

**Keimbildungsgesteuerte Zementation in geothermisch nutzbaren Reservoiren**

**-Reaktive Transportsimulationen auf der Porenskala-**

von

Mario Mürmann

Diplomarbeit in Physik

vorgelegt der

Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

im Juli 2007

angefertigt am

Lehrstuhl Applied Geophysics and Geothermal Energy  
im Energy Research Center der RWTH Aachen

Berichter:

Prof. Dr. C. Clauser

Prof. Dr. J. Mayer

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Aachen, Juli 2007

Mario Mürmann

## **Danksagung**

Ich danke Herrn Prof. Dr. Christoph Clauser für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit am Lehrstuhl Applied Geophysics and Geothermal Energy durchzuführen und dazu die Einrichtungen des Instituts nutzen zu dürfen.

Darüber hinaus bedanke ich mich besonders herzlich bei Herrn Dr. Michael Kühn für die hervorragende und intensive Betreuung sowie für die Beantwortung zahlreicher Fragen. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. Joachim Mayer für die Zweitkorrektur sowie Herrn Dr. Hansgeorg Pape und Herrn Robert Meyer für ihre Unterstützung und darüber hinaus allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Applied Geophysics and Geothermal Energy für die Hilfsbereitschaft und die freundliche Arbeitsatmosphäre.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1. GEOTHERMIE.....	1
1.1.1. Geothermische Heizzentralen.....	2
1.1.2. Die Geothermiebohrung Hamburg-Allermöhe.....	2
1.2. ZIEL UND INHALT DER ARBEIT .....	4
<b>2. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG DER ANHYDRITFÄLLUNG.....</b>	<b>6</b>
<b>3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....</b>	<b>16</b>
3.1. STRÖMUNG, WÄRME- UND STOFFTRANSPORT.....	16
3.1.1. Strömung.....	16
3.1.2. Stofftransport.....	17
3.2. REAKTIVER TRANSPORT.....	18
3.2.1. Thermodynamik der Reaktion.....	18
3.2.2. Reaktionsgeschwindigkeit.....	21
3.2.3. Berücksichtigung der Keimbildung.....	22
3.2.4. Kristallgrößenabhängiges Gleichgewicht.....	24
3.2.5. Reaktionskinetik in SHEMAT .....	25
3.3. BERÜCKSICHTIGUNG ELEKTRISCHER EIGENSCHAFTEN.....	28
<b>4. NUMERISCHE SIMULATION DER EXPERIMENTE .....</b>	<b>39</b>
4.1. UNTERSUCHUNG DER OSTWALDREIFUNG.....	44
4.2. UNTERSUCHUNG DER KEIMBILDUNGSSCHWELLE.....	46
4.2.1. Einfluss des Keimradius auf die Zementationsmuster .....	47
4.2.2. Einfluss des Porenradius auf die Zementationsmuster .....	49
4.3. EINFLUSS ELEKTRISCH GELADENER PORENWÄNDE .....	51
4.3.1. Einfluss elektrischer Eigenschaften auf die Zementationsmuster .....	55
<b>5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>60</b>
<b>6. LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>62</b>
<b>7. VERWENDETE SYMBOLE UND KONSTANTEN .....</b>	<b>65</b>

# 1. Einleitung

Aufgrund des weltweit zunehmenden Verbrauchs fossiler Brennstoffe und den damit einhergehenden Auswirkungen auf das Erdklima, vor allem durch das Treibhausgas Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), haben sich die Industrienationen zu einer Verringerung der Emission von Treibhausgasen verpflichtet. Dies kann neben Energieeinsparung in erster Linie durch eine intensivere Nutzung regenerativer Energiequellen wie z.B. Sonne, Wind und geothermischer Energie erreicht werden.

## 1.1. Geothermie

Der Begriff Geothermie bezeichnet die Nutzung der in der Erdkruste gespeicherten thermischen Energie. Dabei weist die kontinentale Erdkruste einen mittleren thermischen Gradienten von etwa  $0,03 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$  auf, der aufgrund der Abkühlung der Erde sowie durch Zerfall radioaktiver Elemente in den Gesteinen der Erdkruste zustande kommt (Clauser, 2006). Zur Nutzung geothermischer Energie ist es notwendig, sie mittels eines geeigneten Energieträgers an die Erdoberfläche zu fördern.

In *hydrothermalen Systemen mit hoher Enthalpie* sind Fluide mit Temperaturen von über ca.  $150^\circ\text{C}$  Energieträger, die über natürliche Wegsamkeiten oder Bohrungen aus natürlichen oder künstlich erzeugten Lagerstätten an die Erdoberfläche gelangen. Aufgrund des hohen Dampfdrucks dieser heißen Gase kann ihre Wärmeenergie mittels spezieller Turbinenkraftwerke in elektrische Energie umgewandelt werden. Derartige natürliche hydrothermale Systeme findet man häufig in Gebieten mit hoher vulkanischer Aktivität. An Orten mit hohem geothermischem Gradienten können durch Verpressen von kaltem Wasser in das heiße Gestein künstliche Wärmetauscher geschaffen werden (Clauser, 2006), wie zum Beispiel im Fall des künstlichen Wärmetauschers bei Soultz-sous-Forêts in Frankreich.

Dagegen sind *hydrothermale Systeme niedriger Enthalpie* Thermalwasseraquifere mit Temperaturen bis  $120^\circ\text{C}$ . Die Wärmeenergie der Tiefenwässer wird hier mittels so genannter geothermischer Heizzentralen genutzt (Clauser, 2006). Die geothermischen Heizzentralen werden weiter unten ausführlicher erläutert.

Die Nutzung des oberflächennahen, geothermischen Potenzials kann mit Hilfe von Erdwärmesonden erfolgen. Diese flachen *geothermischen Systeme niedriger Enthalpie* werden in großer Zahl für die Wärmeversorgung einzelner Wohnhäuser oder größerer Gebäude eingesetzt (Clauser, 2006).

### 1.1.1. Geothermische Heizzentralen

Geothermische Heizzentralen (GHZ) sind Anlagen, mit denen die Energie der Tiefenwässer genutzt werden kann, die aus tiefen Aquiferen gepumpt werden. Unter den Aquiferen des Norddeutschen Beckens gilt der Rhät-Sandstein als besonders geeigneter Nutzhorizont für die hydrothermale Energiegewinnung, da er aufgrund seiner Tiefenlage von überwiegend 2000 m bis 3000 m entsprechend hohe Temperaturen aufweist. Ferner garantieren Schichtmächtigkeiten von bis zu 300 m besonders große Speichervolumen. Darüber hinaus sind die petrophysikalischen Eigenschaften Porosität und Permeabilität der Rhät-Sandsteine weitgehend bekannt (Schulz & Röhling, 2000). Als Beispiel einer geothermischen Heizzentrale sei die GHZ in Neustadt-Glewe genannt, von der eine Prinzipskizze in Abbildung 1.1 gezeigt ist. Die heißen Tiefenwässer werden hier über eine Förderbohrung aus dem Reservoir an die Erdoberfläche gepumpt. Dort wird es sowohl zur Stromerzeugung genutzt als auch in den Wärmetauscher der GHZ geleitet. Für den Transport durch das lokale Fernwärmenetz sind die Tiefenwässer aufgrund ihrer hohen Mineralisierung nicht geeignet. Über eine Injektionsbohrung im Abstand von einigen Kilometern zur Förderbohrung werden sie daher wieder in das Reservoir injiziert, aber auch um den im Aquifer vorherrschenden Druck aufrechterhalten zu können. Der Abstand zwischen beiden Bohrungen muss groß genug sein, sodass ein thermischer Kurzschluss während der Betriebsdauer ausgeschlossen werden kann.

### 1.1.2. Die Geothermiebohrung Hamburg-Allermöhe

Im Hamburger Raum steht der Rhät westlich des Salzstocks Reitbrook in einer Tiefe von etwa 3200 m an. Geologische Vorerkundungen prognostizierten eine Reservoirtemperatur von 100 °C und eine Schichtdicke von etwa 40 m, was diesen Speicher für eine geothermische Nutzung besonders geeignet erscheinen ließ (Baermann *et. al*, 2000, Schulz & Röhling, 2000). Daher wurde im Jahr 1997 die Erdölbohrung Allermöhe 1 von 2178 m auf 3305 m vertieft, um den Rhät als geothermisches Reservoir zu erschließen. Aufgrund der hohen Investitionskosten für das Abteufen von Produktions- und Injektionsbohrung ist eine Fördermenge von etwa  $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  bis  $80 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  erforderlich, um einen wirtschaftlichen Betrieb über eine Dauer von mindestens 30 Jahren zu ermöglichen. Porosität und Permeabilität des Reservoirs müssen daher mindestens 20% bzw.  $10^{-13} \text{ m}^2$  betragen (Schenck *et. al* 2000). Allerdings erbrachten Pumptests bei einer Druckabsenkung von 500 m nur eine Förderrate von etwa  $4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ; in situ-Untersuchungen ergaben eine mittlere Perme-

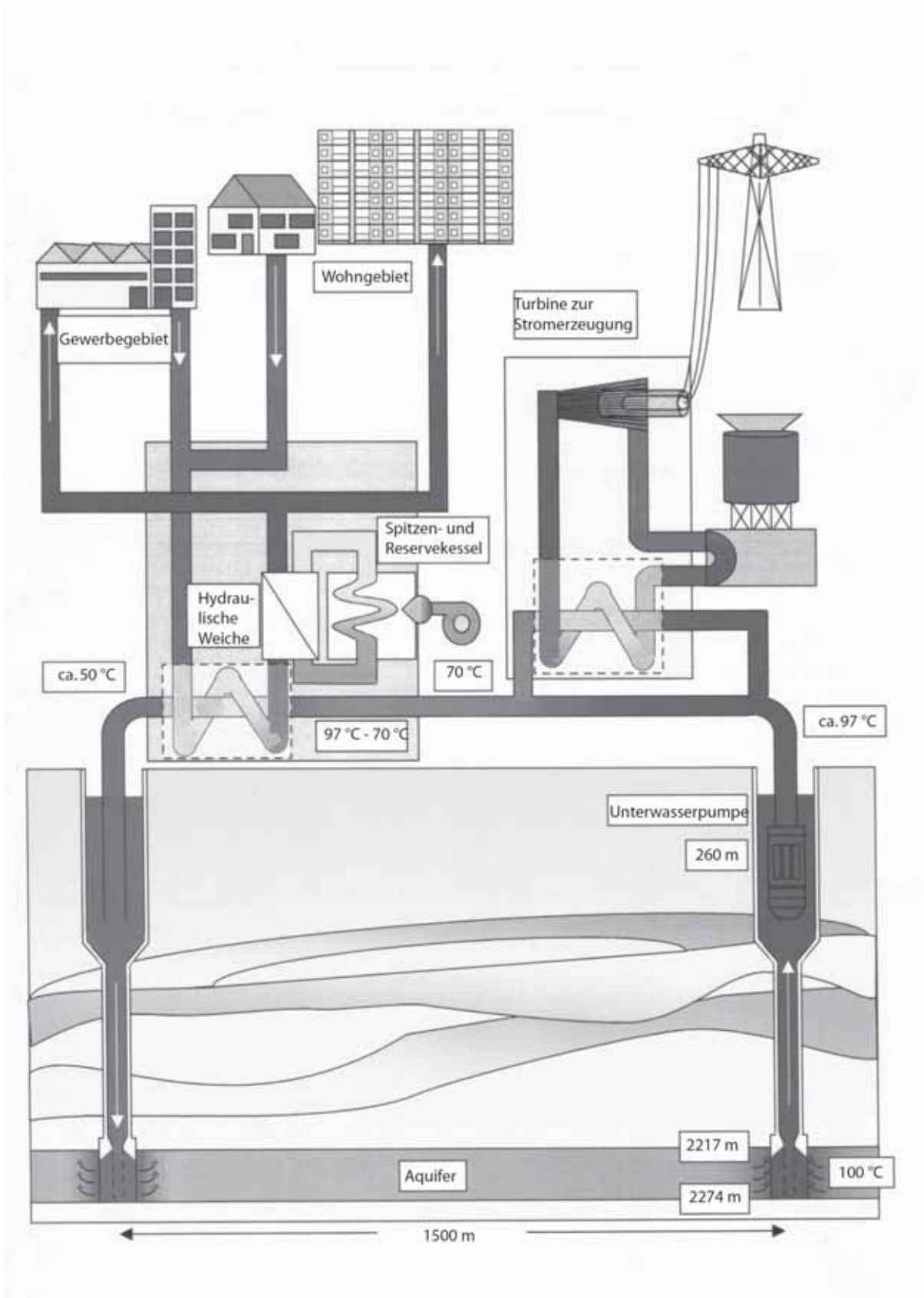


Abbildung 1.1: Prinzipskizze der geothermischen Heizzentrale Neustadt-Glewe. Die GHZ fördert heißes Wasser aus ca. 2250 m Tiefe, das zur Stromerzeugung und zur Einspeisung in das Fernwärmenetz genutzt wird. Über eine Injektionsbohrung wird das Wasser wieder in den Aquifer injiziert. (Bildquelle: Erdwärme-Kraft GbR Neustadt-Glewe, <http://erdwaerme-kraft.de>)

