

* Institut für Angewandte Geologie
Freie Universität Berlin
Wichernstr. 16
1000 Berlin 33

** Geologisch-Paläontologisches Institut
der Universität Kiel
Olshausenstr. 40/60
2300 Kiel

Zwischenbericht über erste Ergebnisse der Hydrochemie
(Pumpversuch vom 07. 04. 90–11. 04. 90)
an der KTB-VB

A. Pekdeger *
C. Sommer-von Jarmersted *
H. Woith **

ZWISCHENBERICHT ÜBER ERSTE ERGEBNISSE DER HYDROCHEMIE
(PUMPVERSUCH VOM 7.4.90 - 11.4.90) AN DER KTB-VB

A. Pekdeger *
C. Sommer-von Jarmersted *
H. Woith **

1. Zusammenfassung

Der Verlauf des Pumpstest an der KTB-VB vom 7.4.90 bis 11.4.90 konnte im Hinblick auf die hydrochemischen Parameter, trotz einiger bohrtechnischer Probleme, verändertem Testvolumen und nicht immer konstanten Fördervolumen, erfolgreich beurteilt und überwacht werden. Das Ziel des Tests, Formationswässer aus 4000 m Tiefe zu beproben, ist nach den dargestellten Ergebnissen (siehe Abb. 1-4) erreicht worden. Mit der zeitlichen Änderung der Ionenkonzentrationen im Verlaufe des Pumpstests, läßt sich die Entwicklung von den süßen Zirkulationswässern über eine Süß/Salzwasser-Mischzone bis hin zum Aufstieg hochsalinärer Formationswässer eindeutig aufzeigen (siehe Abb. 3). Auch die anderen dargestellten Parameter lassen diese Phasen des Pumpstests - Förderung des Süßwassers, der Mischungszone und des Formationswassers - erkennen, wobei die elektrischen Leitfähigkeiten dies am Eindeutigsten widerspiegeln. Obwohl keine Markierungsstoffe für den Test eingesetzt werden konnten, weisen die konstanten Ionenkonzentrationen der Hauptinhaltsstoffe zum Ende des Versuches (Abb. 3), darauf hin, daß unvermishtes Tiefenwasser über mehr als 20 Stunden gepumpt wurde. Inwieweit doch noch geringste Kontaminationsspuren von Spülmittelzusätzen im Salzwasser vorhanden sind, läßt sich noch nicht eindeutig ausschließen (siehe Abschnitt 5 und Abb. 4).

Abstract

During the pumping-test from april 7.th to 11.th the hydrochemical parameters could be succesfully controlled and adequate sampling was done. Although technical problems had to be encountered. The objektive of the test, sampling of formation water from 4000 m was reached. Due to continous measurements of hydrochemical parameters and a 2-hours sampling interval (fig. 1-4) it could be shown that highly saline waters could be sampled at the surface after the low saline circulation fluid was pumped out (fig. 3). Most of the measurements show the increase of salinity from the circulation water, a mixing zone to the saline formation water. This can be seen by the measurements of electrical conductivity (in fig. 1) which was registrated continuously. Although no tracer could be used due to technical difficulties, the ionic concentrations show that formation water could be extracted for 20 hours as measured at the surface. The amount of rest contamination can not be quantified adequately before the analytical work is completed.

Anschrift der Autoren: *Institut für Angewandte Geologie, Freie Universität Berlin, Wichernstr. 16, D-1000 Berlin 33.

**Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Kiel, Olshausenstr. 40/60, D-2300 Kiel.

2. Einleitung

Bei der Planung des Hydraulik- und Fluidtestprogramms war der Packereinbau in einer Teufe von 3800 m mit einem entsprechenden Testvolumen von ca. 12 m³ zugrunde gelegt worden.

Aufgrund bohrtechnischer Probleme mußte das Testprogramm umgestellt werden. Der Packer wurde in einer Teufe von 1100 m gesetzt; somit erhöhte sich das für die Probennahme uninteressante Fördervolumen von im wesentlichen Zirkulationswasser (Leitungswasser) von 12 auf ca. 38 m³.

Wegen des vorgegebenen begrenzten Zeitrahmens war damit zwangsläufig eine drastische Reduzierung des ursprünglich angestrebten 6-fachen Volumenaustausches verbunden.

Aus technischen Gründen unterblieb der geplante Einsatz von Markierungsstoffen während der Zirkulationsphase, so daß die Abschätzung der Fluidkontamination während des Pumptests lediglich über physikochemische und chemische Parameter erfolgen konnte.

3. Pumpzeit, Förderrate und Austauschrate

Der Pumptest begann am 07.04.90 um 23⁰⁰ und endete am 11.04.90 um 18⁰⁰, d. h. die Förderzeit betrug 92 Stunden.

Da das Flowmeter im Verlauf des Tests ausfiel, lassen sich die Förderraten nicht genau festlegen. Die Angaben schwanken zwischen 10 und 15 l/min. Das Gesamtfördervolumen betrug nach OSTROWSKI (Baker/Lynes & ITA) 71,0 m³; dies entspricht einem 2-fachen Volumenaustausch.

