Aus dem Vergleich nach Tabelle 1 ist zu schlussfolgern:

- Die Permeabilitäten der Gesteinsmatrix (analoge Kernproben) und die bei Förderung gemessenen Werte stimmen größenordnungsmäßig überein (0.01-0.5 mD).
- Während und nach dem Injektionstest (hydraulischer Überdruck im Porenraum 100-140 bar) vergrößert sich die Permeabilität um den Faktor 10 bis 100.
- Laborversuche an Analogproben mit vorgeprägten, natürlich geschlossenen Klüften (
- Abbildung 2, links) und durch hydraulischen Druck von 42 bar geöffneten Klüften (
- Abbildung 2, rechts) bestätigen den Prozess der Öffnung vorgeprägter Klüfte schon bei relativ geringen hydraulischen Drücken.

In

Abbildung 3 sind die Ergebnisse, zusammen mit Literaturdaten, über dem Effektivdruck dargestellt. Proben mit Klüften (Rissen, Zugspannungsrissen durch Frac) weisen eine starke Druckabhängigkeit auf.

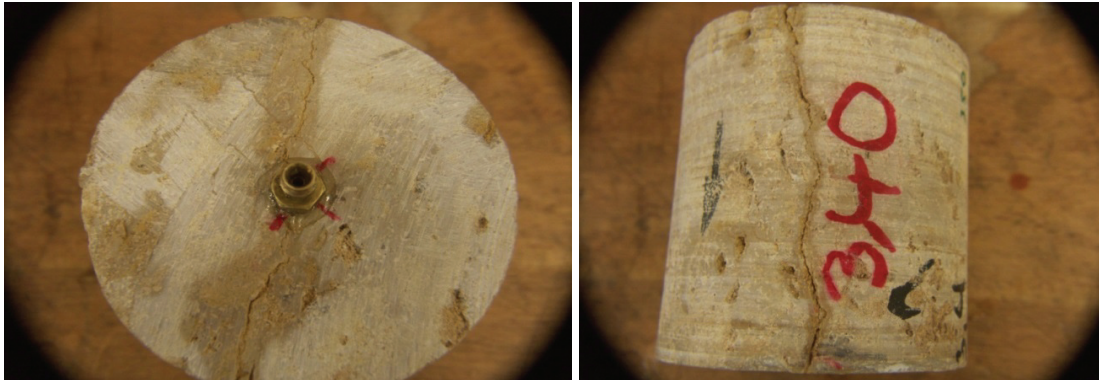


Abbildung 2: Kalkgestein des Malm (Analogprobe) mit vorgeprägter natürlicher Kluft

(Linkes Bild: Druck = 0,2 bar, Kluft geschlossen, $k = 0,5 \text{ mD}$.
 Rechtes Bild: Druck = 42 bar, Kluft geöffnet, $k = 100 \text{ mD}$).

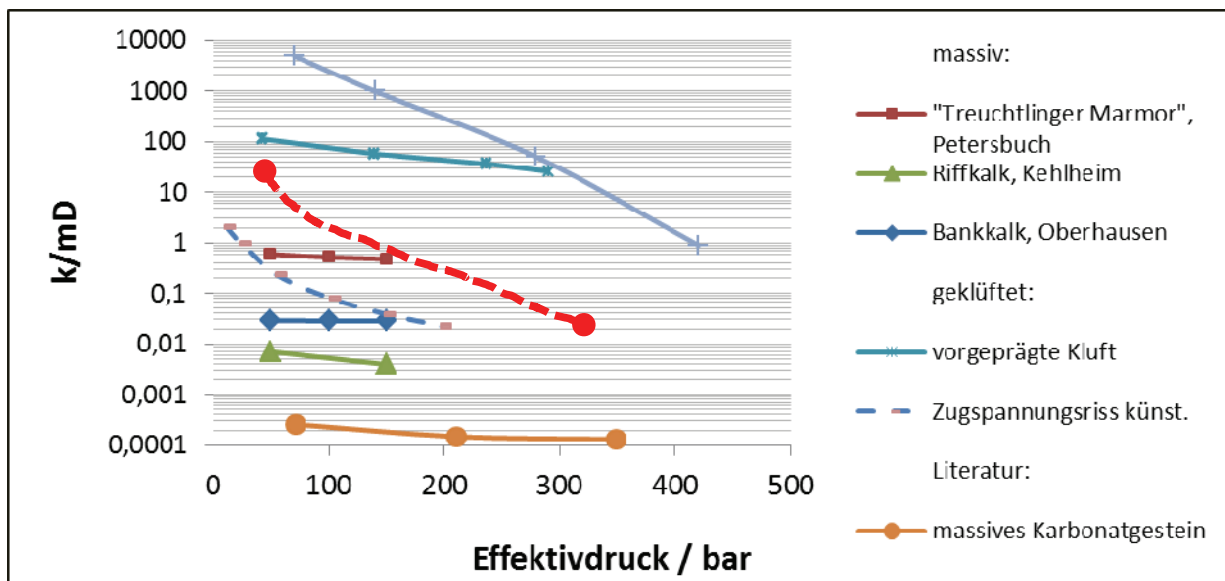


Abbildung 3: Permeabilitäten in Abhängigkeit vom Effektivdruck (rote Punkte: links-Injektionstest, rechts: Fördertest, Effektivdruck = vertikaler Überlagerungsdruck minus Porenraumdruck)