abilität von nur  $3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  (Baermann *et. al*, 2000). Die Permeabilität liegt damit um zwei Größenordnungen unter dem Wert, der für eine wirtschaftliche Nutzung des Horizonts notwendig ist. Untersuchungen an Bohrkernen zeigten, dass der Porenraum des Rhätsandsteins, insbesondere solche Bereiche mit einer ursprünglich hohen Porosität, weitgehend mit Anhydrit zementiert ist (Bartels *et. al*, 2000, Kühn & Günther, 2007). Anhydrit ist ein Mineral bestehend aus Calcium (Ca) und Sulfat ( $\text{SO}_4$ ), dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur sinkt. Durch die hohen vorherrschenden Temperaturen im Aquifer ist somit bei ausreichendem Vorhandensein von Calcium bzw. Sulfat die Bildung von Anhydrit begünstigt. Um das Risiko einer Fehlbohrung zu minimieren, ist es daher notwendig, die Zementation in geothermisch nutzbaren Reservoirs zu verstehen und mögliche Entstehungsszenarien der Anhydritbildung zu charakterisieren.

## 1.2. Ziel und Inhalt der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit war es, aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen des Lehrstuhls Applied Geophysics and Geothermal Energy, ein besseres Verständnis der räumlichen Strukturbildung der Anhydritzementation in geothermischen Reservoirs zu erlangen. Dazu sollte mittels numerischer Simulation auf der Porenskala die Wechselwirkung zwischen Keimbildung und Porenraumstruktur untersucht werden. Als Basis der numerischen Simulationen dienten die in Kernflutungsexperimenten der Technischen Universität Clausthal beobachteten Zementationsmuster. Dabei stand die Bearbeitung folgender Punkte im Mittelpunkt:

- Auswertung der Ergebnisse experimenteller Untersuchungen der Bildung von Anhydrit in Sandsteinkernen.
- Theoretische Analyse der Anhydritbildung und Herleitung der Zusammenhänge zwischen Zementation und Porenraumstruktur.
- Entwicklung einer Reaktionskinetik basierend auf den hergeleiteten Zusammenhängen, um den Einfluss der Keim-, Porositäts-, und Permeabilitätsverteilungen auf die Zementation im Porenraum sowie die daraus resultierende Änderung der Gesteinseigenschaften mittels numerischer Simulation untersuchen zu können
- Beschreibung der experimentellen Befunde aus den Kernflutungsexperimenten der Technischen Universität Clausthal mittels numerischer Simulation basierend auf den entwickelten Funktionalitäten.



Die zur Untersuchung der Entstehung von Zementationsmustern durchgeführten Kernflutungsexperimente werden in Kapitel 2 vorgestellt und die daraus gewonnenen Ergebnisse diskutiert. Im Anschluss daran werden in Kapitel 3 die theoretischen Grundlagen für die numerische Simulation der experimentell untersuchten reaktiven Strömung beschrieben. Dabei werden die Bilanzgleichungen für Strömung und Speziestransport in der Form vorgestellt, wie sie von dem Programm SHEMAT (Clauser, 2003) verwendet werden, das zur numerischen Simulation eingesetzt wurde. SHEMAT erlaubt die gekoppelte Simulation von Strömung, Wärme- und Stofftransport sowie chemischen Reaktionen. Darüber hinaus werden die Gleichungen zur Beschreibung der chemischen Reaktion, also der Anhydritbildung, erläutert und Zusammenhänge zwischen Porengröße und Zementation hergeleitet. Insbesondere wird eine Reaktionskinetik vorgestellt, wie sie zur Simulation entwickelt wurde. In Kapitel 4 wird die numerische Simulation der Experimente dargestellt und die Ergebnisse diskutiert. Eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit und ein Ausblick auf weiterführende notwendige Untersuchungen werden in Kapitel 5 gegeben.

## 2. Experimentelle Untersuchung der Anhydritfällung

Um ein besseres Verständnis der petrophysikalischen Voraussetzungen für die Bildung von Anhydrit in porösen Medien zu erlangen, wurden am Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der Technischen Universität Clausthal Kernflutungsexperimente durchgeführt. Dazu wurden Proben des Bentheimer Sandsteins aufgrund der Homogenität ihrer petrophysikalischen Eigenschaften ausgewählt. Diese wurden dann mit einer übersättigten Calciumsulfatlösung unter Reservoirbedingungen durchströmt. Um die Temperaturabhängigkeit der Anhydritfällung untersuchen zu können, wurden die Kerne verschiedenen ortsfesten Temperaturgradienten ausgesetzt. Auf eine detaillierte Beschreibung der Hochtemperatur-Flutungsanlage, mit der die Experimente durchgeführt wurden, wird an dieser Stelle verzichtet, sie ist in Meyn (2003) und Meyn (2007) beschrieben.

Nach Abschluss der Experimente wurden die Kerne in Scheiben geschnitten und mittels Computertomographie die lokalen Anhydritmengen in den Scheiben bestimmt. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche und deren Parameter.

**Tabelle 2.1: Versuchsparameter**

Versuchsnummer	maximale Temperatur [°C]	injizierte CaSO <sub>4</sub> Konzentration [mmol·L <sup>-1</sup> ]	Fließrate [m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Versuchsdauer [Wochen]
1	112,5	44,73	$8,33 \cdot 10^{-10}$	45
2	111,9	44,73	$2,78 \cdot 10^{-10}$	6
3	150,0	44,73	$2,78 \cdot 10^{-10}$	7
4	98,7	39,81	$2,78 \cdot 10^{-10}$	12
5	135,1	37,90	$2,78 \cdot 10^{-10}$	4
6	124,2	44,66	$2,78 \cdot 10^{-10}$	2

In allen Versuchen enthielt die injizierte Lösung 3400 mmol·L<sup>-1</sup> Natriumchlorid. Bei dieser Salinität ist die Löslichkeit des Anhydrits nur geringfügig vom Druck abhängig, sodass die Experimente bei einem Druck von  $p = 0,6$  MPa durchgeführt werden konnten, um die Bildung einer Gasphase im Porenraum zu verhindern. In dem Kernbereich von  $x = 165$  mm bis  $x = 272$  mm des Kerns aus Versuch 1 wurden zusätzlich die Permeabilitäten der Scheiben mit einem Aufsatzpermeameter bestimmt und anschließend mittels numerischer Simulation räumlich mit einer Auflösung von 1 mm<sup>3</sup> ermittelt, sodass ein hochaufgelöster 3D-

Permeabilitätsdatensatz des Kerns zur Verfügung gestellt werden konnte. Die zementierten Bereiche des durchströmten Kerns lassen sich unter der Annahme hochaufgelöst darstellen, dass die Ablagerungen von Anhydrit zu einer Verringerung der Porosität und damit zu einer Verringerung der Permeabilität führen.

### **Versuchsergebnisse**

Die Abbildungen 2.1 bis 2.6 zeigen die angelegten Temperaturgradienten sowie die ermittelten axialen Anhydritverteilungen der Versuche 1 bis 6. Die Fließrichtung des Fluids ist von  $x = 0$  mm nach  $x = 330$  mm gerichtet. Aufgrund der Scheibenstärke von 10 mm lassen die Verteilungskurven keine Feinstruktur erkennen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Anhydritzementation auf bestimmte Bereiche der Kerne beschränkt ist. Ein Vergleich der Versuche macht deutlich, dass die in den Kernen gebildeten Anhydritmengen variieren. Die Ursache dafür liegt neben der unterschiedlichen Versuchsdauer in den verschiedenen angelegten Temperaturgradienten. Eine Erhöhung der Temperatur hat eine Erhöhung der Anhydritfällung zur Folge, wie nach der mit steigender Temperatur abnehmenden Löslichkeit des Anhydrits zu erwarten ist. Darüber hinaus entsteht bei Erhöhung des Temperaturmaximums eine Verlagerung der Anhydritverteilung gegen die Fließrichtung (Abbildung 2.3, 2.5 und 2.6), was auf die Existenz einer zur Keimbildung notwendigen Mindesttemperatur hinweist. Abbildung 2.1 zeigt, dass die Verlagerung der Anhydritzementation gegen die Fließrichtung durch die in diesem Versuch höhere Fließrate kompensiert wird. Hier ist das Maximum des Anhydritgehalts in Richtung des Temperaturmaximums verschoben. Die Existenz ausgeprägter Maxima der Anhydritverteilungen vor den Temperaturmaxima weist ferner auf eine verringerte Keimbildung hinter den Anhydritmaxima hin. Dagegen ist Abbildung 2.2 zu entnehmen, dass eine Verringerung der Temperatur und ein flaches Temperaturprofil eine relativ ausgedehnte axiale Anhydritverteilung zur Folge haben. Die Bereiche der maximalen Anhydritzementationen liegen mit Ausnahme des Versuchs 4 (Abbildung 2.4) in einem relativ engen Temperaturbereich von  $102\text{ °C}$  -  $125\text{ °C}$ , vor dem Temperaturmaximum. Im Versuch 4 lag das Temperaturmaximum unterhalb dieses Bereiches, sodass der Ort der maximalen Anhydritzementation mit dem der maximalen Temperatur ( $98,2\text{ °C}$ ) nahezu zusammenfällt.

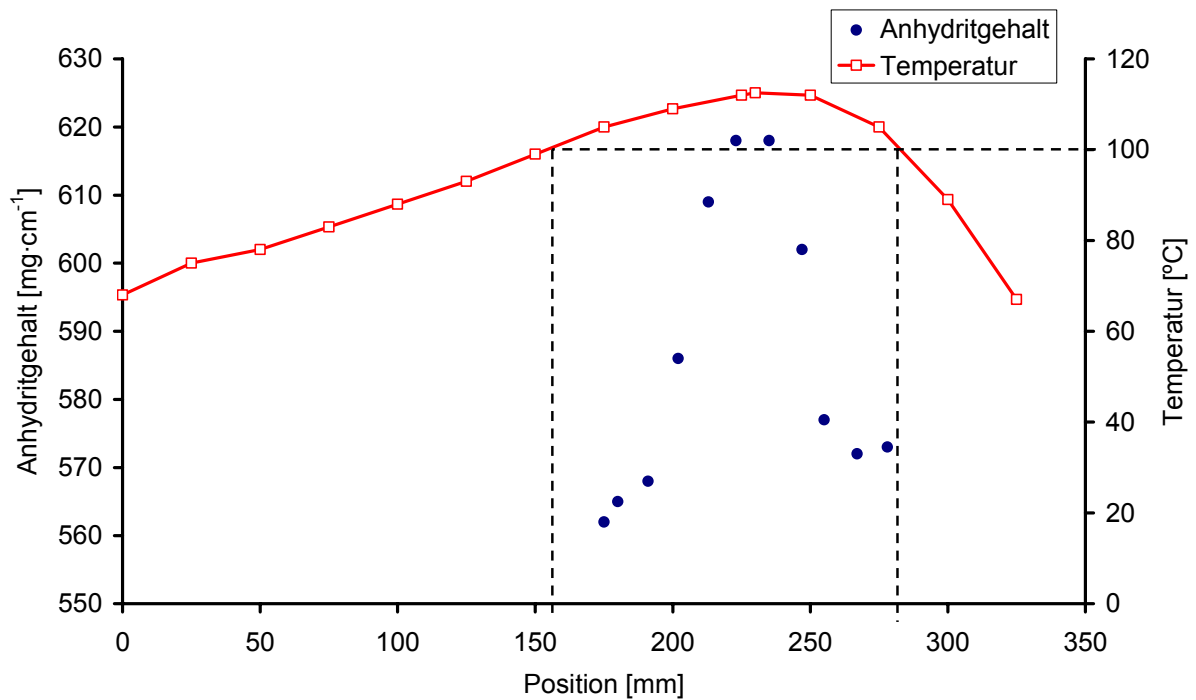


Abbildung 2.1: Resultierende axiale Anhydritverteilung und Temperaturgradient des Versuchs 1 nach 45 Wochen ( $T_{\text{max}} = 112,5^{\circ}\text{C}$ ). Markiert ist der Bereich mit einer Temperatur von  $T > 100^{\circ}\text{C}$ , der mit Anhydrit zementiert ist.