4. "In-situ" Messung der physikochemischen Parameter

Der ph-Wert (pH), die Redoxspannung (Eh), die Temperatur (T), die Leitfähigkeit (LF) und der Sauerstoffgehalt (O₂) wurden während des Pumptests kontinuierlich aufgezeichnet. Dies geschah im kontinuierlichen Durchfluß, wobei sich die Meßsonden in einem Durchflußgefäß befanden, um einen Zutritt von Luftsauerstoff zu unterbinden. Die Meßsonden wurden mit einem durchschnittlichem Volumenstrom von 0,3 l/min umspült.

Die Meßapparaturen waren anfänglich über einen Bypass hinter dem Lynes-Entgaser mit dem Hauptstrang verbunden, später aufgrund des geringen Druckgefälles direkt am ersten T-Abzweig - also vor dem Entgaser.

Die in-situ Messungen erfolgten parallel mit zwei kompletten Meßgarnituren, zusätzlich wurden zeitweilig bis zu zwei weitere Leitfähigkeitsmeßgeräte hinzugenommen. Die Daten wurden stündlich manuell abgelesen, ein Gerätesatz war zur kontinuierlichen Aufzeichnung mit einem Datenlogger, der zweite Gerätesatz mit zwei Schreibern, zusätzlich verbunden.

5. Probennahme und -behandlung, Bestimmung chemischer Inhaltsstoffe

Im Abstand von zwei Stunden wurden von der Arbeitsgruppe der FU-Berlin fünf Proben für die weiteren Bestimmungen am Probennahmeschlauch des ersten T-Abzweiges (Aufbau der Meßapparaturen und Installationen siehe HEINISCH in diesem Heft) entnommen. Davon entfielen zwei 500 ml Proben in Kautexflaschen für das KTB-Feldlabor, zwei 50 ml Proben in Kautexflaschen für die eigenen Analysen und eine Probe für die sofortige Bestimmung der Alkalität (Säureverbrauch bis pH 4,3, m-Wert). Die Proben für das Feldlabor dienten zur Bestimmung vor Ort und als Archivmaterial. Sie wurden nicht weiter behandelt. Die 50 ml Proben wurden im Anschluß feinfltriert (0,45 μ m) und je eine Probe mit HNO₃-suprapur auf einen pH < 2 angesäuert. Diese Proben werden für die weiteren Bestimmungen am Institut für Angewandte Geologie (FU-Berlin) verwandt.

Vom KTB-Feldlabor wurden mittels Ionenchromatographie (IC) die Anionen CL und SO₄ und mit einer ICP- AES die Kationen Na, Ca, Li, K, Sr, Ba, Fe, Mg, Mn, und Zn bestimmt. Von diesen Parametern lagen bereits während des Pumptests erste Analyseergebnisse vor, die gemeinsam mit den ermittelten physikochemischen Größen, die Grundlage für die Überwachung des Pumptestverlaufes darstellten. Nach dem "Durchbruch" des Formationswassers konnten jedoch nicht mehr alle oben aufgeführten Ionen bestimmt werden.

Am Institut für Angewandte Geologie werden die oben aufgeführten Ionen sowie weitere Ionen und Parameter mit ionenspezifischen Analysenverfahren wie Photometrie, Titration, Flammenphotometer, AAS-Flamme und AAS-Graphitrohr nochmals einzeln bestimmt.

6. Verlauf des Pumptests und erste Ergebnisse

Durch den Förderstrom der Pumpe wurden Farbreste vom Pumpengestänge in blättriger Form, metallischer Gestängeabrieb und Gewindefett mit zutage gerissen, die mehrmals das Flowmeter und die Zuläufe zu den Durchflußmessungen verstopften. Dies verursachte letztendlich den Ausfall des Flowmeters und führte zur mehrmaligen kurzzeitigen Reduzierung der Fördermenge und zur Unterbrechung des Förderstroms für die Durchflußmessungen. Dies war besonders nach dem Aufstieg des Formationswassers festzustellen. Diese Unterbrechungen wirkten sich störend in Form von größeren Schwankungen auf die kontinuierliche Erfassung der physikochemischen Parameter aus. Die Bedeutung für die chemische Zusammensetzung der Wässer wird z. Z. untersucht.

In den Abbildungen 1 und 2 ist die Entwicklung der Leitfähigkeit, der Temperatur, des pH-Wertes und des Eh, auf der Basis der stündlichen Beobachtungen, aufgetragen. An Hand der Leitfähigkeiten (Abb.1) läßt sich schon deutlich der Aufstieg hoch-

mineralisierter Formationswässer darstellen. Der Kurvenverlauf bestätigt die vorhergesagte scharfe Trennung zwischen Süß- und Salzwasser mit einer geringen Durchmischungszone. Die langen Austiegszeiten bewirken eine Abkühlung des 118 °C heißen Formationswassers bis zum Austritt an der Oberfläche auf im Mittel ca. 12 °C (Abb.1). Weiterhin wird ein Tag- und Nachtgang der Temperaturen angezeigt, der aber auf die Schlauchauslage von mehreren 10-er Metern an der Oberfläche und die kühlen Umgebungstemperaturen während der Nächte zurückzuführen ist.