2.5 Konzept für die Stimulation

Das Konzept für die hydraulische Stimulation der Bohrung Mauerstetten GT1 leitet sich aus der vorstehenden Analyse der Tests und Laborversuche ab. Da die vorhandene Bohrlochinstallation keine Fracoperationen zulässt, erübrigt sich jede weitere Diskussion zur Erzeugung von künstlichen Fracrisssystemen, sondern das Hauptaugenmerk liegt auf folgenden Punkten:

- Öffnung vorgeprägter Klüfte durch hydraulischen Überdruck gegenüber dem natürlichen Porendruck in der Größenordnung von 200 bar,
- Langandauernde Wasserinjektion (ca. 7 Tage) bei maximal möglicher Verpressrate zur großflächigen Kluftöffnung,
- Einspülen von sehr feinkörnigem Proppant in einer Injektionsflüssigkeit mit erhöhter Viskosität; im letzten Teil der Operation sollte ein Salzsäurepuffer verpresst werden.

Dieses Konzept verlangte die laborative Kontrolle einer möglichen Einbettung des Proppant in die Kalksteinmatrix in der API-61 Proppant-Apparatur des Institutes für Bohrtechnik. Dazu wurde zwischen zwei Gesteinsplatten aus Analogmaterial Proppantmaterial eingebracht und mit einem Überlagerungsdruck (Manteldruck) von bis zu 700 bar belastet. Die gemessene Einbettung nach mehr als 40 Tagen Standzeit ist gering (siehe Abbildung 4), die Permeabilitätsverringerung auf 50% gegenüber dem unbelasteten Zustand ist akzeptabel.

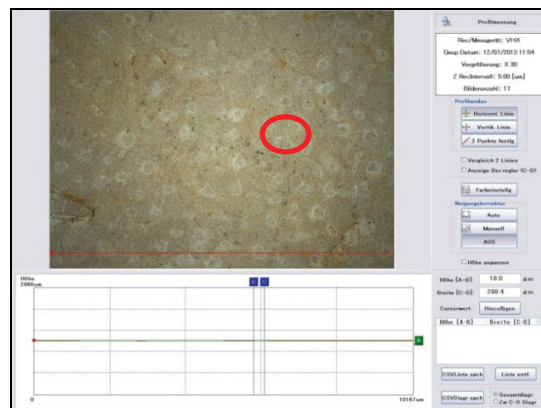
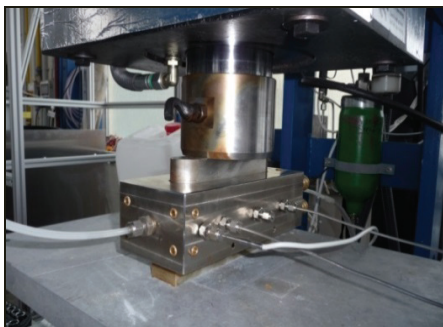


Abbildung 4: API-61 Zelle mit Permeabilitätsmessung (links) und Gesteinsprobe mit Einbettungsabdrücken der Proppantkörner (rechts, rot gekennzeichnet). Proppantdurchmesser: 420-840 μm , Einbettungstiefe: 14-18 μm , Einbettungsdurchmesser: 290-380 μm

Die Proppant-Tragfähigkeit von reinem Wasser ist gering. In Laborversuchen konnte die mit dem biologisch abbaubarem XC-Polymer ganz wesentlich erhöht werden. Ebenso wurde die Wirkung eines Salzsäure-Polymergemisch im Laborversuch getestet, das bereits unter ähnlichen Bedingungen in Erdöllagerstätten erfolgreich gewesen ist [2].

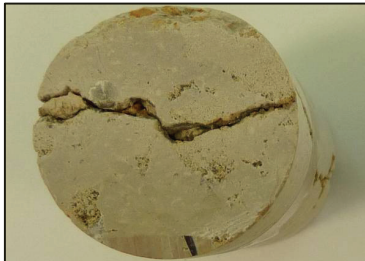


Abbildung 5 a: Analogmaterial („Treuchtlinger Marmor“) mit vorgeprägter Kluft vor der HCl-Polymerdurchströmung.



Abbildung 5 a: Analogmaterial („Treuchtlinger Marmor“) mit vorgeprägter Kluft nach der HCl-Polymerdurchströmung. Im Bild rechts sind typische Wormholes (Wurmlöcher) infolge Reaktion der Salzsäure zu erkennen.

Dabei konnte sowohl die Vergrößerung der Kluftweite (vergleiche Abbildung 5 a / Abbildung 5 a links) als auch die Entstehung zusätzlicher Wasserwege (Abbildung 5 a / Abbildung 5 a, rechts) nachgewiesen werden.