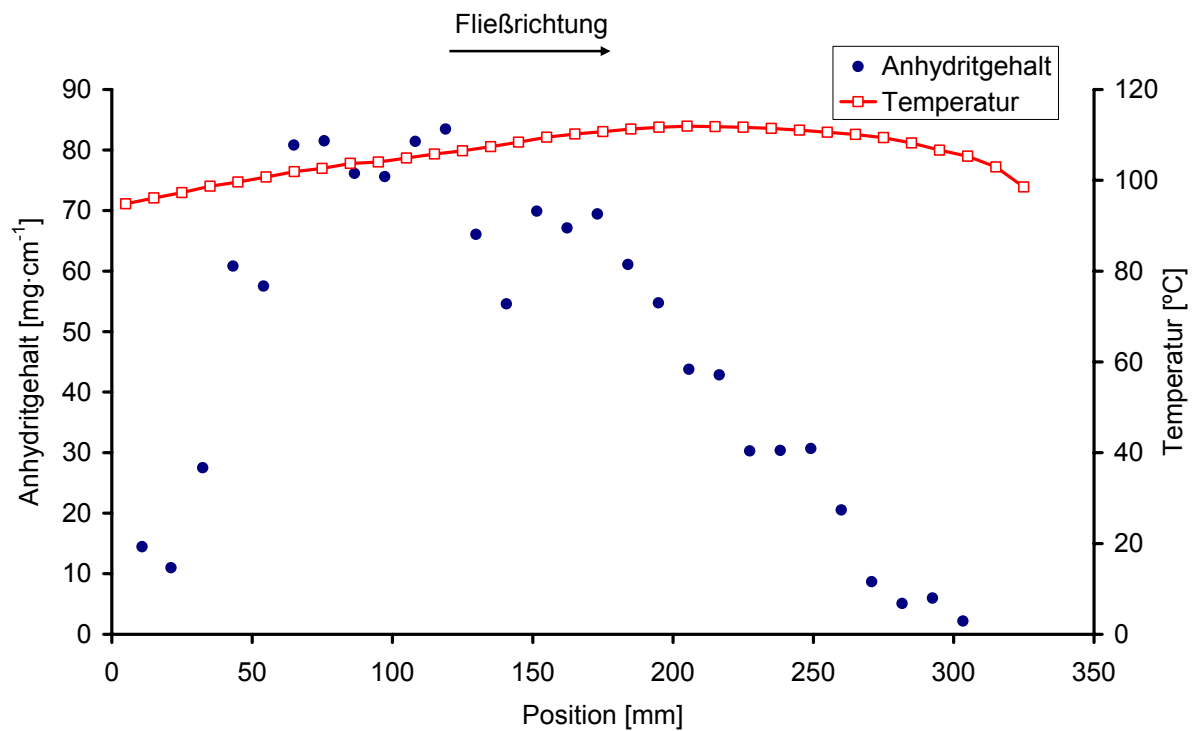


Abbildung 2.2: Resultierende axiale Anhydritverteilung und Temperaturgradient des Versuchs 2 nach 6 Wochen ( $T_{\text{max}} = 111,9^{\circ}\text{C}$ ).

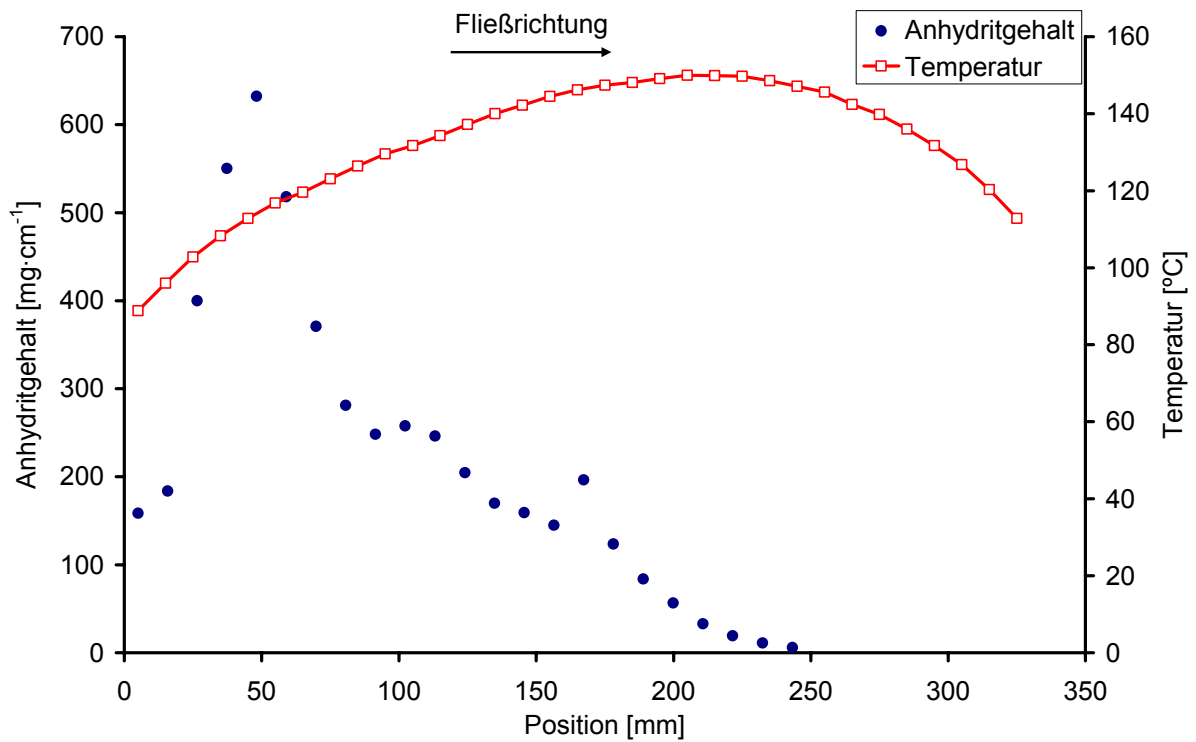


Abbildung 2.3: Resultierende axiale Anhydritverteilung und Temperaturgradient des Versuchs 3 nach 7 Wochen ( $T_{\max} = 150,0$   $^{\circ}\text{C}$ ).

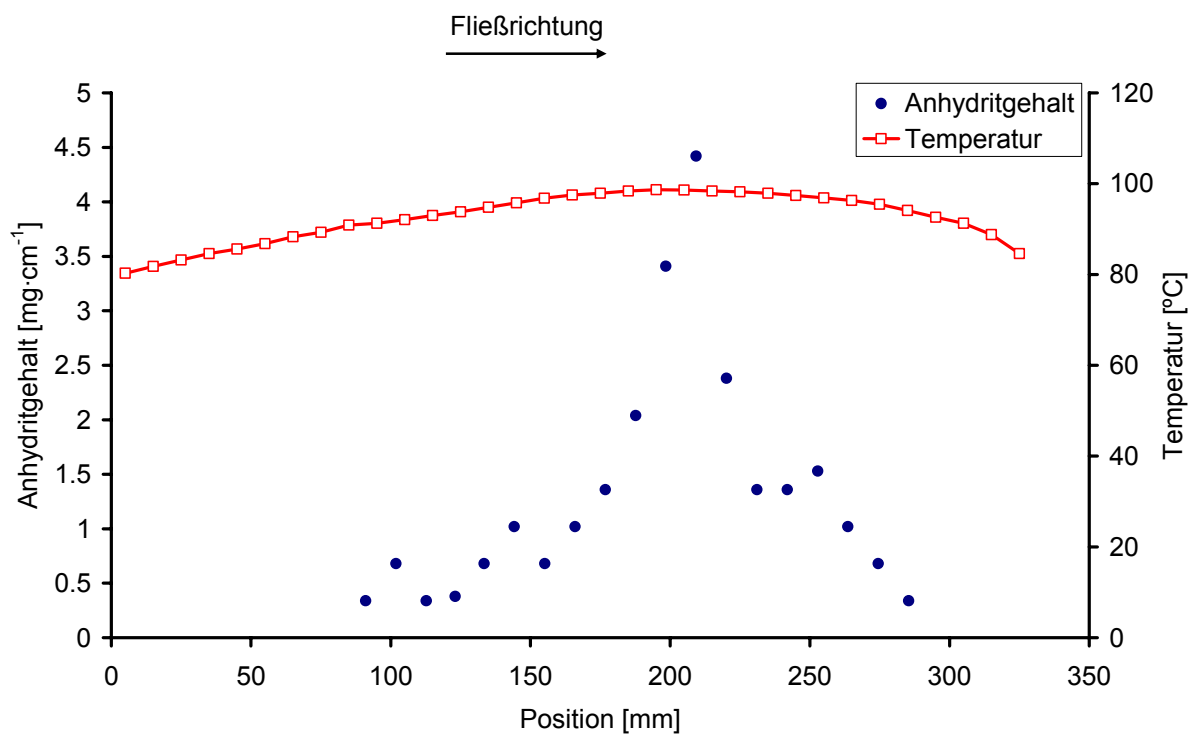


Abbildung 2.4: Resultierende axiale Anhydritverteilung und Temperaturgradient des Versuchs 4 nach 12 Wochen ( $T_{\max} = 98,7$   $^{\circ}\text{C}$ ).

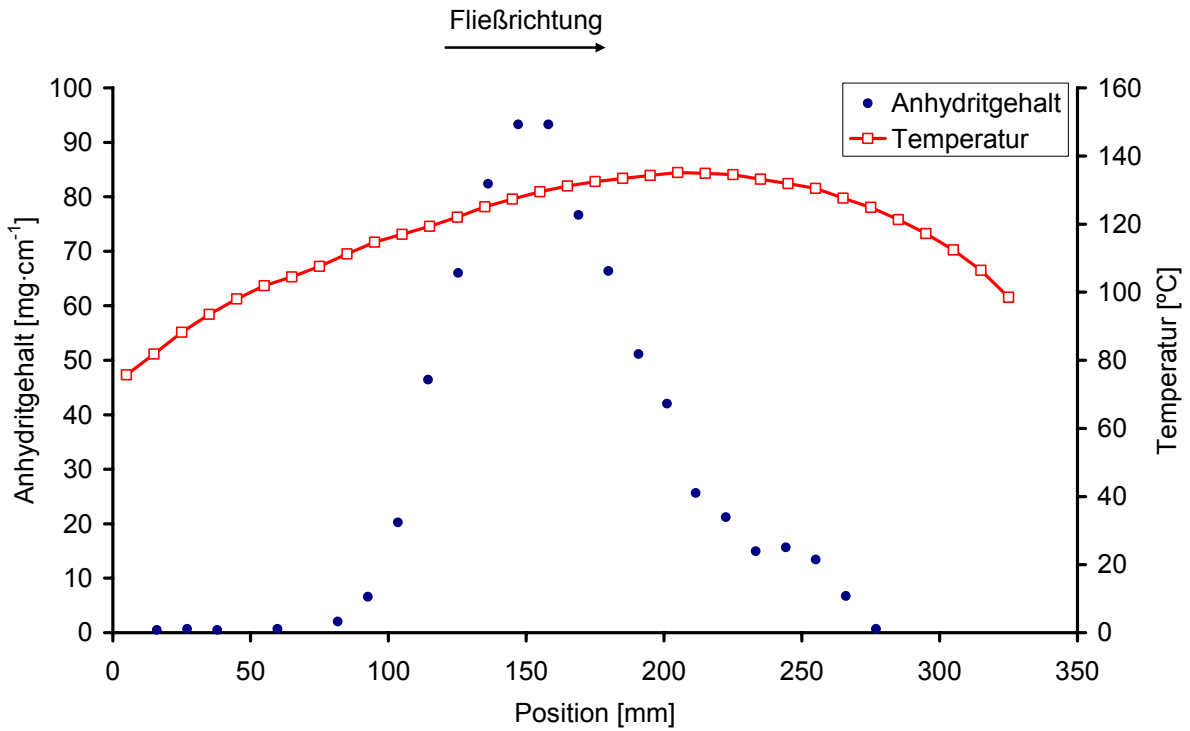


Abbildung 2.5: Resultierende axiale Anhydritverteilung und Temperaturgradient des Versuchs 5 nach 4 Wochen ( $T_{max} = 135,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