Nach dem Aufstieg der Formationswässer traten erhebliche meßtechnische Probleme bei allen Leitfähigkeitssonden auf, und zwar in der Form, daß trotz ständiger Elektrodenreinigung die Meßwerte in kurzer Zeit deutlich wieder absanken (z.T. mehrere 1.000 μS pro Stunde). Dies deutet sich auch in der Graphik an, wobei zum Ende des Pumptests durch häufigeres Reinigen und wahrscheinlich durch Abnahme der Ursachen stabilere Meßwerte wieder erreicht wurden. Der achsenparallele Kurvenast zum Ende des Pumptests mit Leitfähigkeiten um $\text{LF}_{25^{\circ}\text{C}} = 82.000 \mu\text{S}$ zeigt, daß das Zirkulationswasser sicher abgepumpt wurde.

Die pH- und Eh-Messungen (siehe Abb. 2) weisen in ihrem Verlauf stärkere Schwankungen auf, die sich größtenteils auf die Unterbrechungen des Förderstroms, bzw. auf Veränderungen der Durchflußmenge, worauf beide Sondentypen sensibel reagieren, zurückführen lassen.

Wenige Stunden nach dem Pumpbeginn stellen sich pH- und Eh-Gleichgewichte für die Zirkulationswässer ein, die im weiteren Verlauf leicht fallende Tendenzen, besonders für die Eh-Werte, zeigen. Bemerkenswert sind die hohen pH-Werte, die deutlich im alkalischen Bereich liegen. Auffällig ist der deutliche pH Anstieg auf pH 11,5 und das Absinken der Eh-Werte auf Eh -580 mV kurz vor der Vermischungsfront, sowie der nachfolgende steile pH Abfall auf pH 8,3 und das wiederansteigen der Eh-Werte mit dem Erscheinen der Formationswässer (siehe auch Abb. 1, 3 und 4). Zum Ende des Pumptests lag der pH bei 8,38, also noch schwach alkalisch, und der Eh von -230 mV weist auf stark reduzierende Verhältnisse. Dieser pH dürfte mit Sicherheit nicht dem pH unter Lagerstättenbedingungen entsprechen. Hier müssen erst noch geochemische Modellierungen erfolgen, um das Lagerstättenmilieu schlüssig zu beschreiben.

Das in der ersten Phase geförderte Zirkulationswasser war sehr stark getrübt und wies eine bräunlich-schwarze Färbung auf. Nach dem Filtrieren waren diese Wässer klar und farblos; ein auffälliger Geruch konnte nicht festgestellt werden. Die Filtrationsrückstände bestanden neben den oben schon erwähnten Stoffen in dieser Phase im wesentlichen aus einer kalkhaltigen Substanz, die wahrscheinlich von der Bohrlochzementation her stammt. Mit dem Aufstieg der Mischungszone wurden die Wässer zusehens klarer und waren zum Ende des Versuches völlig klar. Die Rückstände auf den Filtern bestanden jetzt überwiegend aus metallischen Komponenten und einem "schmierigen" Anteil, der

auf Gewindefett deutet. Die metallischen Rückstände konnten durch eine RDA-Übersichtsaufnahme und durch ihre magnetischen Eigenschaften diagnostiziert werden.

Nach dem Ausbau des Pumpengestänges wies dieses zum Teil erhebliche Abriebspuren auf, womit sich die metallischen Rückstände auf den Filtern erklären.

Nach dem Filtrieren konnte besonders bei den Wässern aus der Mischungszone eine leicht gelbliche Färbung festgestellt werden. Diese Wässer wiesen alle einen sehr stark muffigen Geruch auf, der aber nicht näher bestimmbar war. H₂S-Entgasungen konnten nicht wahrgenommen werden.

In den Abbildungen 3 und 4 sind erste Ergebnisse der chemischen Analysen vom Institut für Angewandte Geologie aufgetragen. Der enge Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit (Abb. 1) und den Konzentrationen chemischer Inhaltsstoffe (Abb. 3) wird in der Zusammenschau deutlich. Die Zirkulationswässer besitzen nur geringe Lösungsinhalte, mit dem Aufstieg der Mischzone steigen die Ionenkonzentrationen sprunghaft an, und erreichen bereits nach wenigen Stunden konstante, die Formationswässer charakterisierende Werte. Lediglich die Cl-Konzentrationen der Formationswässer weisen gewisse Schwankungen auf. Diese lassen sich aber eindeutig auf Verdünnungsabweichungen bei der Analytik zurückführen, da bei mittleren Cl-Gehalten von 41.000 mg/l und einer analysenbedingten Verdünnung von 1:500, bereits geringste Abweichungen erhebliche Auswirkungen auf den Endwert haben. Neben Chlorid sind die Kationen Natrium und Kalzium die Hauptinhaltsstoffe der Tiefenwässer, wonach diese als Ca-Na-Cl-Wässer anzusprechen sind.

Die in der Abbildung 4 dargestellten Inhaltsstoffe zeigen ein von den bisherigen Graphiken abweichendes Bild. Zwar werden wie bei allen anderen Parametern auch die drei unterschiedlichen Ereignisse des Pumptests (Zirkulations-, Misch- und Formationswasser) angezeigt, jedoch befinden sich hier die höchsten Konzentrationen für DOC und der Alkalität im Bereich der Mischungszone. Die Werte für die Alkalität wurden als HCO₃-Werte eingegeben, eine Umrechnung auf HCO₃ + CO₃ ist noch nicht erfolgt.