2.6 Zusammenfassende Schlussfolgerungen

In dem Forschungsprojekt, das dieser Arbeit zugrunde liegt, sollten Möglichkeiten zur Stimulation von tiefen Geothermiesonden im Malm der Bayerischen Molasse, die keinen zufriedenstellenden Zufluss aufweisen, untersucht werden. Aus den Ergebnissen der Bohrlochtests und umfangreichen laborativen Untersuchungen wurde ein Stimulationskonzept entwickelt, das

- die natürlichen Gegebenheiten der vorgeprägten, jedoch im natürlichen Zustand geschlossenen Klüfte aufgreift,
- die hydraulische Stimulation mit wässrigen Fluiden ohne Umweltgefährdung einschließt und
- das Offenhalten der Klüfte ermöglicht.

Das hier entwickelte Konzept liegt derzeit zur bergamtlichen Prüfung vor.

2.7 Danksagung

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und von der Firma Exorka GmbH, Grünwald, finanziell gefördert, die Betreuung lag beim Projektträger Jülich. Am Gesamtprojekt waren weiterhin beteiligt: GeoTec Consult Markt Schwaben; GeoThermal Engineering GmbH, Karlsruhe; Universität Stuttgart, Institut für Angewandte Geophysik; Q-con GmbH, Karlsruhe; Hydroisotop GmbH, Schweitenkirchen; Geoforschungszentrum Potsdam sowie die Institute für Geotechnik und Geologie der TU Bergakademie Freiberg. Allen Beteiligten sei Dank ausgesprochen für die Unterstützung und den regen wissenschaftlichen Austausch.

2.8 Literatur

[1] Häfner, F., Sames, D & Voigt, H.D. (1992): Wärme- und Stofftransport. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 632 S.

[2] Amro, M. M. (2008): Polymer-Acid Solutions: Their Use for the Enhancement of Oil Reservoir Stimulation, Journal of Applied Polymer Science, Wiley Periodicals, Inc., Volume 110, Issue 3, 5th., pp. 1382-1387.

3 Stimulation von carbonatischen verkarstungsfähigen Gesteinen mittels CO₂

Broder Merkel, Herbert Klapperich, Anne Kaulisky, Nicolai-Alexeji Kummer, Alireza Arab, A. M. Al-Mukhtar

3.1 Fazit

Kohlenstoffdioxid bietet die Möglichkeit, in carbonatischen Gesteinen auf vorgegebenen Trennfugen die Öffnungsweite der Fugen und Trennflächen zu erweitern und damit die Permeabilität für Fluide signifikant und nachhaltig ohne den Einsatz von Stützmitteln zu vergrößern. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Anwesenheit bestimmter Spurenbestandteile (z.B. Mangan) stark abhängig und kann zurzeit nicht modelliert werden, weil die Prozesse, die zur Inhibition führen, noch nicht hinreichend erforscht sind. Durch den pulsformigen Einsatz von CO₂ und Wasser kann die Permeabilitätsverbesserung auch in Regionen erfolgen, die mehrere hundert Meter vom offenen Bohrloch entfernt sind.

3.2 Arbeit am Rahmenbetriebsplan

Für den Rahmenbetriebsplan wurde eine minimale Konfiguration erarbeitet. Im Gegensatz zur konzentrierten oder halbkonzentrierten HCl ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer mittelstarken Säure (H₂CO_{3(aq)}) deutlich geringer und benötigt daher mehr Zeit. Diese ist aber in einem realen Szenario gegeben. Der große Vorteil der Kohlenstoffsäure ist zudem, dass Sie im Gebirge an beliebiger Stelle aus überkritischem CO₂ und Wasser generiert werden kann. Im Gegensatz dazu wird die HCl ab dem Moment wirksam, wo sie den Bohrstrang verlässt. Damit wird das unmittelbare Feld um die Bohrung herum nahezu vollständig aufgelöst und damit möglicherweise sogar das Bohrloch instabil oder zerstört. Der Bereich außerhalb des Nahfeldes ist damit nicht stimulierbar. Deshalb wurde für die pulsweise Zugabe von überkritischen CO₂ und Wasser ein möglichst einfaches technisches Konzept entwickelt und die betriebliche Anlagen dafür konzi-

piert sowie Firmen gesucht, die solche Anlagen liefern können bzw. verleihen oder betreiben. Dieses Konzept wurde in dem bergrechtlichen Rahmenbetriebsplan integriert.

3.3 Autklavenversuche und Kinetik der Calcitlösung

Die Autklavenversuche wurden mit einem maximalen Druck von 150 bar und einer maximalen Temperatur von 150°C durchgeführt. Bei den untersuchten Gesteinsproben handelte es sich um Neuburger Bankkalk, Treuchlinger Marmor und Kehlheimer Riffkalk, die zu Beginn des Projektes als Analogproben in zugänglichen Steinbrüchen (siehe Zwischenbericht) gewonnen worden waren. Der Durchmesser der Probenkörper betrug 5 cm, die Höhe zwischen 5,0 und 7,0 cm. Vor allen Versuchen wurden die Proben getrocknet und gewogen.