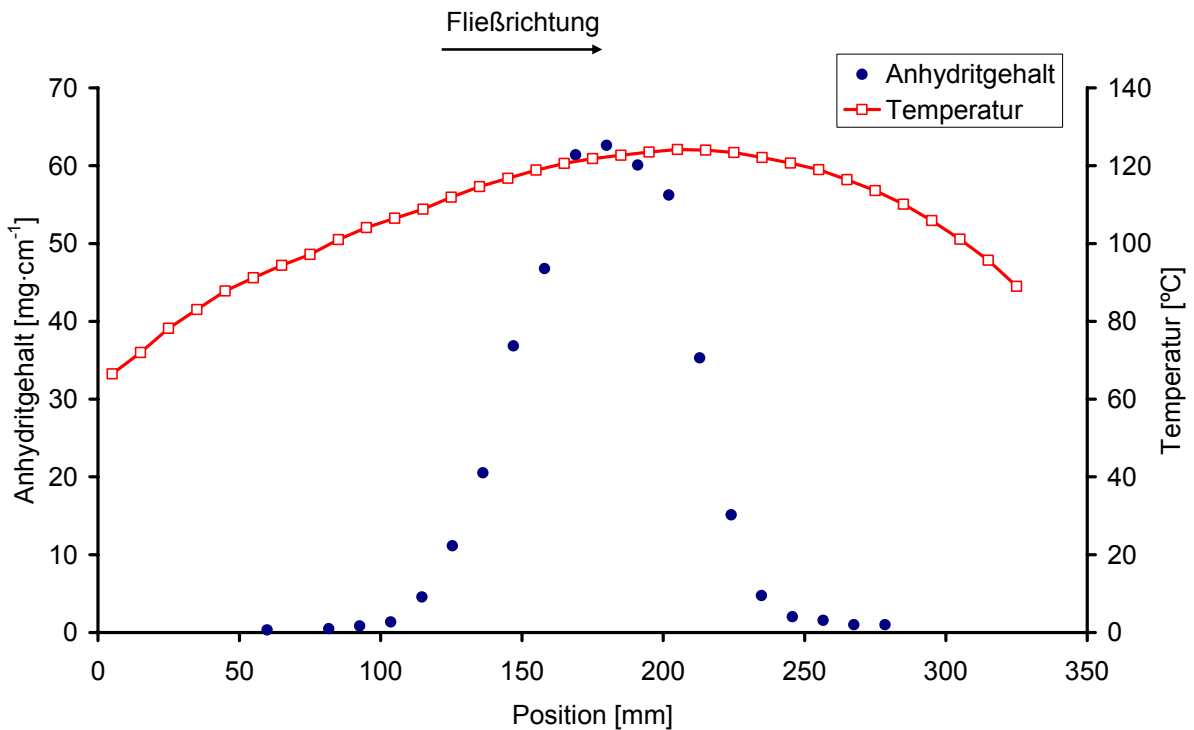


Abbildung 2.6: Resultierende axiale Anhydritverteilung und Temperaturgradient des Versuchs 6 nach 2 Wochen ( $T_{max} = 124,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

Während der Durchführung der Versuche 2 bis 6 wurden im Eluat am Kernausgang die jeweiligen Calciumsulfatkonzentrationen gemessen. Ihre zeitlichen Verläufe sind in Abbildung 2.7 dargestellt, wobei die Konzentrationen am Kernausgang auf die jeweiligen injizierten Konzentrationen normiert wurden. Das Konzentrationsprofil des Versuchs 3 ist mit der im Vergleich zu den anderen Versuchen hohen Fällungsrate zu erklären, die in der relativ hohen Temperatur begründet ist (Tabelle 2.1). Daher nimmt die Konzentration im Eluat bereits nach vergleichsweise kurzer Zeit den Gleichgewichtswert an. Das Eluatprofil des Versuchs 4 zeigt einen weitgehend konstanten Verlauf, da aufgrund der niedrigen Temperatur kaum Anhydrit im Kern gebildet wurde. Im Versuch 5 waren die injizierten Calcium- bzw. Sulfatkonzentrationen im Vergleich zu den anderen Versuchen deutlich verringert, dafür aber war die Temperatur relativ hoch (Tabelle 2.1). Der Verlauf des Eluatprofils in Versuch 5 ist dem des Versuchs 6 ähnlich, was darauf hinweist, dass der Einfluss der erhöhten Temperatur den der verringerten Konzentration weitgehend kompensiert. Vergleicht man ferner Versuch 2 und 5, so zeigt sich, dass die Fällungsrate des Versuchs 2 geringer ist als jene in Versuch 5, was auf die geringere Temperatur in Versuch 2 zurückzuführen ist.

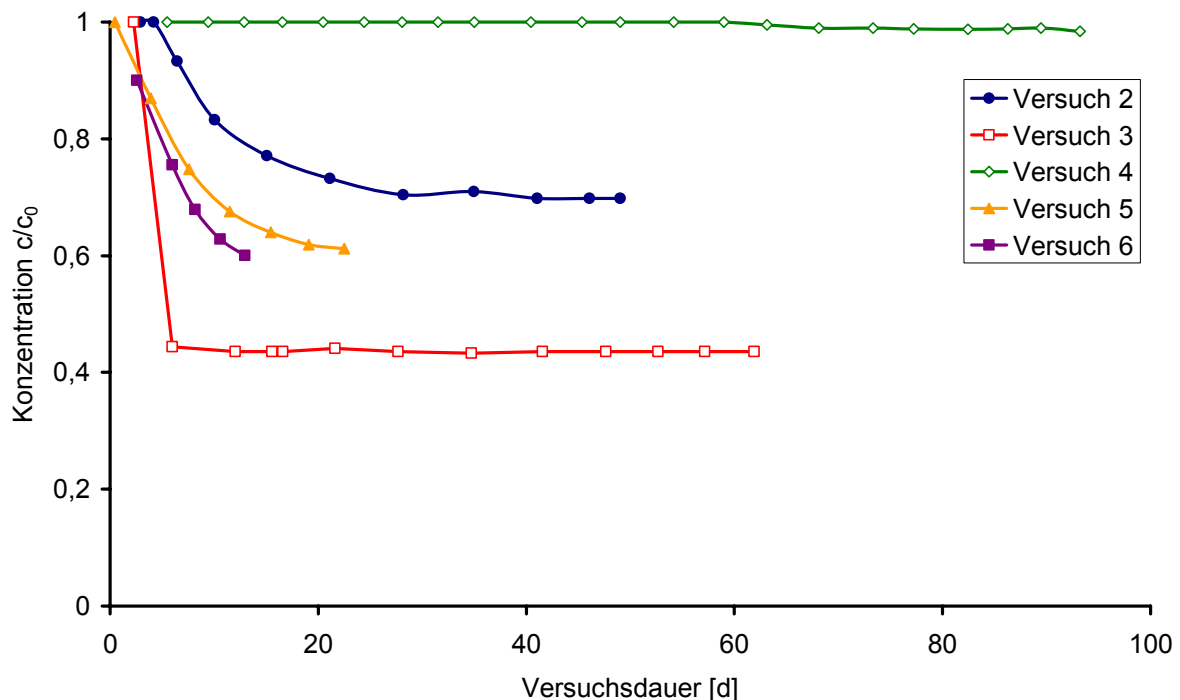
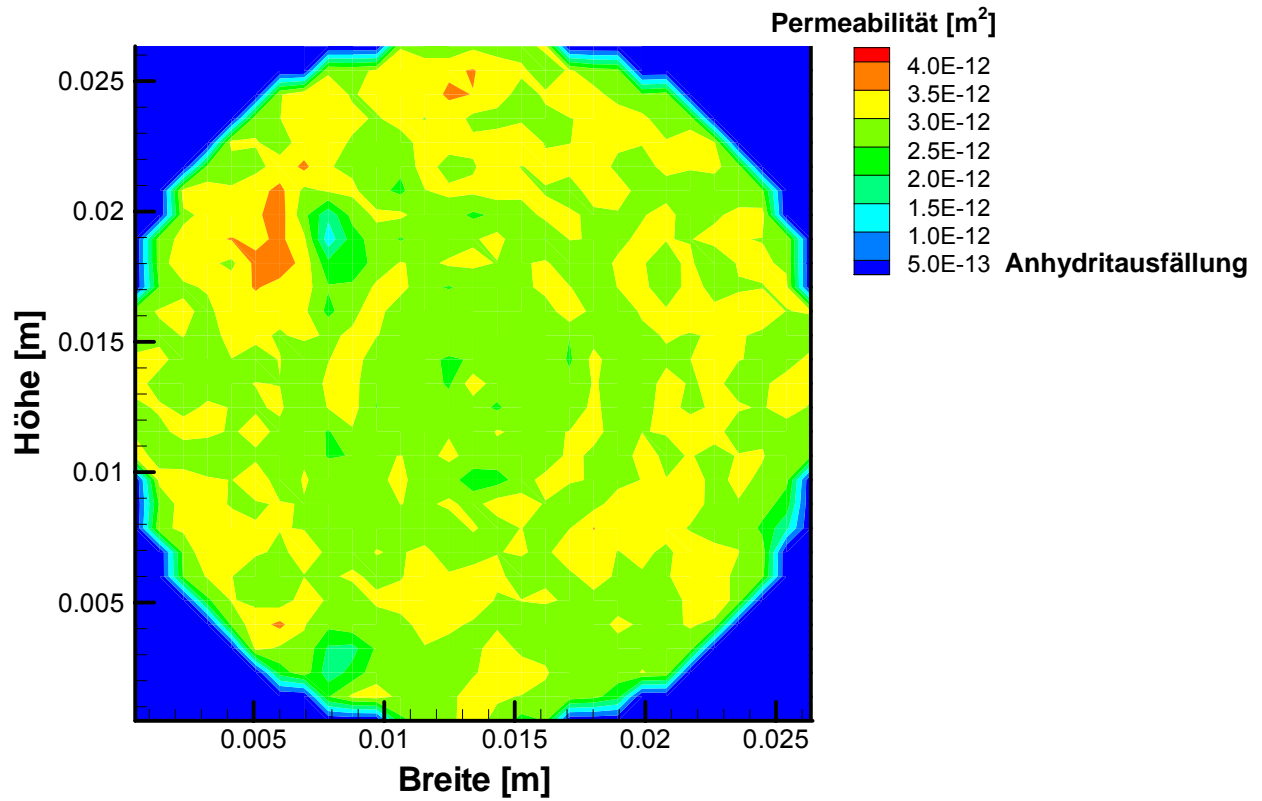
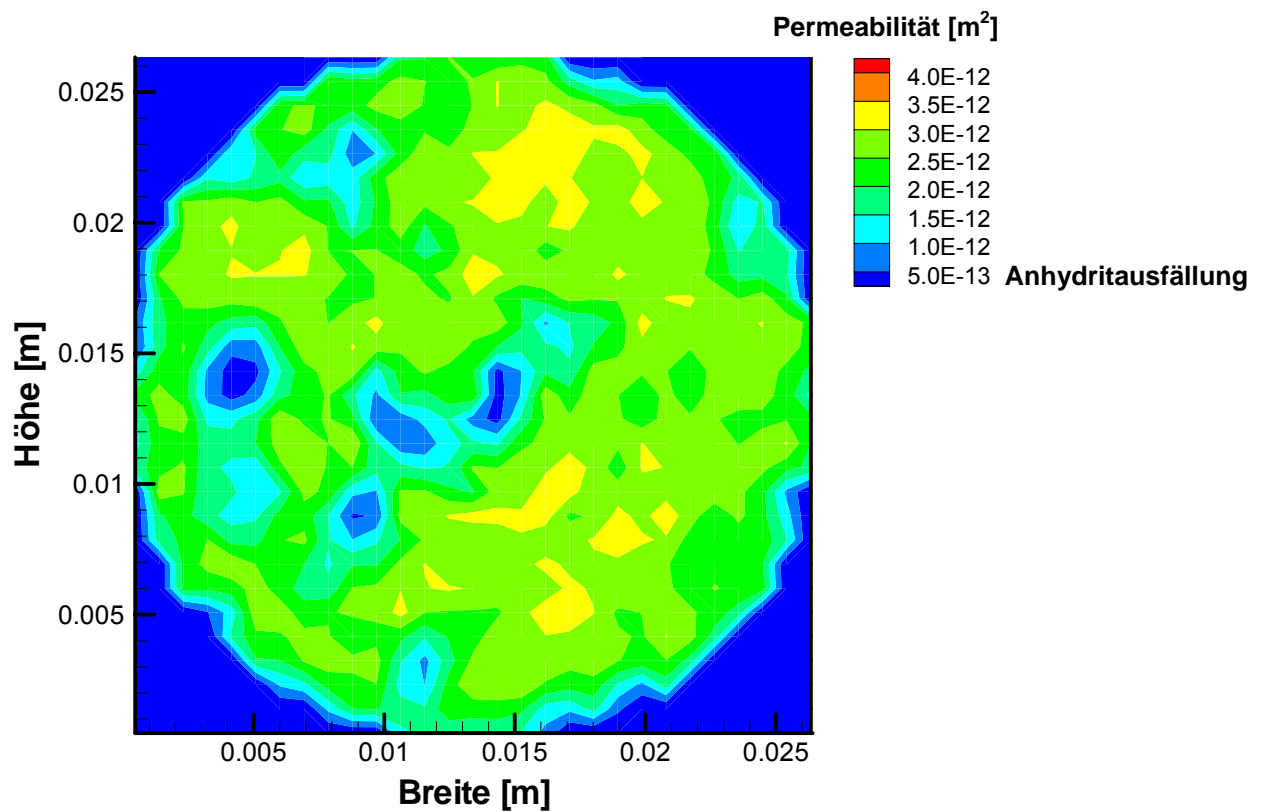