Auffallend ist das Zusammentreffen des DOC- und Alkalitäts-Peaks. Hier wird eine Beeinflussung der Alkalitätsmessung durch das DOC vermutet, die noch überprüft werden muß. Überhaupt sind die hohen DOC-Gehalte (DOC=gelöster organischer Kohlenstoff) mit bis zu über 700 mg/l sehr ungewöhnlich. Da bei der DOC-Bestimmung sämtliche gelöste organische Kohlenstoffverbindungen erfaßt werden, könnten hier die bei der Bohrung im Teufenabschnitt 3800 - 4000 m als Schmierstoffadditive zugesetzten Esteröle eine Erklärung liefern. Beim Bohrvortrieb sind die Ester wahrscheinlich in die Klüfte des Gebirges eingedrungen und sind beim Auszirkulieren mit Frischwasser nicht vollständig miterfaßt worden. Das Erscheinen der "DOC-Anomalie" fällt auch mit den organoleptischen Beobachtungen (Gelbfärbung und inten-

siver Geruch), sowie auch mit der ständigen "Vergiftung" der Leitfähigkeitselektroden zeitlich zusammen.

Bedeutsam ist für die weiteren Betrachtungen, daß die DOC-Gehalte nicht wieder vollständig zurückgehen. Inwieweit dies mit der Löslichkeit von Methan im Formationswasser zusammenhängt oder ob das Tiefenwasser doch noch mit Spühlungszusätzen kontaminiert ist, kann zur Zeit noch nicht geklärt werden. Hier werden die Ergebnisse aus den Isotopenuntersuchungen (GSF, München) wichtige Anhaltspunkte liefern.

Der in der Abbildung 4 dargestellte Verlauf der SiO_2 -Konzentrationen ist dahingehend abweichend, daß in den Formationswässern mit fortdauernder Pumpzeit die SiO_2 -Gehalte noch weiter schwach ansteigen.

In den Abbildungen 5 und 6 sind die vor Ort durchgeführten Isotopenuntersuchungen dargestellt.

Die Radioaktivität in der Gasphase wurde in einem α -Counter kontinuierlich registriert. In der Abb.5 sind sie als Radon ($\text{Rn} - 222$) angegeben. Das kurzlebige Thoronisitop ($\text{Rn} - 220$) konnte in der Gasphase in höheren Konzentrationen nicht nachgewiesen werden. Die Messung in der Gasphase erfolgte hinter dem Massenspektrometer des KTB-Feldlabors. Darüberhinaus wurden stündlich die Radongehalte (^{222}Rn) und Thorongehalte (^{220}Rn) aus einer 1L Wasserprobe durch belüften extrahiert und gemessen. Das Verhältnis Radon/Thoron weicht von denen der Gasmessungen ab. Die Ergebnisse wurden noch nicht auf die Aufstiegszeiten korrigiert. Im allgemeinen zeigen die Abbildungen ebenfalls die bereits beschriebenen drei Phasen des Pumptestes. Die Schwankungen sind vermutlich auf veränderte Fördervolumen zurückzuführen.

7. Ausblick auf folgende Untersuchungen

Nachdem die Analysenergebnisse der bisher noch nicht vollständig untersuchten Ionen vorliegen, wird im folgenden der wesentliche Schwerpunkt in der geochemischen Modellierung der Fluide liegen. Mit Hilfe dieser Modellbetrachtungen lassen sich die nötigen Korrekturen, im wesentlichen Temperatur-, Druck-, CO_2 - und pH-Korrekturen, vornehmen, um die Mineralgleichgewichte unter Lagerstättenbedingungen zu beschreiben. In diese Betrachtungen müssen die Ergebnisse der Gas- und Isotopenuntersuchungen mit einbezogen werden.