Jeweils eine Gesteinsprobe wurde in den Autoklav eingesetzt, bis zur Probenhälfte mit destilliertem Wasser (DI) aufgefüllt, verschlossen und superkritisches CO₂ aufgegeben. Bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 150 bar wirkte das so entstandene CO₂-Wasser-Gemisch zwischen 10 und 14 Tage auf das Gestein ein. Nach Versuchsende wurde die Lösung für chemische Analysen abgezogen, Vorortparameter bestimmt, das Gestein getrocknet und ausgewogen.

Tabelle 2: Ergebnisse für Massedifferenz, pH und Leitfähigkeit

Probe		2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch
		B 2-3/3,0 m, senkrecht	B 1-3/4,5-4,8 m, waagrecht	B 3-3B/3,5-3,7 m, senkrecht, Teil 1
Parameter	Einheit	Treuchlinger Marmor	Neuburger Bankkalk	Kehlheimer Riffkalk
Gesteinsparameter				
Volumen Gestein	[cm ³]	137,44	98,17	107,99
Differenz Masse Gestein	[g]	-0,290	-0,245	-0,234
Differenz Masse Gestein	[%]	0,08	0,10	0,09
Differenz Volumen DI	[ml]	-10	-12,5	-10
Volumenaufnahme von DI im Gestein	[%]	7,28	12,73	9,26
Vorort-Parameter				
pH	[-]	6,51	6,50	6,819
Leitfähigkeit	[mS/cm]	4,06	3,67	3,53

Tabelle 3: Ergebnisse der chemischen Analyse mittels ICP-MS (Auszug)

	Na	Mg	Si	Ca	Fe
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
V2: B 2-3/3,0 m, senkrecht	0,934	4,12	3,01	203,3	0,159
V3: B 1-3/4,5-4,8 m, waagrecht	11,53	2,89	2,86	185,5	0,012
V4: B 3-3B/3,5-3,7 m, senkrecht	1,35	0,73	2,06	162,2	0,004

	Li	Mn	As	Ba
	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]	[µg/kg]
V2: B 2-3/3,0 m, senkrecht	4,99	82,38	0,732	44,61
V3: B 1-3/4,5-4,8 m, waagrecht	37,19	45,75	15,44	16,90
V4: B 3-3B/3,5-3,7 m, senkrecht	3475	733	10,24	7,51

Bei einer mittleren Porosität der Proben von ca. 10 Vol% wurde im Durchschnitt innerhalb von 15 Tagen eine Porositätsverbesserung um 1 % erreicht. Wenn diese vor allem auf Trennflächen auftritt, ist damit eine nennenswerte Verbesserung der Permeabilität verbunden. Die mittlere Leitfähigkeit von 3.8 mS/cm liegt deutlich über der Leitfähigkeit des Grundwassers in dieser Formation. Mangangehalte zwischen 45 und 740 µg/kg zeigen eine erhebliche Bandbreite. Dies gilt auch für andere Spurenelemente wie z.B. Fe, Ba, As und Li.

Prinzipiell gilt die Kinetik der Calcitauflösung als gut untersucht. Dies gilt aber nur für reine Kalke und destilliertes Wasser als Lösungsmittel. Experimente mit natürlichen Kalksteinen und natürlichem Wasser zeigen, dass es extreme Unterschiede gibt. Noch weniger vorhersehbar und modellierbar ist die Kinetik unter erhöhten Druck- und Temperaturbedingungen. Insbesondere die inhibierende Wirkungsweise von Spurenmetallen wie Mangan, Cadmium, Eisen aber auch von Sulfat sind bislang wenig gut verstanden. Aus diesem Grunde wurden verschiedene Kalke und Dolomite hinsichtlich ihrer Kinetik und unter dem Einfluss von Inhibitoren in Laborexperimenten untersucht. Die Versuche wurden als free-drift-Versuche mit Pulver-Präparaten durchgeführt. Neben der Untersuchung des Wassers mittels IC und ICP-MS wurden die Festphasen mit XRF und SEM-EDX untersucht.