Abbildung 2.7:  $\text{CaSO}_4$ -Konzentration im Eluat der durchgeführten Versuche in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

Permeabilitätsdaten exemplarisch ausgewählter Kernscheiben des Versuchs 1 sind in den Abbildungen 2.8 bis 2.12 dargestellt. Bereiche mit Permeabilitäten von  $k < 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  repräsentieren Regionen mit Anhydritzementation.

Abbildung 2.8: Permeabilitätsdaten des Versuchs 1 bei  $x=165$  mm.Abbildung 2.9: Permeabilitätsdaten des Versuchs 1 bei  $x=205$  mm.



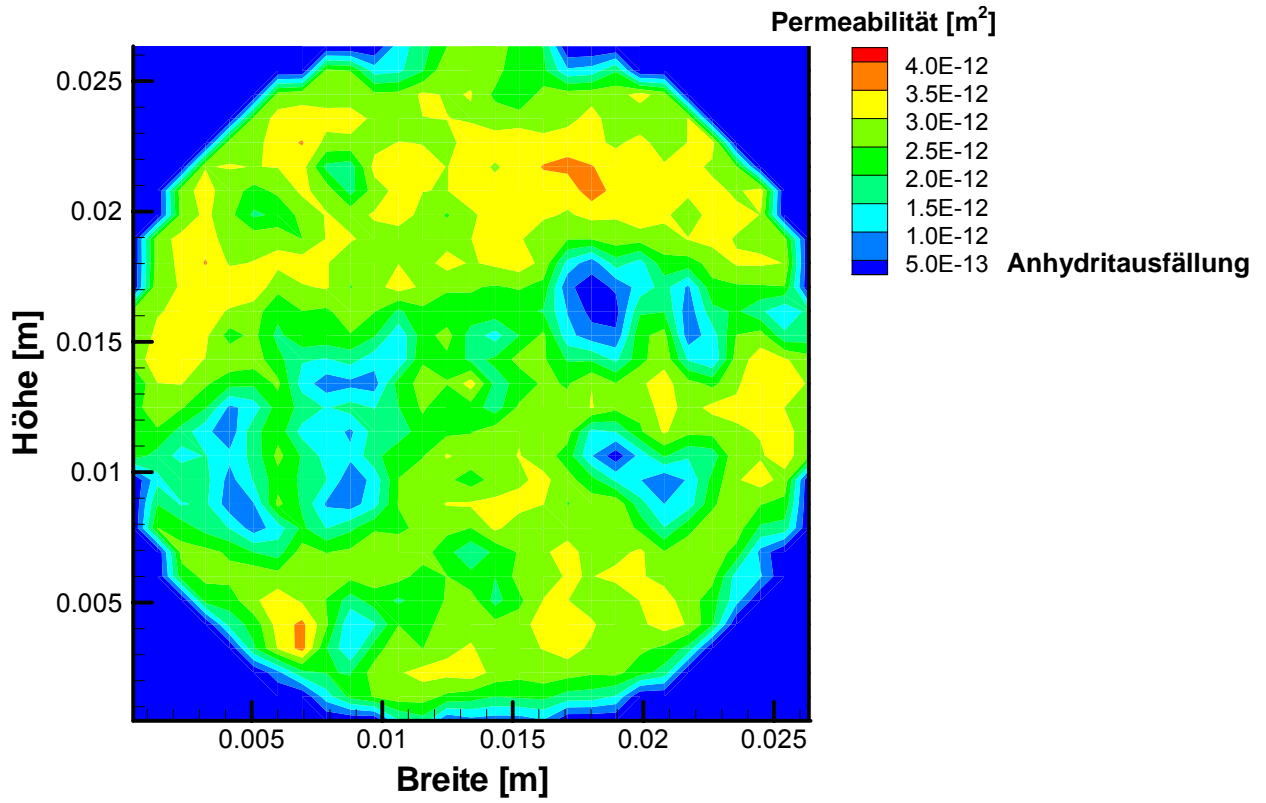


Abbildung 2.10: Permeabilitätsdaten des Versuchs 1 bei  $x=210$  mm.

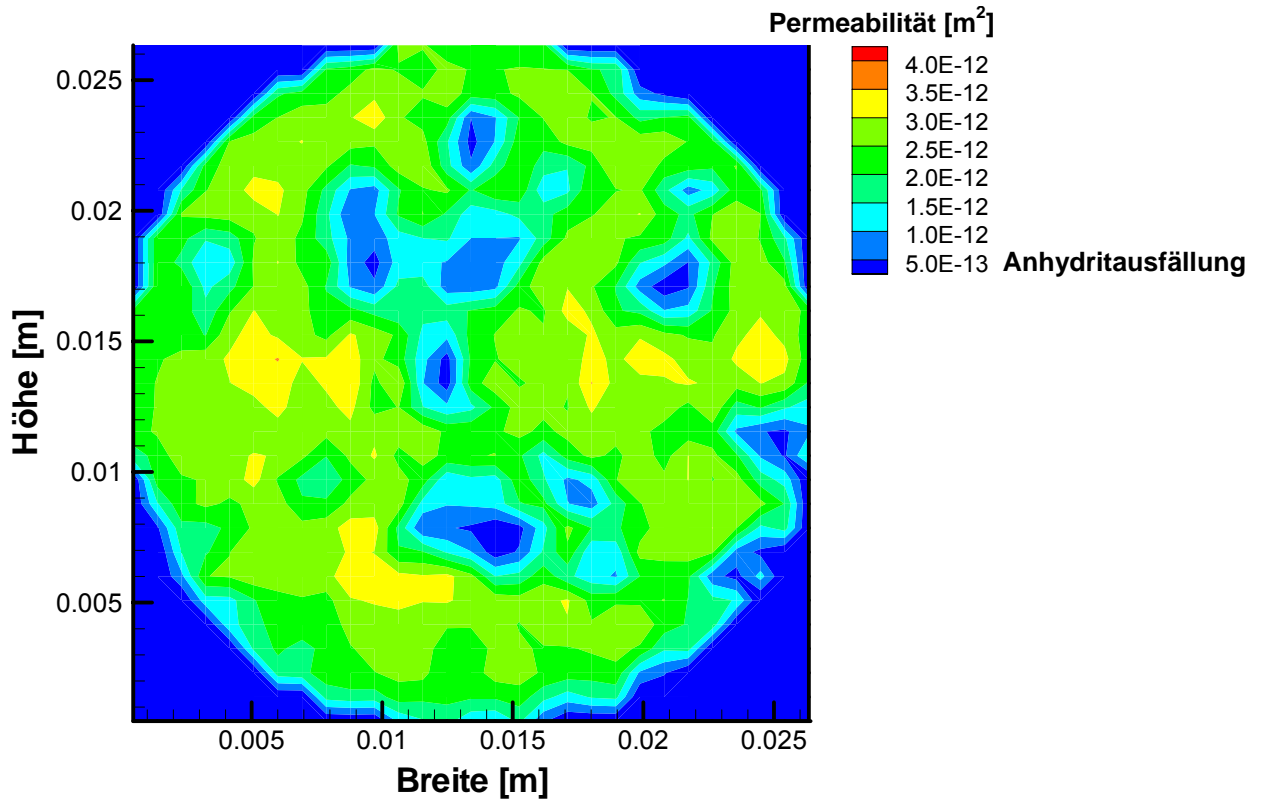


Abbildung 2.11: Permeabilitätsdaten des Versuchs 1 bei  $x=215$  mm.

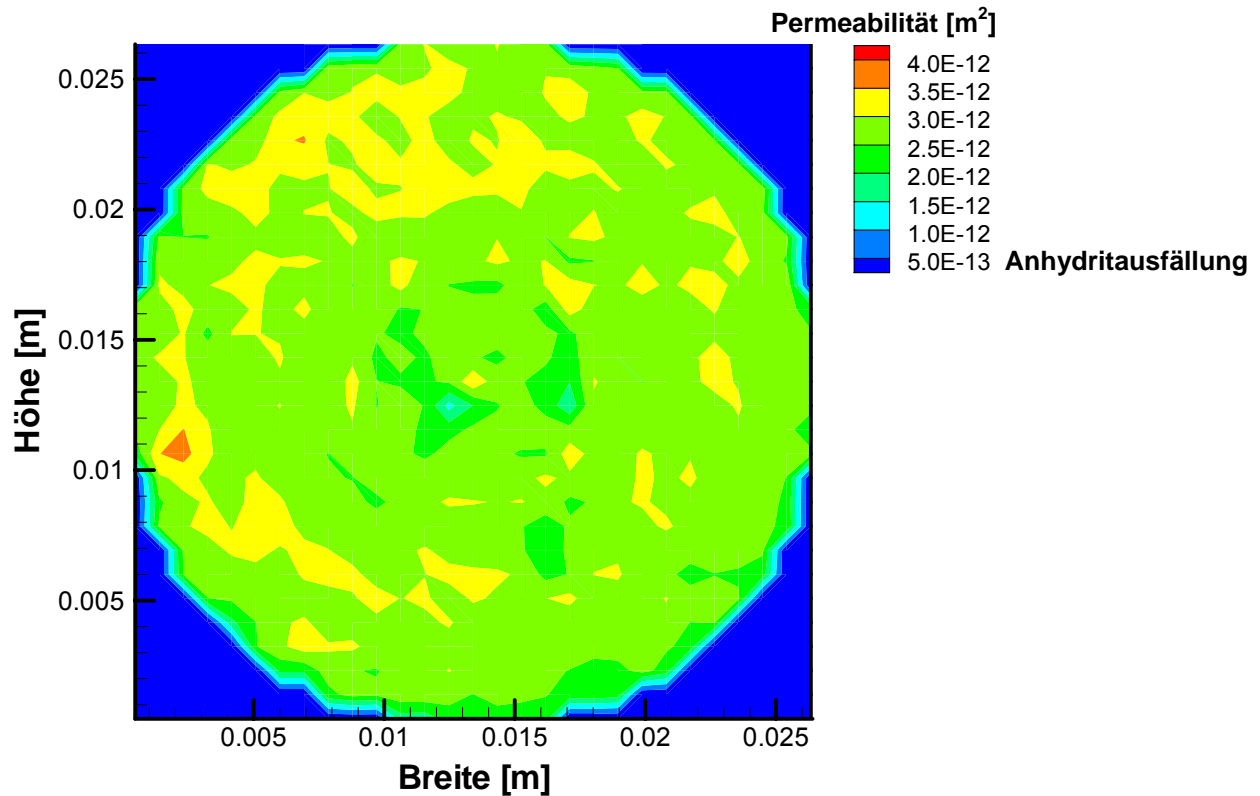


Abbildung 2.12: Permeabilitätsdaten des Versuchs 1 bei  $x=272$  mm.