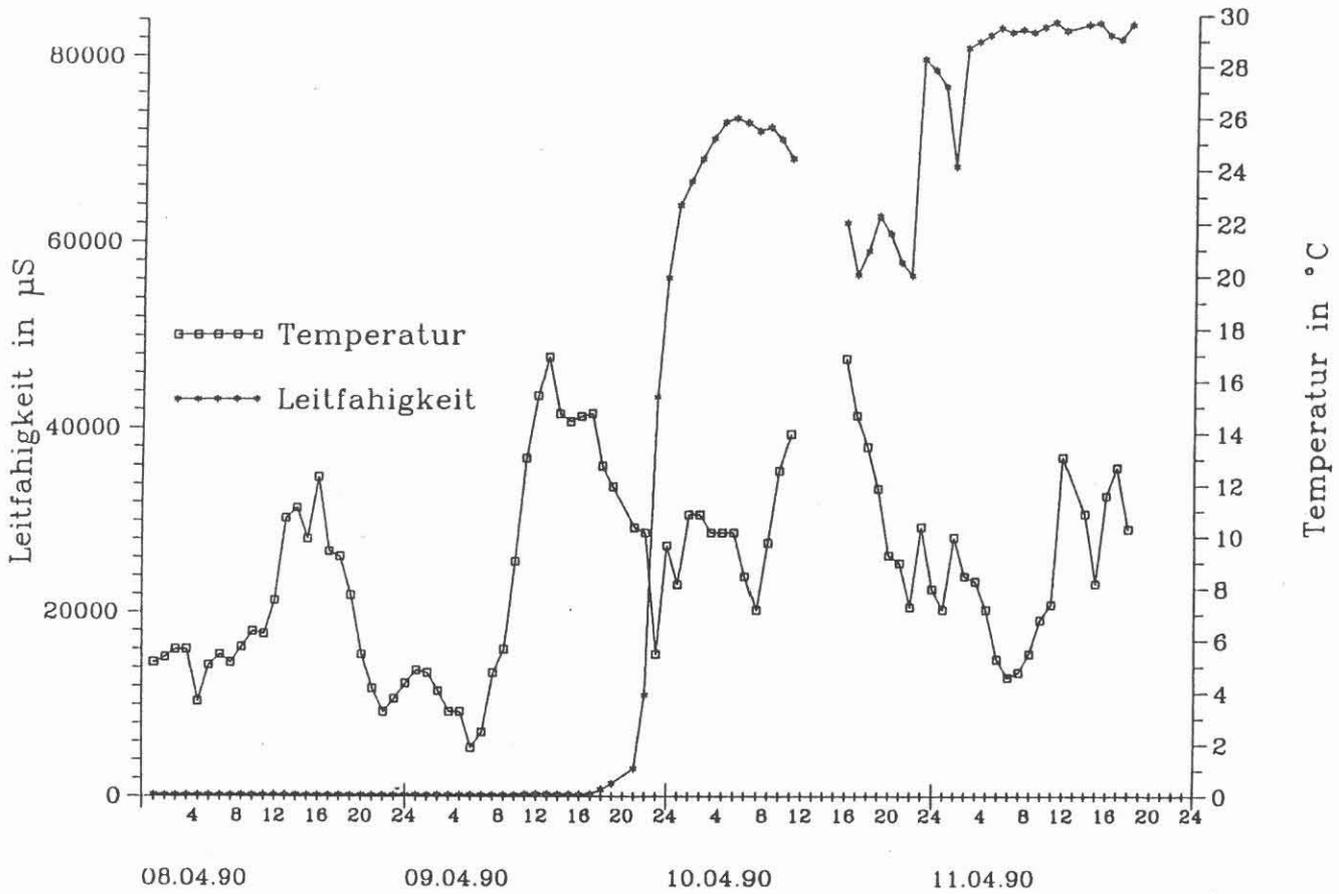


Abb. 1: Leitfähigkeits- und Temperaturverlauf beim Pumptest KTB-VB (Analysen der FU-Berlin)