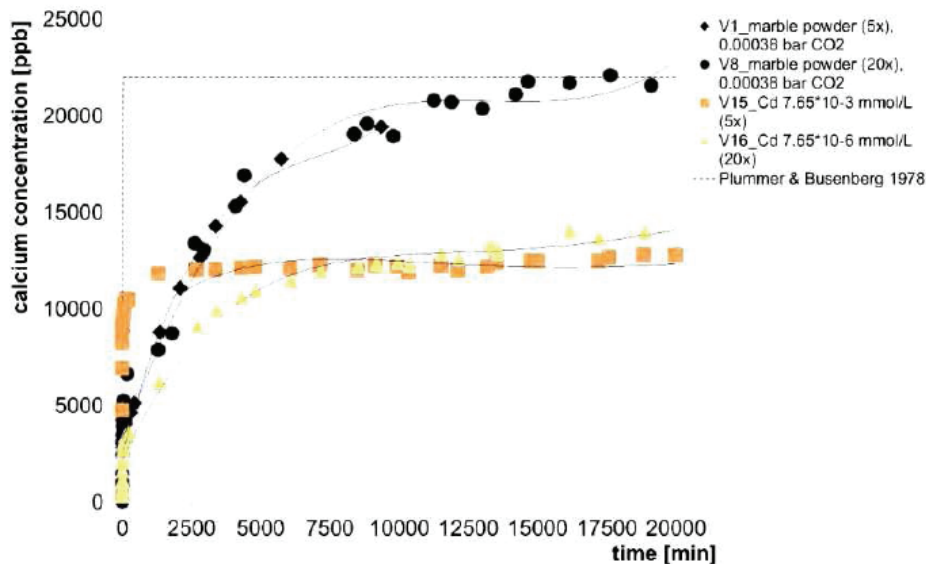


Abbildung 6: Änderung der Calcit-Löslichkeit und Kinetik durch Zugabe von $7.65 \cdot 10^{-6}$ mmol/l Cadmium

3.4 Modellierungen

Carbonate reagieren nicht mit überkritischen CO_2 . Erst im Kontakt mit Wasser bildet sich Kohlensäure, die dann mit Carbonaten reagiert. Dadurch werden existierende Klufflächen, vergleichbar mit der natürlichen Verkarstung, erweitert und damit besser durchlässig. Verbunden mit der Bildung von Kohlensäure ist auch eine Erniedrigung des pH-Wertes; diese wird allerdings durch die Reaktion mit dem Carbonatgestein gepuffert.

Mit TOUGH2 und TOUGHREACT wurden Modellierungen durchgeführt, um das Verfahren zur pulsweisen Injektion von überkritischem CO_2 und Wasser zu simulieren und die dafür notwendigen CO_2 -Mengen abzuschätzen. Dabei wurden die chemischen Reaktionen sowohl thermodynamisch als auch kinetisch modelliert. TOUGHREACT berücksichtigt dabei online die Veränderung der Porosität durch die Lösung des Calcits und damit auch die Veränderung der Permeabilität. Insbesondere die kinetische Modellierung benötigt Daten aus Feldversuchen, um das Reaktionsmodul kalibrieren zu können.

TOUGHREACT ist ein reaktives geochemisches Transportmodell, das auf dem multi-Phasen-Fluid und heat flow code TOUGH2 (Pruess, 1991, 1999) basiert. Die rezente Version von TOUGHREACT offeriert verschiedene EOS (equation of state). ECO2N EOS wurde für CO_2 -Sequestrierung in tiefen salinaren Grundwasserleitern entwickelt (Pruess & Garcia, 2001). ECO2

liefert demgegenüber eine akkurate Beschreibung der thermophysikalischen Eigenschaften von Wasser/CO₂-Mischungen bei Randbedingungen, die typischerweise bei der Injektion in tiefe Grundwasserleiter vorherrschen ($T > 35\text{ °C}$; $75\text{ bar} \leq p \leq 400\text{ bar}$). Zur Analyse reaktiver Fluide mit Gesteinen wurde TOUGHREACT mit TOUGH2/ECO2 kombiniert. Das Ergebnis war ein neuer Simulator unter dem Namen TOUGHREACT/ECO2 (Xu et al., 2003). Permeabilität und Porosität können sich durch chemische Reaktion im Laufe einer Simulation als Funktion der Zeit verändern. Diese Rückkopplung ist für die Fragestellung dieses Projektes elementar und kann durch TOUGHREACT modelliert werden. (Pruess et al., 1999).

Die räumliche Diskretisierung in TOUGH2 und TOUGHREACT ist in beiden Codes über die Methode der Integralen Finiten Differenzen (IFD) realisiert (Narasimhan & Witherspoon, 1976), weil Strömung und Transport bezogen auf das Gleichungssystem eine ähnliche Struktur haben. Das Prinzip der IFD-Diskretisierung und die Definition der geometrischen Parameter ergibt sich aus Abbildung 7.

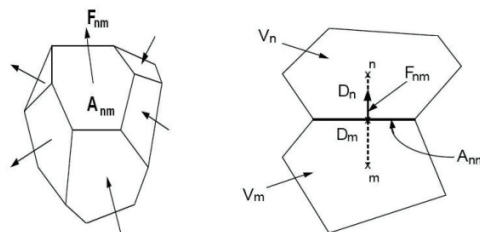


Abbildung 7: Diskretisierung und Geometrie gemäß "Integral Finite Differences" (nach Xu et al., 2012)

Für die in den folgenden Abbildungen gezeigten Ergebnisse wurde in eine 100 m lange freie Bohrstrecke überkritisches CO₂ mit einer Flussrate von 70 kg/s über einen Zeitraum von 70 Tagen gepumpt (Abbildung 8). Während der Injektionsphase erhöhte sich der Formationsdruck (Abbildung 9) und dies führte zu einer mechanischen Öffnung von Fugen und Klüften. Durch den Kontakt von CO₂ mit Wasser bildete sich Kohlensäure wie anhand des Absinkens des pH-Wertes beobachtet werden kann (

Abbildung 10). Deutlich zeigt sich, dass die pH-Absenkung und damit die Carbonatlösung auch in größerer Entfernung vom Bohrloch zu beobachten ist, obwohl in diesem Beispiel die Carbonatlösung thermodynamisch und nicht kinetisch kontrolliert modelliert worden ist.