Abschließend können anhand der experimentellen Ergebnisse folgende Merkmale der Anhydritzementation herausgestellt werden:

- Die Bildung von Anhydrit hängt sowohl von der Temperatur als auch von der injizierten Konzentration ab. Dabei ist zur Keimbildung eine von der injizierten Calciumsulfatkonzentration abhängige Temperatur notwendig.
- Anhydritzementation tritt für die in den Versuchen injizierten Fluidkonzentrationen in Bereichen mit Temperaturen über  $100^{\circ}\text{C}$  auf, was Übersättigungen der Calciumsulfatlösung entspricht. Trotz der in großen Bereichen der Kerne übersättigten Lösung tritt Anhydritfällung nur in bestimmten Bereichen auf. Dieses Ergebnis ist auch Gegenstand mehrerer Publikationen (Putnis *et. al*, 1995, Putnis & Mauthe, 2001).
- Dem Permeabilitätsdatensatz ist zu entnehmen, dass die Zementation räumlich stark heterogen ist.

Aus der Literatur ist bekannt und aus den Kernuntersuchungen der Bohrung Allermöhe wird deutlich, dass in porösen Medien hohe Übersättigungen gehalten werden können, und dass sowohl Anhydrit als auch andere Minerale in relativ großen Poren bzw. in Bereichen großer Porosität gebildet werden (Putnis *et. al*, 1995, Rijniens *et. al*, 2005, Emmanuel & Berkowitz, 2007). Damit stellt sich die Frage nach den Zusammenhängen zwischen Porosität, Übersättigung und Keimbildung. Um diese quantitativ erfassen zu können, werden im nachfolgenden Kapitel die mathematischen Grundlagen der Strömung und des Stofftransports sowie der chemischen Reaktion von Anhydrit erläutert, die die Basis der numerischen Simulation darstellen.

### 3. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die Simulation reaktiver Strömung diskutiert. Die numerischen Simulationen wurden mit dem Programm SHEMAT (Clauser, 2003) durchgeführt. SHEMAT ist ein Finite Differenzen-Simulator und erlaubt die gekoppelte Simulation von Strömung, Wärmetransport, Stofftransport und chemischen Reaktionen. Das in SHEMAT implementierte Modul zur Berechnung der chemischen Reaktionen wurde mit dem Ziel weiterentwickelt, um die in den Experimenten beobachteten Phänomene zu simulieren. In Kapitel 3.1 werden die partiellen Differentialgleichungen diskutiert, die zur Simulation der Prozesse Strömung und Stofftransport erforderlich sind. Da in den in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen die Temperaturgradienten zeitlich konstant sind, wurde der Wärmetransport in den Simulationen nicht berücksichtigt. Daher wird auf eine Beschreibung in SHEMAT implementierten Wärmetransportgleichung verzichtet. Eine mathematische Beschreibung des reaktiven Transports wird in Kapitel 3.2 gegeben und eine Reaktionskinetik zur Bestimmung der Mineralmenge basierend auf Wagner (2006) entwickelt und vorgestellt. Aufgrund der elektrischen Ladung der Calcium- und Sulfationen bzw. der Porenwände und der daraus resultierenden elektrodynamischen Wechselwirkung wurde der Einfluss elektrokinetischer Effekte auf die Zementation untersucht. In Kapitel 3.3 werden die theoretischen Grundlagen für diese Effekte beschrieben.

#### 3.1. Strömung, Wärme- und Stofftransport

Der Transport von Calcium und Sulfat in den Sandsteinkernen der Kernflutungsexperimente wird durch ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen für Strömung und Stofftransport beschrieben.

##### 3.1.1. Strömung

Die Beschreibung von Strömung in porösen Medien geschieht durch das Darcygesetz. Es verknüpft die Volumenstromdichte  $\vec{v}$  (Darcygeschwindigkeit) mit einem angelegten Druckgradienten  $\vec{\nabla}P$ :

$$\vec{v} = -\frac{k}{\mu}(\vec{\nabla}P + \rho_f g \vec{\nabla}z). \quad (3.1)$$

Hier ist  $k$  der Permeabilitätstensor,  $\mu$  die dynamische Viskosität von Wasser,  $\rho_f$  die Dichte von Wasser und  $g$  die Schwerebeschleunigung. Der rechte Term in Formel 3.1 berücksichtigt Auftriebskräfte aufgrund von Dichteveriationen des Wassers. Die mittlere Partikelgeschwindigkeit  $\bar{v}_p$  ist  $\bar{v}_p = \bar{v}/\phi$ , wobei  $\phi$  die Porosität des Gesteins ist. Dabei ist zu beachten, dass die Angabe einer Porosität eine Mittelung über viele Poren voraussetzt, das Darcygesetz also nur für ausreichend große Volumina Gültigkeit besitzt.

Anstelle des Drucks wird in SHEMAT das hydraulische Potential  $h$  bezüglich eines Referenzniveaus  $z$  und einer Referenzdichte  $\rho_0$  verwendet. Es gilt:

$$h = z + \frac{P}{\rho_0 \cdot g}. \quad (3.2)$$

Mit der Gesteinsdichte  $\rho_r$  und  $\rho_f = \rho_0(1 + \rho_r)$  gilt die Strömungsgleichung:

$$\begin{aligned} \rho_f (\alpha_m + \phi \cdot \alpha_f) \frac{\partial P}{\partial t} &= \bar{\nabla} \left( \rho_f \frac{\bar{k}}{\mu} (\bar{\nabla} P + \rho_f \cdot g \cdot \bar{\nabla} z) \right) + Q \\ S_s \frac{\partial h}{\partial t} &= \bar{\nabla} \left( \bar{K} (\bar{\nabla} h + \rho_r \bar{\nabla} z) \right) + \frac{Q}{\rho_0}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die Größe  $S_s$  ist der spezifische Speicherkoeffizient,  $\alpha_m$  und  $\alpha_f$  die Kompressibilitäten der Gesteinsmatrix und des Fluids, die Größe  $K = \left( \rho_f \cdot g \cdot \frac{k}{\mu} \right)$  der Tensor der hydraulischen Leitfähigkeit und  $Q$  ein Quell- bzw. Senkenterm.

### 3.1.2. Stofftransport

Die Differentialgleichung für den Transport gelöster Stoffe bzw. ihrer Konzentrationen  $c_k$  lautet:

$$\phi \frac{\partial c_k}{\partial t} = \bar{\nabla} \left( \phi \cdot D_T \cdot \bar{\nabla} c_k - \bar{v} \cdot c_k \right) + M. \quad (3.4)$$

Die Größe  $D_T$  bezeichnet den Dispersions-Diffusionstensor und  $M$  einen Quellterm, an dem die Berechnung chemischer Reaktionen anknüpft. In die Berechnung von  $D_T$  geht sowohl der

Diffusionskoeffizient  $D$  gelöster Spezies als auch die Dispersionslänge  $\alpha$  ein (Clauser, 2003). Damit stellen die Gleichungen 3.3 und 3.4 die Bestimmungsgleichungen der Größen Druck und gelöste Stoffmenge dar. In Kapitel 3.2 wird die noch fehlende Bestimmungsgleichung der Mineralmenge hergeleitet.

## 3.2. Reaktiver Transport

Um eine Bestimmungsgleichung für die Mineralmenge zu erhalten, wird nachfolgend eine mathematische Beschreibung der chemischen Reaktion vorgestellt, wie sie für die Simulation der Anhydritbildung entwickelt und in SHEMAT implementiert wurde.

Die Ausfällung bzw. Lösung von Anhydrit wird durch folgende chemische Reaktion beschrieben:



Die Richtung der Reaktion hängt dabei von der Lage des Systems bezüglich des Gleichgewichts ab; so entsteht Anhydrit aus mit Calcium und Sulfat übersättigten Lösungen. Die Lage des Gleichgewichts bzw. der Sättigung hängt von der Temperatur und den Aktivitäten der Edukte ab, wobei die Löslichkeit von Anhydrit mit steigender Temperatur sinkt.

Die durchgeführten Experimente haben gezeigt, dass die Bildung von Anhydrit nur sehr langsam abläuft, sodass es möglich ist, dass das injizierte Fluid und das Gestein sich nicht im chemischen Gleichgewicht befinden. Unter bestimmten Umständen (Versuch 4, Abbildung 2.7) kann die übersättigte Lösung den gesamten Kern durchströmen, ohne dass sich die Zusammensetzung der Lösung wesentlich ändert. Um dieser Tatsache in den numerischen Simulationen Rechnung zu tragen, ist es notwendig, die chemischen Reaktionen mit einer geeigneten Reaktionskinetik zu beschreiben, da die Verweildauer eines Ions im Sandsteinkern geringer als die Dauer bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts sein kann. Im Folgenden werden die Grundlagen dieser Reaktionskinetik erläutert.

### 3.2.1. Thermodynamik der Reaktion

Das zur Beschreibung der Bildung von Anhydrit geeignete thermodynamische Potential ist die freie Enthalpie  $G$ , die im Gleichgewicht ein Minimum aufweist. Näherungsweise lässt sich die Anhydritbildung als isobarer und isothermer Prozess ansehen, dann lautet die

Änderung der freien Enthalpie:

$$dG = \sum_k \mu_k dn_k = \underbrace{[\mu_{CaSO_4} - (\mu_{Ca} + \mu_{SO_4})]}_{=: \Delta G_r} dn. \quad (3.6)$$

Hier sind  $\mu_k$  die chemischen Potentiale und  $dn_k$  die Änderungen der Teilchenzahlen der Reaktionsteilnehmer. Für den Fall, dass  $\Delta G_r > 0$  ist, löst sich Anhydrit auf. Für  $\Delta G_r < 0$  wird Anhydrit gebildet. Sind die chemischen Potentiale der Produkte und Edukte identisch ( $\Delta G_r = 0$ ), herrscht Gleichgewicht. Für die chemischen Potentiale gilt:

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \cdot \ln(X_k), \quad (3.7)$$

wobei  $\mu_k^0$  das temperatur- und druckabhängige jeweilige chemische Standardpotential und  $X_k$  der jeweilige Stoffmengenanteil der Komponente  $k$  ist.  $R$  ist die universelle Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Die Verhältnisse der Stoffmengenanteile der Reaktionsteilnehmer entsprechen den Verhältnissen der jeweiligen Konzentrationen  $c_k$ . Damit ergibt sich die Änderung der freien Enthalpie zu:

$$dG = \left[ \Delta G_r^0(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{X_{CaSO_4}}{X_{Ca} \cdot X_{SO_4}} \right) \right] dn, \quad (3.8)$$

$$= \left[ \Delta G_r^0(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{a[CaSO_4]}{a[Ca] \cdot a[SO_4]} \right) \right] dn,$$

mit der freien Standardenthalpie  $\Delta G_r^0 = \mu_{CaSO_4}^0 - (\mu_{Ca}^0 + \mu_{SO_4}^0)$  und den Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer  $a[k]$ . Die Aktivitäten müssen anstelle der Konzentrationen benutzt werden, um die elektrischen intermolekularen Wechselwirkungen der in Lösung befindlichen Ionen und der Wassermoleküle zu berücksichtigen, wodurch auch die Salinität der Lösung berücksichtigt wird. Die elektrischen Potentiale der Calcium- und Sulfationen werden durch die Ionen und Wassermoleküle teilweise abgeschirmt, was zu einer Verringerung der Anziehungskräfte zwischen diesen Ionen und damit zu einer Verringerung der chemischen Potentiale führt. Damit stellen die Aktivitäten die effektiven Ionenkonzentrationen dar, welche für die Reaktion maßgeblich sind.