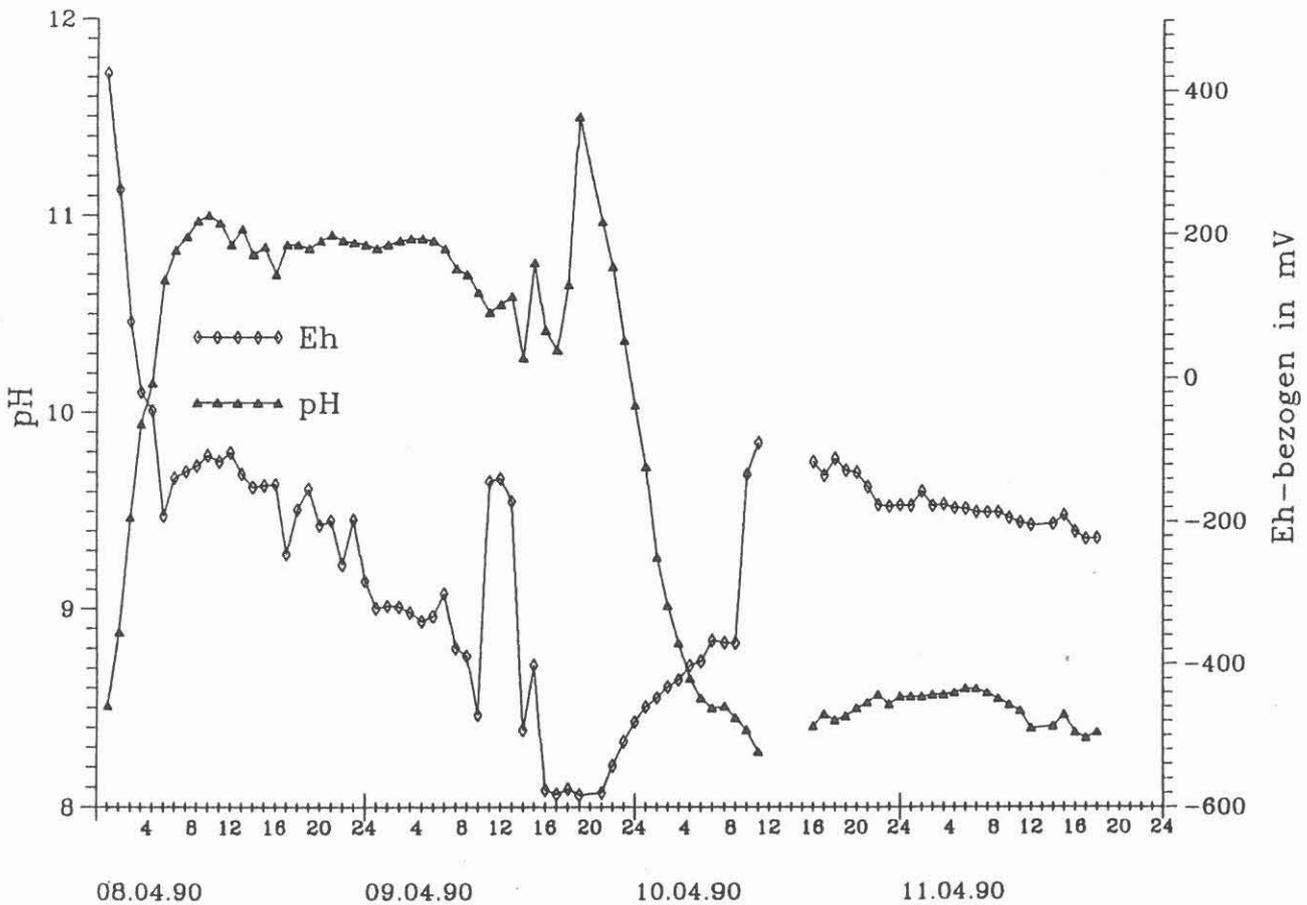


Abb. 2: pH- und Eh-Verlauf beim Pumptest KTB-VB (Analysen der FU-Berlin)

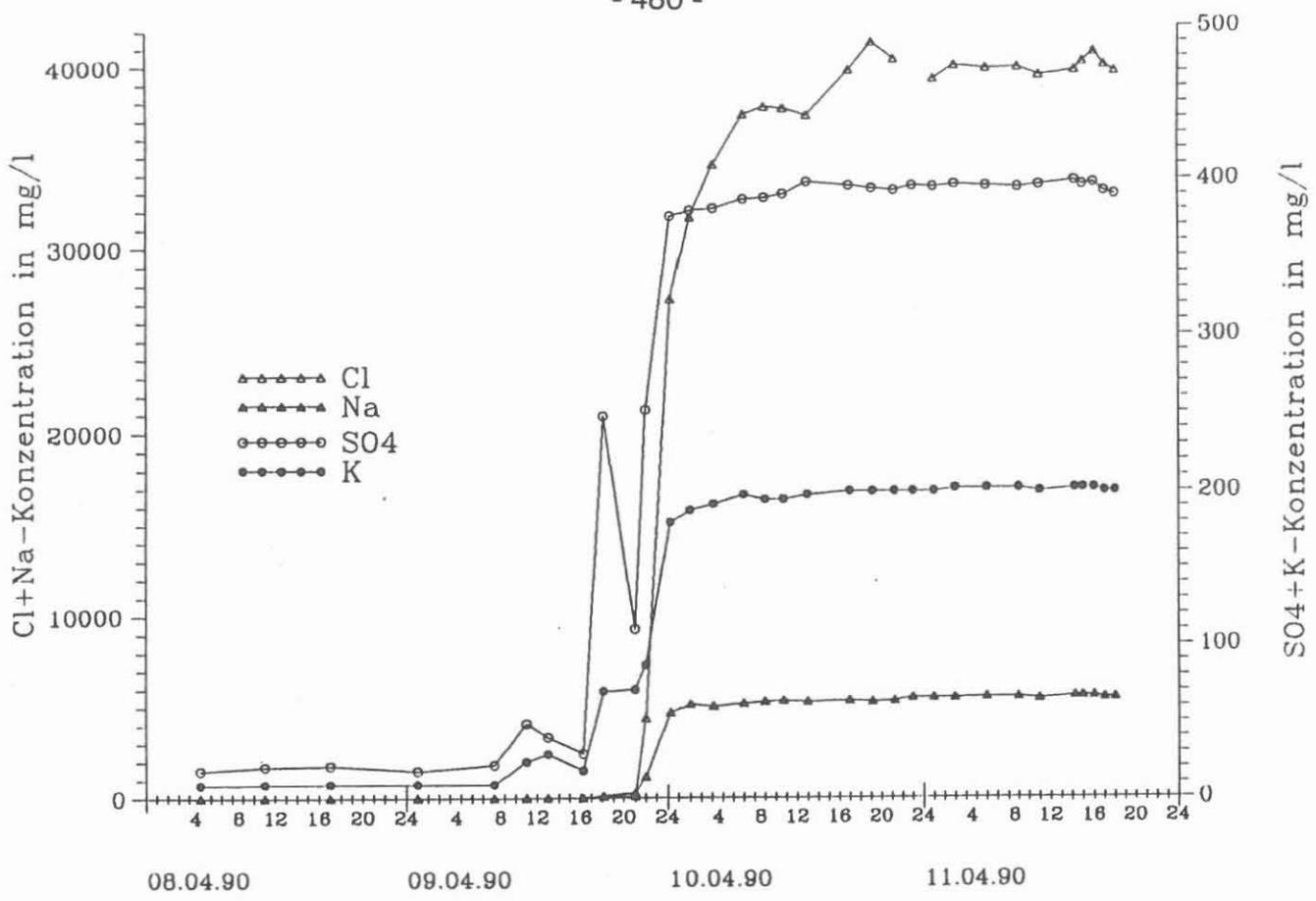


Abb. 3: Cl-, SO₄-, Na- und K-Konzentrationen während des Pumptests KTB-VB (Analysen der FU-Berlin)