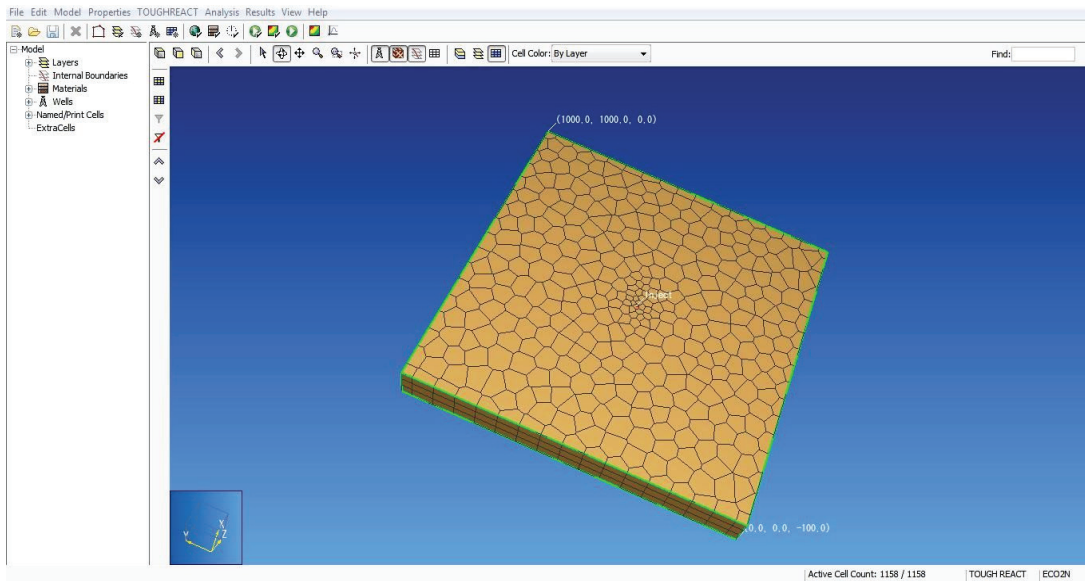


Abbildung 8: Modellgebiet mit Voronoi Gitter. Der Injektionsbrunnen liegt in der Mitte des Modellgebietes und ist durch Gitterverfeinerung gekennzeichnet.

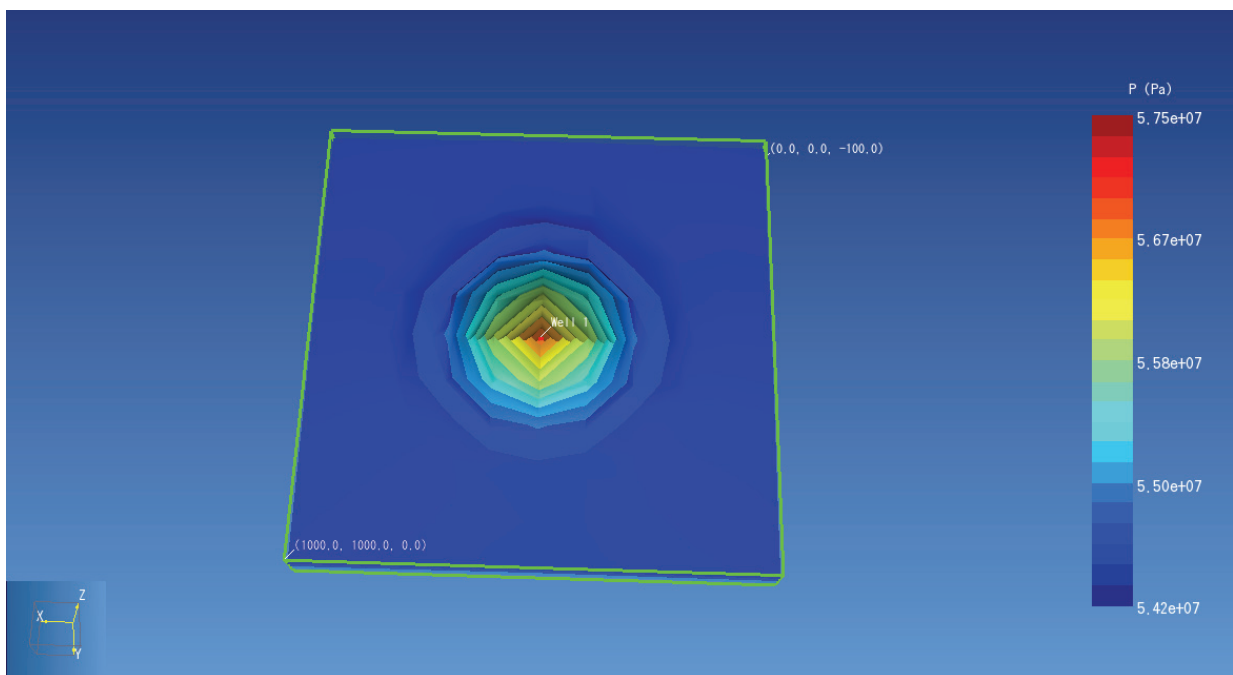


Abbildung 9: Druckverteilung nach 70 Tagen Injektion von überkritischen CO₂ mit 70 kg/s. Initialer Druck: $2 \cdot 10^7$ Pa