Sie werden nach folgendem Ansatz berechnet:

$$a[k] = \gamma_k \cdot c_k. \quad (3.9)$$

Die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_k$  werden in SHEMAT nach dem Verfahren von Pitzer (Pitzer, 1991) ermittelt. Im Gleichgewicht gilt  $dG/dn = 0$  in Gleichung 3.8 und damit:

$$\Delta G_r^0(T) = -RT \cdot \ln \left( \underbrace{\frac{a[CaSO_4]}{a[Ca] \cdot a[SO_4]}}_{=1/K} \right) = -RT \cdot \ln(1/K). \quad (3.10)$$

Die Größe  $K$  ist die thermodynamische temperatur- und druckabhängige Gleichgewichtskonstante. Sie quantifiziert das chemische Gleichgewicht. Der gegenwärtige Zustand der Lösung wird durch das Ionenaktivitätsprodukt  $IAP$  ausgedrückt:

$$IAP = \left( \frac{a[Ca] \cdot a[SO_4]}{a[CaSO_4]} \right)_{\text{aktuell}}. \quad (3.11)$$

Das Verhältnis von Ionenaktivitätsprodukt zur Gleichgewichtskonstante definiert den Sättigungszustand der Lösung  $\Omega$ :

$$\Omega = \frac{IAP}{K} = \frac{(a[Ca] \cdot a[SO_4])_{\text{aktuell}}}{(a[Ca] \cdot a[SO_4])_{\text{Gleichgewicht}}}. \quad (3.12)$$

Die Aktivitäten von Festsubstanzen werden zu eins definiert. Ist  $\Omega > 1$ , wird Anhydrit gebildet, bei  $\Omega < 1$  wird Anhydrit gelöst. Das chemische Gleichgewicht liegt bei  $\Omega = 1$ . Nach Gleichung 3.12 hängt die Übersättigung sowohl von den Aktivitäten der gelösten Spezies ab als auch von der Temperatur, da die Gleichgewichtskonstante temperaturabhängig ist. Damit beträgt die Änderung der freien Enthalpie bei der Reaktion eines Mols Calcium bzw. Sulfat zu Anhydrit:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln(\Omega). \quad (3.13)$$

Um die Änderung der freien Enthalpie für den Fall zu bestimmen, dass einem Anhydritkristall nur ein Ion hinzugefügt wird, muss in Gleichung 3.13 die universelle Gaskonstante  $R$  durch die Boltzmannkonstante  $k_B$  ersetzt werden. Wie gezeigt, lässt sich aus dem



Sättigungszustand der Lösung die Lage des Gleichgewichts ermitteln. Um jedoch eine Gleichung zur Bestimmung der Mineralmengenänderung zu erhalten, muss noch eine Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgen.

### 3.2.2. Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $R_k$  einer chemischen Reaktion beschreibt die Änderung der Stoffmenge pro Zeit. Sie ist den Aktivitäten  $a[k]$  der einzelnen Reaktionsteilnehmer  $k$  proportional. Für die Reaktion 3.5 beträgt die Geschwindigkeit  $R_{k,+}$ , mit der die Edukte Calcium und Sulfat miteinander reagieren:

$$R_{k,+} = k_+ \cdot a[Ca] \cdot a[SO_4]. \quad (3.14)$$

Für die Geschwindigkeit  $R_{k,-}$ , mit der das Reaktionsprodukt Anhydrit reagiert, gilt:

$$R_{k,-} = k_- \cdot a[CaSO_4]. \quad (3.15)$$

In den Gleichungen 3.14 und 3.15 sind die Größen  $k_{\pm}$  die Proportionalitätskonstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten. Im Gleichgewichtszustand sind  $R_{k,+}$  und  $R_{k,-}$  gleich groß. Da nach dem Massenwirkungsgesetz die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu den Aktivitäten und damit zur Übersättigung ist, lässt sich die Änderung einer bereits vorhandenen Mineralmenge  $c_{CaSO_4}$  wie folgt ermitteln (Palandri & Kharaka, 2004):

$$\frac{\partial c_{CaSO_4}}{\partial t} = r_k \cdot A_k \cdot (\Omega^p - 1)^q. \quad (3.16)$$

Hier ist  $r_k$  die Ratenkonstante der Reaktion. Sie stellt damit die Proportionalitätskonstante dar.  $A_k$  ist die aktive Kristalloberfläche, an der sich weitere Ionen anlagern oder von der sie in Lösung gehen können. Die Parameter  $p$  und  $q$  müssen empirisch bestimmt werden und geben die Ordnung der Reaktion an. Keimbildungsprozesse sind hier nicht berücksichtigt. Um eine allgemeingültige Bestimmungsgleichung der Mineralmenge zu erhalten, muss die Keimbildung gesondert berücksichtigt werden. Dies wird nachfolgend diskutiert.

### 3.2.3. Berücksichtigung der Keimbildung

Um die Keimbildung in der Bestimmungsgleichung zu berücksichtigen, wird nachfolgend die Änderung der freien Enthalpie beim Zusammenschluss von freien Ionen zu einem Keim betrachtet. Verbinden sich  $n$  molekulare Reaktionspartner, so beträgt die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_n$  bei der Bildung der Verbindung

$$\Delta G_n = n \cdot \Delta G_r, \quad (3.17)$$

wobei  $\Delta G_r = -k_B T \cdot \ln(\Omega)$  die Enthalpiedifferenz für die elementare Reaktion *Ion*→*Molekül* ist. Bei der Bildung bzw. beim Wachstum der Verbindung wurde ihre Oberfläche um den Betrag  $\Delta A_k$  vergrößert, wodurch die Oberflächenenergie  $\sigma$  aufgewendet werden musste. Es gilt:

$$\sigma = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial A_k} \right)_{V,p,T}. \quad (3.18)$$

Unter Berücksichtigung der Oberflächenenergie ergibt sich für die freie Enthalpiedifferenz bei Bildung einer kugelförmigen Verbindung  $\Delta G_n$ :

$$\begin{aligned} \Delta G_n &= -n \cdot k_B T \cdot \ln(\Omega) + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma \\ &= -\left( \frac{r}{r_{ion}} \right)^3 k_B T \cdot \ln(\Omega) + 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma \end{aligned} \quad (3.19)$$

Hier ist  $r$  der Radius des entstandenen Keims und  $r_{ion}$  der Ionenradius. Somit beschreibt der erste Term in Gleichung 3.19 den Energiegewinn durch die Keimbildung. Der zweite Term berücksichtigt dagegen, dass zur Vergrößerung der Keimoberfläche Energie aufgewendet werden muss. Wird  $\sigma$  als konstant angenommen, so ergibt sich mit zunehmendem Keimradius  $r$  zunächst ein Anstieg der freien Enthalpiedifferenz bei Bildung der Verbindung und ab einem kritischen Keimradius  $r_c$  eine Abnahme der freien Enthalpiedifferenz. Keime mit einem Radius, der größer als der kritische Keimradius ist, sind stabil; solche mit Radien unterhalb des kritischen Radius sind instabil und lösen sich wieder auf. Abbildung 3.1 zeigt den qualitativen Verlauf der Änderung der freien Enthalpie gemäß Gleichung 3.19.

Der kritische Keimradius  $r_c$  und die dazu korrespondierende kritische Teilchenzahl  $n_c$  lassen sich durch Setzen von  $d(\Delta G_n)/dr = 0$  ermitteln. Für sphärische Keime ist der kritische Radius somit durch

$$r_c = \frac{2 \cdot v_{ion} \cdot \sigma}{\Delta G_r} \quad (3.20)$$

gegeben (Lasaga, 1998);  $v_{ion}$  bezeichnet hier das Volumen eines Teilchens bzw. Ions. Dazu korrespondierend beträgt die kritische Teilchenzahl  $n_c$ :

$$n_c = \frac{32\pi \cdot v_{ion}^2 \cdot \sigma^3}{3\Delta G_r^3} \quad (3.21)$$

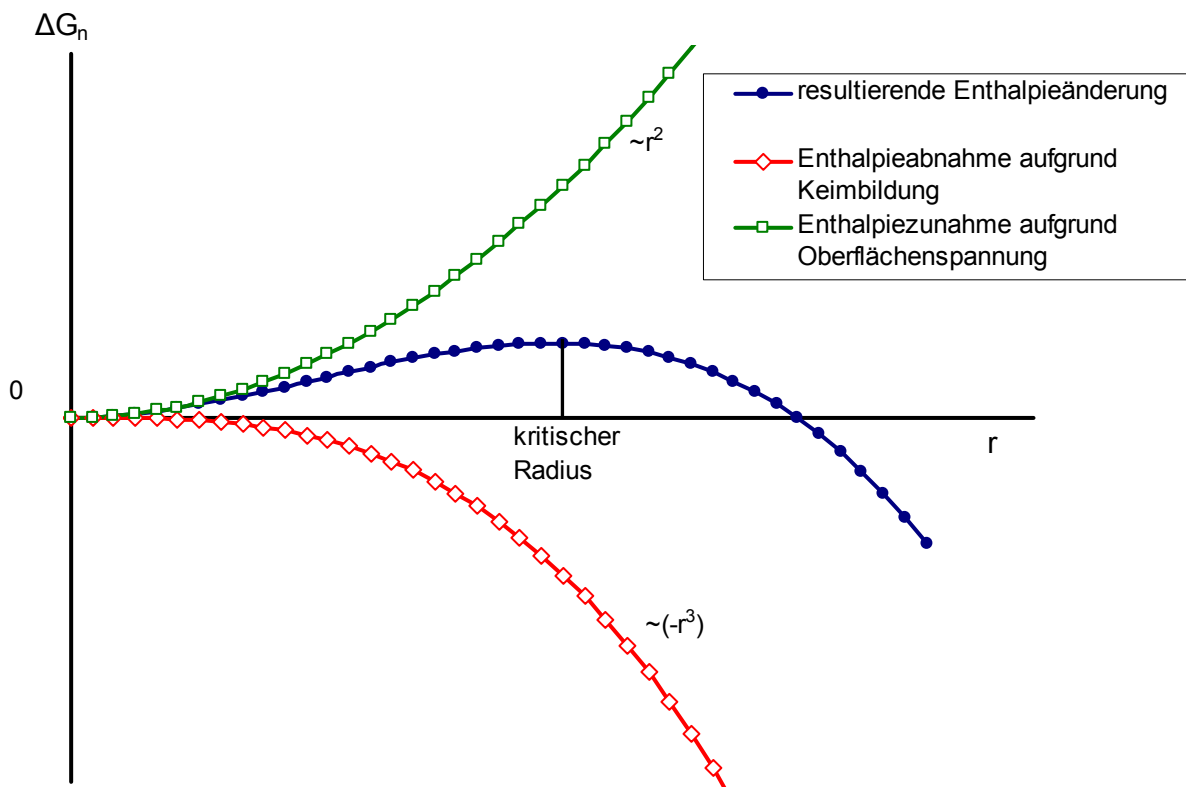


Abbildung 3.1: Qualitativer Verlauf der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_n$  in Abhängigkeit des Keimradius gemäß Gleichung 3.19 (blau). Der erste Term der Gleichung 3.19 ist rot dargestellt, der zweite grün.

Bildet sich ein sphärischer Keim kritischer Größe, so entspricht dies einer Mineralmenge von:

$$c_{CaSO_4} = \frac{V_{CaSO_4}}{V_{mol}^{CaSO_4}} = \frac{4\pi \cdot r_c^3}{3 \cdot V_{mol}^{CaSO_4}} \quad (3.22)$$

Hier bezeichnet  $V_{mol}^{CaSO_4}$  das molare Volumen von Anhydrit und  $V_{CaSO_4}$  das aktuelle Anhydritvolumen.

Die Formeln 3.16 und 3.22 bilden somit eine Bestimmungsgleichung der Mineralmenge:

$$\frac{\partial c_{CaSO_4}}{\partial t} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{4\pi \cdot r_c^3}{3 \cdot V_{mol}^{CaSO_4}} ; \text{Nukleation} \\ r_k \cdot A_k \cdot (\Omega^p - 1)^q ; \text{Fällung bzw. Lösung} \end{array} \right\} \quad (3.23)$$

### 3.2.4. Kristallgrößenabhängiges Gleichgewicht

Nachfolgend wird der Einfluss der Kristallgröße auf das chemische Gleichgewicht diskutiert. In Gleichung 3.23 liegt das chemische Gleichgewicht bei  $\Omega = 1$ . Betrachtet man jedoch einen wachsenden sphärischen Kristall mit Radius  $r$ , so ergibt sich gemäß Gleichung 3.19 unter Berücksichtigung der Energie, die zur Vergrößerung der Oberfläche  $A_k$  dem System hinzugefügt werden muss, folgende Änderung der freien Enthalpie:

$$\Delta G = -RT \ln(\Omega) + \sigma \cdot \Delta A_k, \quad (3.24)$$

wobei für sphärische Kristalle gilt:

$$\Delta A_k = \frac{dA_k}{dV} \cdot V_{mol}^{CaSO_4} = \frac{dA_k/dr}{dV/dr} \cdot V_{mol}^{CaSO_4} = \frac{2}{r} \cdot V_{mol}^{CaSO_4}. \quad (3.25)$$

Für das chemische Gleichgewicht ( $\Delta G = 0$ ) bedeutet dies eine Verschiebung der zugehörigen Übersättigung  $\Omega_{gl}$  nach folgender Gleichung, die sich durch Einsetzen von Gleichung 3.25 in Gleichung 3.24 ergibt:

$$\Omega_{gl} = \exp\left(\frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{mol}^{CaSO_4} \cdot B}{R \cdot T \cdot r}\right) \quad (3.26)$$

Die Gleichung 3.26 wurde in die entwickelte Reaktionskinetik von SHEMAT implementiert. Dabei wurde der Parameter  $B$  in die Gleichung eingefügt, um durch die Parameterwahl

$B = 0$  die Möglichkeit zu gewährleisten, die Berechnung der Korrektur des chemischen Gleichgewichts in den numerischen Simulationen zu deaktivieren, da sich dieses für  $B = 0$  zu  $\Omega_{gl} = 1$  ergibt, wie es ohne Berücksichtigung der Kristallgröße zu erwarten ist. Durch die Parameterwahl  $B = 1$  wird die Korrektur des chemischen Gleichgewichts in den numerischen Simulationen berechnet.