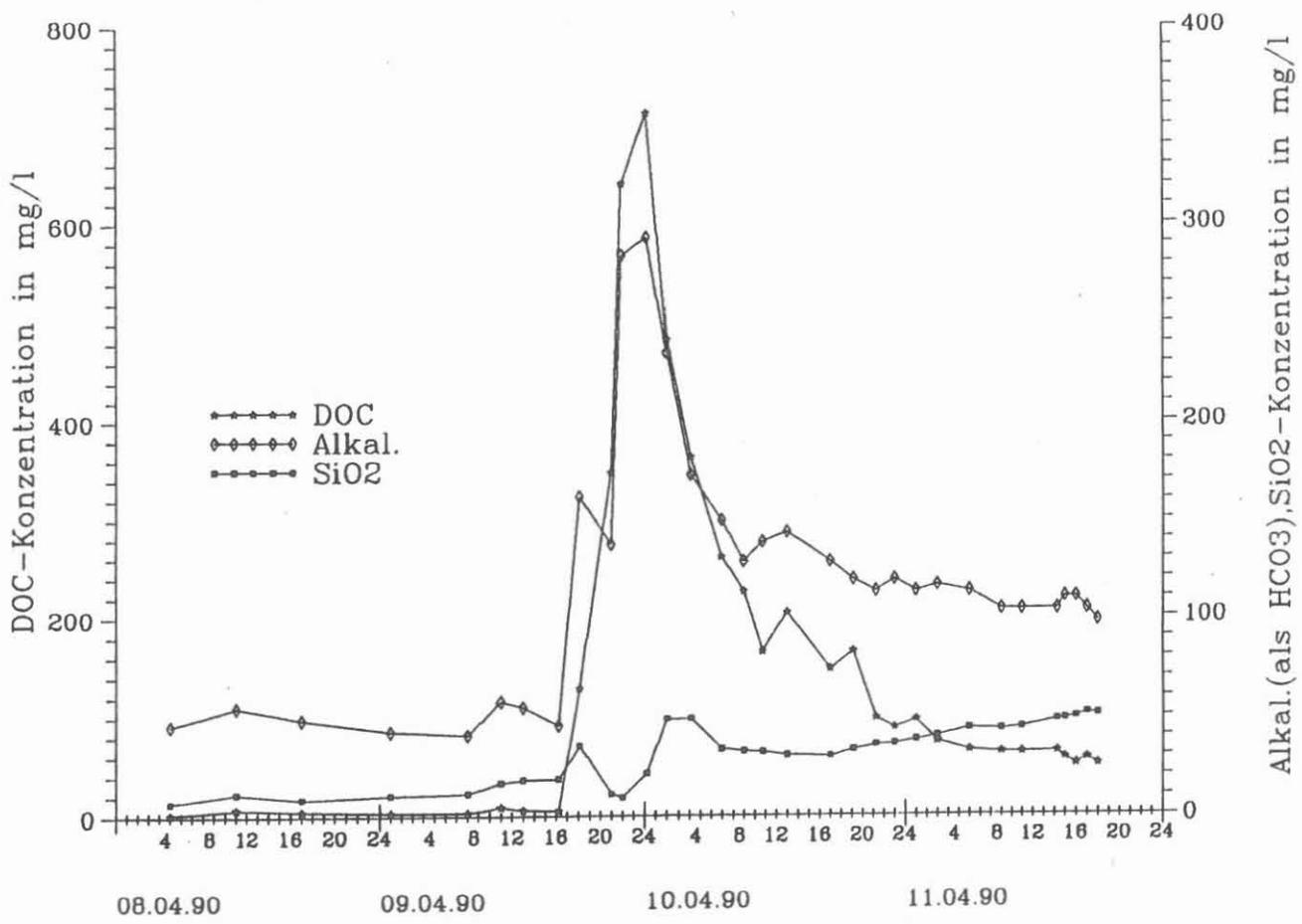


Abb. 4: DOC-, Alkalitäts- und SiO₂-Konzentrationen während des Pumptests KTB-VB (Analysen der FU-Berlin)