Tabelle 4: Hydrogeologische Parameter für die Simulation

Mächtigkeit der Schicht	100 m
Permeabilität	10^{-13} m^2
Porosität	0.12
Kompressibilität	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$
Temperatur	75 °C
Druck	100 bar
CO ₂ -Injektionsrate	40 kg/s

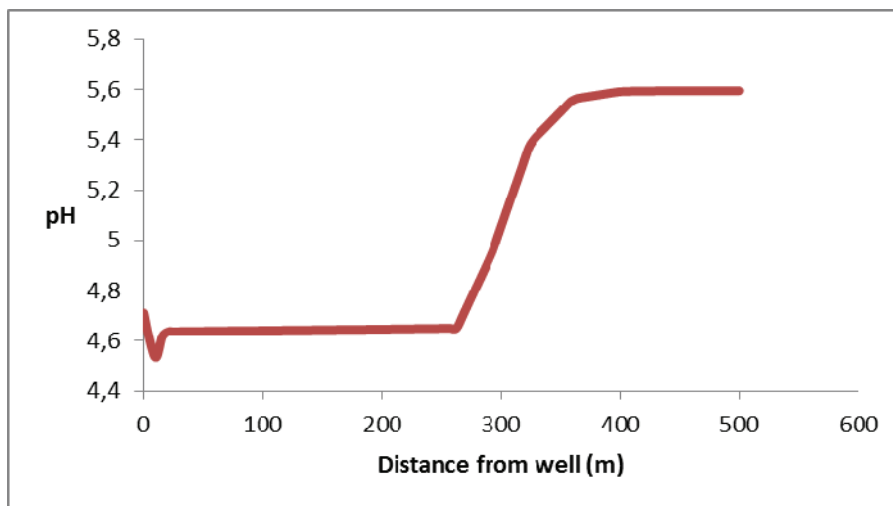


Abbildung 10: pH Werte um das Injektions Bohrloch nach 70 Tagen

3.5 Dissemination

Die bisherigen Ergebnisse wurden im Rahmen von vier Veranstaltungen einerseits den Bürgern von Mauerstetten und andererseits dem Fachpublikum in Dresden und Freiberg vorgestellt. Am 28. Februar 2013 wurde im Rahmen einer Konferenz über erneuerbare Energien in Dresden das Projekt Mauerstetten vor einem Fachpublikum präsentiert. Die Vorstellung des Projektes mit besonderem Fokus auf möglichen Risiken, dem Monitoring und Sicherheitsvorkehrungen erfolg-

te am 18. April 2013. Ca. 250 Teilnehmer kamen zu dieser Veranstaltung. Die dritte Veranstaltung war der Berg- und Hüttenmännische Tag (BHT) in Freiberg. Hier wurden am 14. Juni 2013 die Ergebnisse der Laborversuche und die Ergebnisse der Modellberechnungen vorgestellt und diskutiert. Am 26.9.2013 wurden Ergebnisse im Rahmen des Mine Water Symposiums vorgestellt, die auf den Modellrechnungen des Mauerstettenprojektes beruhen (Arab et al., 2013).

3.6 Literatur

Arab, A., Bertau, M., Mischo, H. and Merkel, B. (2013) Enhanced in-situ leaching - Modeling with TOUGH-REACT, Wissenschaftliche Mitteilungen 44 Mine Water Symposium Proceedings, 73- 80

Narasimhan, T. N., and Witherspoon, P. A. (1976) An integrated finite difference method for analyzing fluid flow in porous media, Water Resources Research, 12: 57- 64

Pruess, K. (1991) TOUGH2: A general numerical simulator for multiphase fluid and heat flow: Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-29400, Berkeley, California

Pruess, K., Oldenburg, C., and Moridis, G. (1999) TOUGH2 user's guide, Version 2.0, Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-43134, Berkeley, California

Pruess, K., and García, J. (2001) Multiphase flow dynamics during CO₂ disposal into saline aquifers, Environmental Geology, Springer, 42: 282-295

Xu, T., Apps, J. A., and Pruess, K. (2003) Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep arenaceous formations, Journal of Geophysical Research, 108 (B2): 2071, doi:10.1029/2002JB001979

Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., Zheng L., Pruess, K. (2012) TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Transport in Variably Saturated Geologic Media, Version 2.0

4 Seismisches Monitoring

Das Institut für Geophysik der Universität Stuttgart war als Unterauftragnehmer für das seismische Monitoring der Stimulationsmaßnahmen in der Bohrung Mauerstetten beauftragt. Im Anschluss an die Standorterkundung vom 10.2.2011 wurden die Fotos aufbereitet und zusätzliches Kartenmaterial beschafft. Es wurden etwa 15 Stellen vorselektiert an denen eine Bodenunruhemessung durchgeführt werden sollte. Erfahrungsgemäß ändert sich die Anzahl "im Feld" nochmals; dennoch wurden Störfaktoren wie Stromleitungen, Straßen, Ansiedlungen etc. identifiziert. Da die Standorte teilweise in Natur- bzw. Wasserschutzgebieten liegen, wurden entsprechende Anfragen an die zuständigen Behörden vorbereitet. Ein Arbeitsprogramm wurde erstellt und eingereicht. Geräte und Material, welches zur Durchführung einer Messung benötigt wird wurde gewartet und getestet, um es in einem Zustand zu halten der einen schnellen Einsatz möglich macht, um keine Projektverzögerung unsererseits zu verursachen.

Für den Fall auftretender induzierter Seismizität durch die Reservoirverbesserung wäre dies bis zu einem Signal-Rausch-Verhältnis von 2:1 detektiert worden. Es war uns zu keiner Zeit gestattet, Referenzwerte zu erheben. Erfahrungsgemäß liegen diese Werte für bisher von uns durchgeführte Messkampagnen im industriellen Umfeld (# 3,7,8,11 in

Abbildung 11) im Bereich von 10 nm (WA-Simulation) bzw. ~ 500 nm/s. Magnitude $M_I=0$ Ereignisse wären somit noch lokalisierbar.

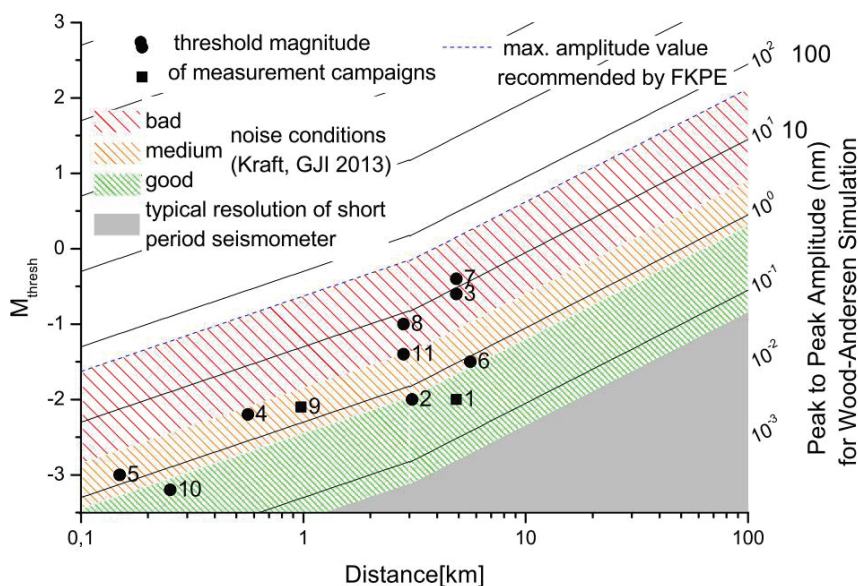


Abbildung 11: Detektionsschwelle bisheriger Messkampagnen

Im Falle ausbleibender Seismizität gilt der Umkehrschluss: Durch die Ableitung der Detektionsschwelle aus den Rauschwerten können Erdbeben mit größeren Magnituden ausgeschlossen werden. Die vorher angeführten Bodengeschwindigkeiten liegen mehr als eine Magnitude unterhalb der Spürbarkeitsschwelle sowie 2,5 Magnituden unterhalb der Schadensschwelle. Sollte während der Messung kein seismisches Ereignis auftreten, kann eine Wahrnehmung durch Anwohner sowie Schäden ausgeschlossen werden.

5 Zusammenfassung

Die Kalke des Bayrischen Molassebeckens weisen sehr unterschiedliche Verkarstungsformen und damit sehr unterschiedliche Permeabilität auf. Somit sind über eine einzige Bohrung durchaus über 100 l/s förderbar während es in anderen Bereichen auch weniger als 0,1 l/s sein können. Damit ist zunächst die Fazies der Jura-Gesteine ein wichtiger Parameter. Ziel des Forschungsprojektes war es, zu erkunden, ob mittels hydraulischer und chemischer Stimulation eine signifikante und nachhaltige Verbesserung der Permeabilität erreicht werden kann. Die dazu geplanten Laborversuche wurden durchgeführt und zeigten sehr positive Ergebnisse, die auch durch thermodynamische und kinetische Modellrechnungen unteretzt werden konnten. Die im Projekt geplanten in-situ-Versuche zur hydraulischen Stimulation in Verbindung mit Salzsäure und CO₂ kamen nicht zum Einsatz, da die bergrechtlichen Genehmigung auch nach 2 Jahren nicht erteilt wurde und deshalb das Forschungsprojekt abgebrochen werden musste.