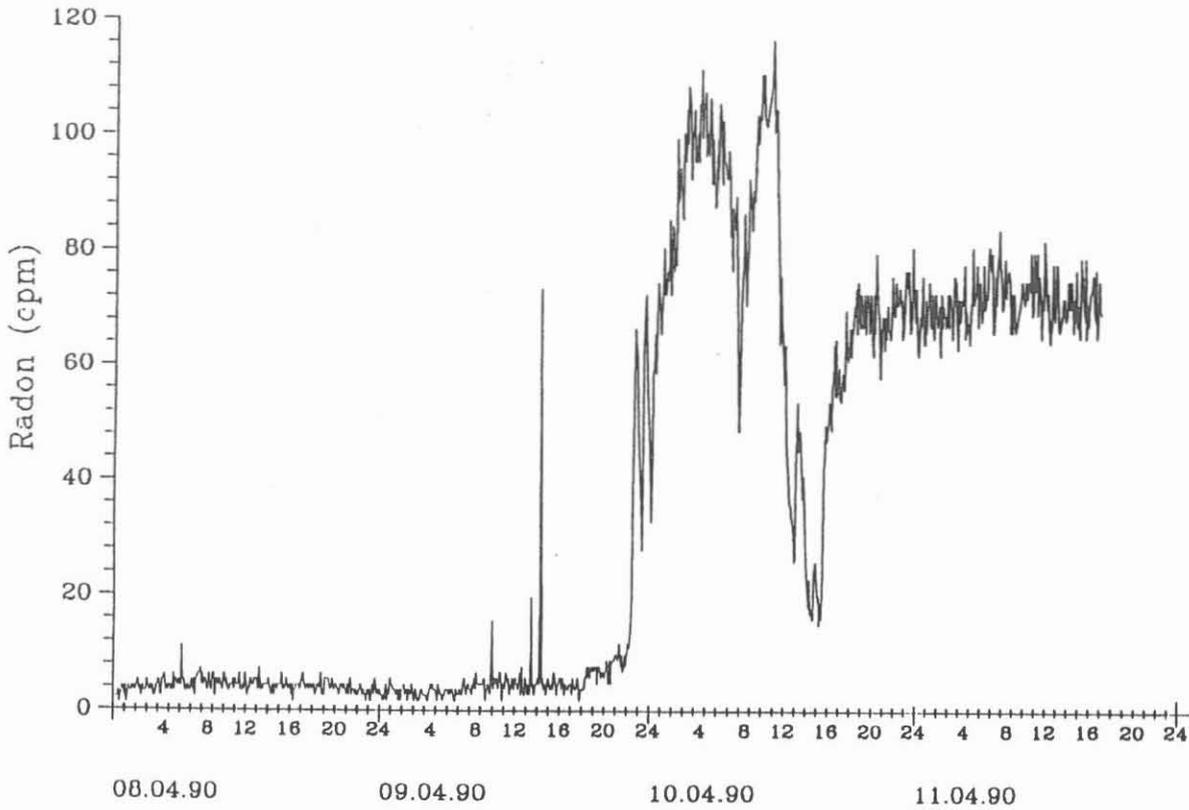


Abb. 5: Radon 220-Aktivität in der Gasphase während des Pumpstests KTB-VB (Analysen der Universität Kiel)

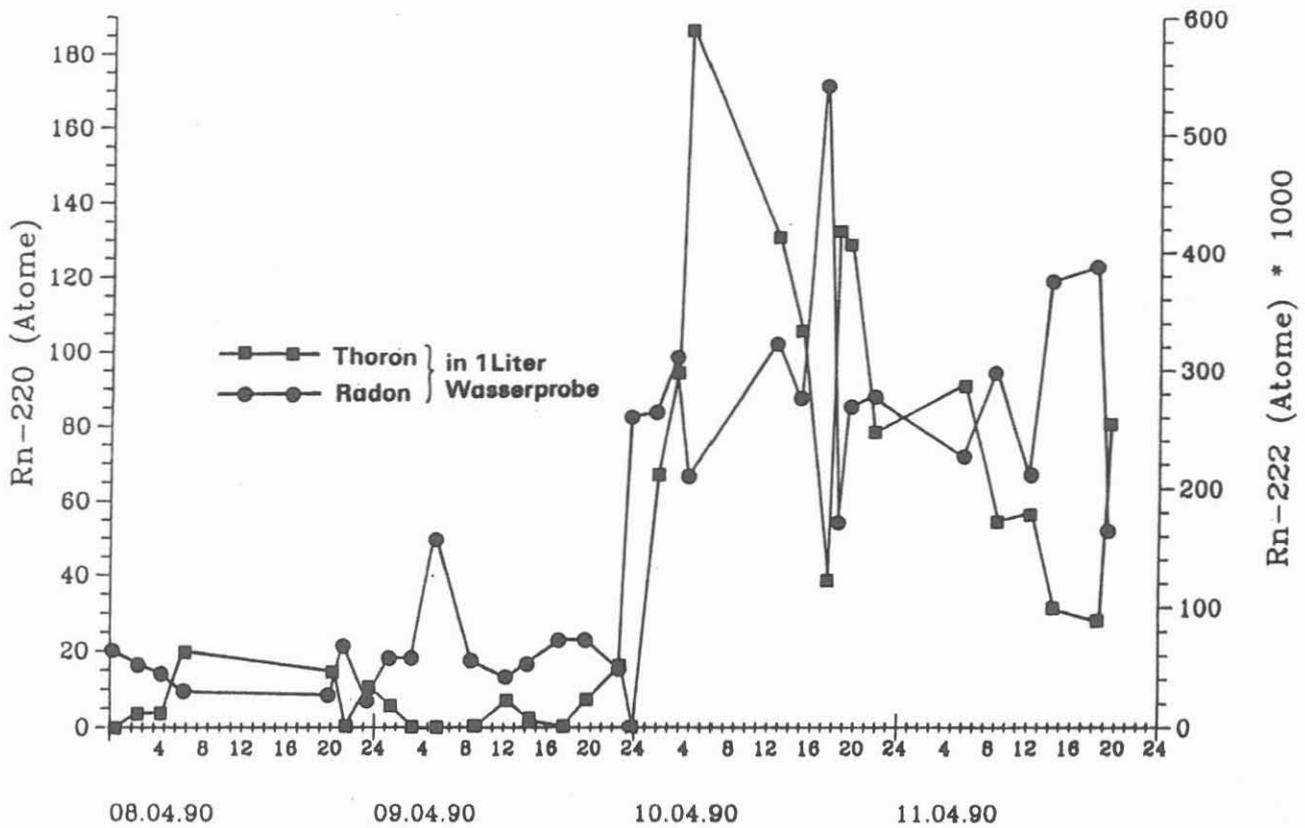


Abb. 6: Vergleich Radon (Rn-220) und Thoron (Rn-222) in Wasserproben während des Pumpstests KTB-VB (Analysen der Universität Kiel)