Der letzte Term in Gleichung 3.24 stellt damit eine kristallradienabhängige Korrektur des chemischen Gleichgewichts dar. Kristalle, die einen kleinen Radius aufweisen (insbesondere Kristalle mit  $r \leq 1 \mu\text{m}$ ) stehen damit mit einer höheren Umgebungskonzentration von Edukten im Gleichgewicht als große Kristalle. In der in Kapitel 3.2.5. vorgestellten Reaktionskinetik wird davon ausgegangen, dass überlebensfähige Anhydritkeime den Radius  $r_0$  besitzen. Dieser initiale Keimradius lässt sich als Parameter für die numerischen Simulationen definieren. Ihm entspricht ein chemisches Gleichgewicht  $\Omega_{gl}$ . Gilt für die gegebene Übersättigung  $\Omega < \Omega_{gl}$ , so löst sich der Keim wieder auf. Als notwendige Bedingung für die Keimbildung muss  $\Omega > \Omega_{gl}$  gelten. Daher kann die Gleichgewichtsübersättigung  $\Omega_{gl}$  des initialen Keims als Keimbildungsschwelle aufgefasst werden. Nachfolgend wird diese Schwelle als *kristallradienabhängige Keimbildungsschwelle* bezeichnet. Sie hängt nach Gleichung 3.26 von den Materialeigenschaften Oberflächenenergie und Molvolumen ab sowie von der Temperatur. Für die isotherme Anhydritbildung stellt sie eine Konstante dar. Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsverschiebung ergibt sich die Bestimmungsgleichung der Mineralmenge zu:

$$\frac{\partial c_{CaSO_4}}{\partial t} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{4\pi \cdot r_c^3}{3 \cdot V_{mol}^{CaSO_4}} ; \text{Nukleation} \\ r_k \cdot A_k \cdot (\Omega^p - \Omega_{gl})^q ; \text{Fällung bzw. Lösung} \end{array} \right\} \quad (3.27)$$

Mit den Gleichungen 3.3, 3.4 und 3.27 stehen die drei notwendigen Gleichungen (Strömung, Stofftransport und Mineralmenge) zur Quantifizierung des Systems zur Verfügung.

### 3.2.5. Reaktionskinetik in SHEMAT

Nachfolgend wird die entwickelte Reaktionskinetik vorgestellt. Dafür wird zunächst der Einfluss des Porenradius auf die Keimbildung diskutiert. Anschließend wird die Reaktionskinetik anhand eines Schemas erläutert.

### Porenradienabhängige Keimbildungsschwelle

Da die Größe einer Pore den maximal möglichen Kristallradius begrenzt, lässt sich auch der Porenradius als Keimbildungsschwelle interpretieren. Damit ist ein Einfluss des Porenradius bzw. der Porosität auf die Keimbildung gegeben. Die sich so ergebende *porenradienabhängige Keimbildungsschwelle*  $\Omega_s$  berechnet sich entsprechend dem chemischen Gleichgewicht (Gleichung 3.26). Allerdings muss der Kristallradius durch den Porenradius ersetzt werden, womit sich die porenradienabhängige Keimbildungsschwelle nach folgender Formel berechnen lässt (Scherer, 1999, Flatt 2002):

$$\Omega_s = \Omega_{s,0} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{mol}^{CaSO_4} \cdot A}{R \cdot T \cdot r_{por}}\right) \quad (3.28)$$

Hier ist  $\Omega_{s,0}$  ein frei definierbarer Parameter, der in die Kinetik eingefügt wurde, um bei der Wahl von  $A = 0$  eine porenradienunabhängige Keimbildungsschwelle in die Simulationen integrieren zu können, ohne die Berechnung des kristallgrößenabhängigen chemischen Gleichgewichts durchzuführen. Der Porenradius  $r_{por}$  wird aus der Porosität gemäß eines fraktalen Porenraummodells ermittelt (Pape *et. al.*, 1999), wodurch ein Zusammenhang zwischen Porosität  $\phi$  und Keimbildung hergestellt wird:

$$r_{por} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1}{(2 \cdot \phi)^4}\right)^{-0,39} \quad (3.29)$$

Keimbildung erfolgt nur für den Fall, dass die Übersättigung größer als die porenradienabhängige Keimbildungsschwelle ist. Damit wird für eine gegebene Übersättigung durch die Berechnung von  $\Omega_s$  der Ort der möglichen Keimbildung bestimmt. Anschließend wird durch die Lage des berechneten chemischen Gleichgewichts  $\Omega_{gl}$  ermittelt, ob eine Keimbildung tatsächlich stattfindet. Der qualitative Verlauf der porenradienabhängigen Keimbildungsschwelle ist in Abbildung 3.2 für verschiedene Oberflächenenergien dargestellt.

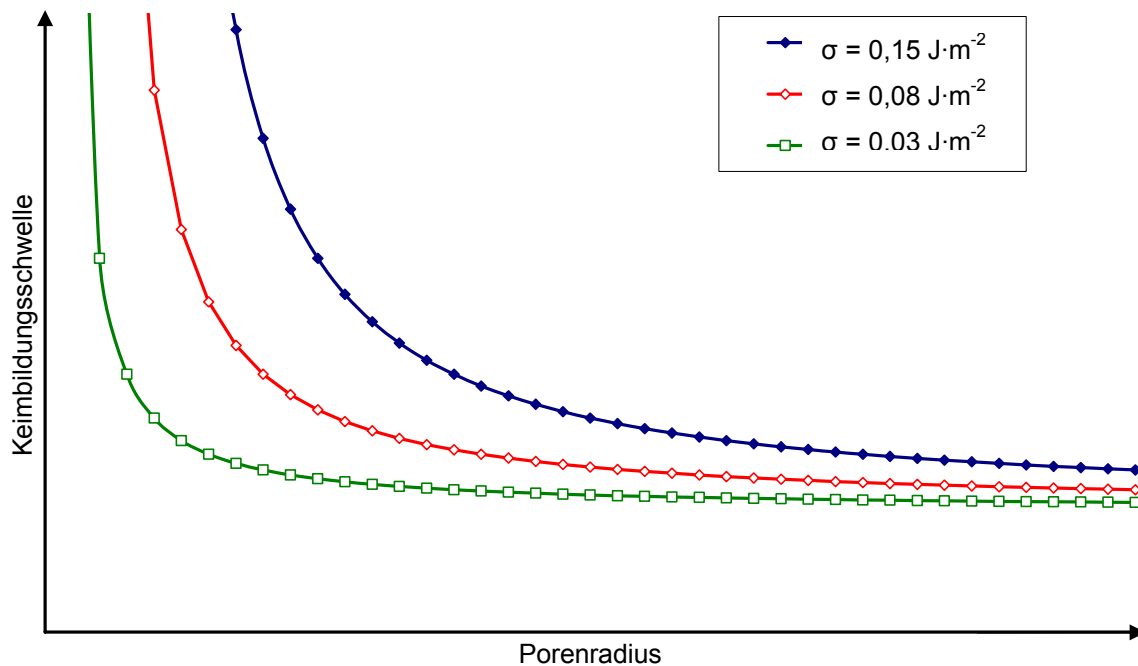


Abbildung 3.2: Qualitativer Verlauf der Keimbildungsschwelle in Abhängigkeit der Porenradien für verschiedene Oberflächenenergien (Oberflächenenergien aus Lasaga (1998)).

### Referenzvolumen

Um darüber hinaus die Bildung und das Wachstum mehrerer Kristalle innerhalb einer Zelle des numerischen Modells berücksichtigen zu können, wird jede Zelle in kleinere Referenzvolumina unterteilt. Die Berechnung der Mineralmengenänderung nach Gleichung 3.27 bezieht sich somit auf ein Referenzvolumen. Das Verhältnis von Zellvolumen zu Referenzvolumen gibt hieraus die Anzahl der Keime in der jeweiligen Zelle des numerischen Modells an.

### Schema der Reaktionskinetik

Die hier entwickelte Reaktionskinetik basiert auf Wagner (2006) und wurde mit den oben aufgeführten Gleichungen ergänzt. Mittels dieser neuen Reaktionskinetik sollte die Frage geklärt werden, ob die in den Experimenten beobachteten Phänomene durch die in die Reaktionskinetik implementierten Gleichungen reproduziert werden können. Dies würde belegen, dass alle entscheidenden Prozesse berücksichtigt wären. Insbesondere wurde untersucht, ob mittels der porenradienabhängigen Keimbildungsschwelle aus Gleichung 3.28 die stabile Übersättigung im Bentheimer Sandsteinkern erklärt werden kann. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im Kapitel 4 zusammengestellt.

In Abbildung 3.3 ist das Flussdiagramm der in SHEMAT implementierten Reaktionskinetik abgebildet. Nach jedem Zeitschritt  $\Delta t$  werden in jeder Zelle  $(i, j, k)$  des numerischen Modells die Größen Übersättigung  $\Omega$ , Mineralmenge  $c_{CaSO_4}$ , Temperatur  $T$  und Porosität  $\phi$  an die Reaktionskinetik übergeben. Ist in der Zelle  $(i, j, k)$  bereits ein Keim vorhanden,  $c_{CaSO_4} > 0$ , so wächst dieser gemäß Gleichung 3.27 in Abhängigkeit der gegebenen Übersättigung und seiner Oberfläche. Ist kein Keim vorhanden, so wird bei Erfüllung der Bedingung für die Keimbildung ( $\Omega > \Omega_s$ ) ein Keim mit Radius  $r_0$  in der Zelle  $(i, j, k)$  platziert, dessen Mineralmenge anhand seiner sphärischen Oberfläche ermittelt wird. Nach der Berechnung der Mineralmenge wird die Porosität und daraus die Permeabilität der Zelle  $(i, j, k)$  neu berechnet. Dafür stehen verschiedene Ansätze zur Verfügung, die Pape (2003) zu entnehmen sind. In den in Kapitel 4 vorgestellten Simulationen wurde folgende Beziehung zwischen Permeabilität und Porosität verwendet (Pape, 2003):

$$k = k_0 \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{D_f} \quad (3.30)$$

Dabei bezeichnet  $k_0$  bzw.  $\phi_0$  die Permeabilität und Porosität des vorangegangenen Zeitschritts. Der Porositätsexponent  $D_f$  in Gleichung 3.30 nimmt den Wert 1 für  $\phi < 0,01$  bzw. den Wert 2 für  $0,01 < \phi < 0,1$  und 10 für  $\phi > 0,1$  an.

### 3.3. Berücksichtigung elektrischer Eigenschaften

Die Entstehung von Anhydrit beruht auf der Reaktionsgleichung 3.5. Dabei sind sowohl  $Ca^{2+}$  als auch  $SO_4^{2-}$  elektrisch geladene Ionen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss elektrokinetischer Effekte auf die Keimbildung bzw. Zementationsmuster untersucht. Neben den Ionen weist auch die Gesteinsmatrix eine elektrische Ladung auf. Aufgrund der Kristallstruktur befinden sich an der Oberfläche negativ geladene Sauerstoffionen (Pape, 1987), die die Bewegung der Calcium- und Sulfationen beeinflussen, wodurch Konzentrationsgradienten von Calcium bzw. Sulfat in der Nähe der Oberfläche der Gesteinsmatrix entstehen. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der elektrokinetischen Untersuchungen diskutiert. Als Grundlage dient hier das Modell von Gouy-Chapman (Schmickler, 1996, Scheffer & Schachtschabel, 2002).



### Reaktionskinetik innerhalb eines Referenzvolumens

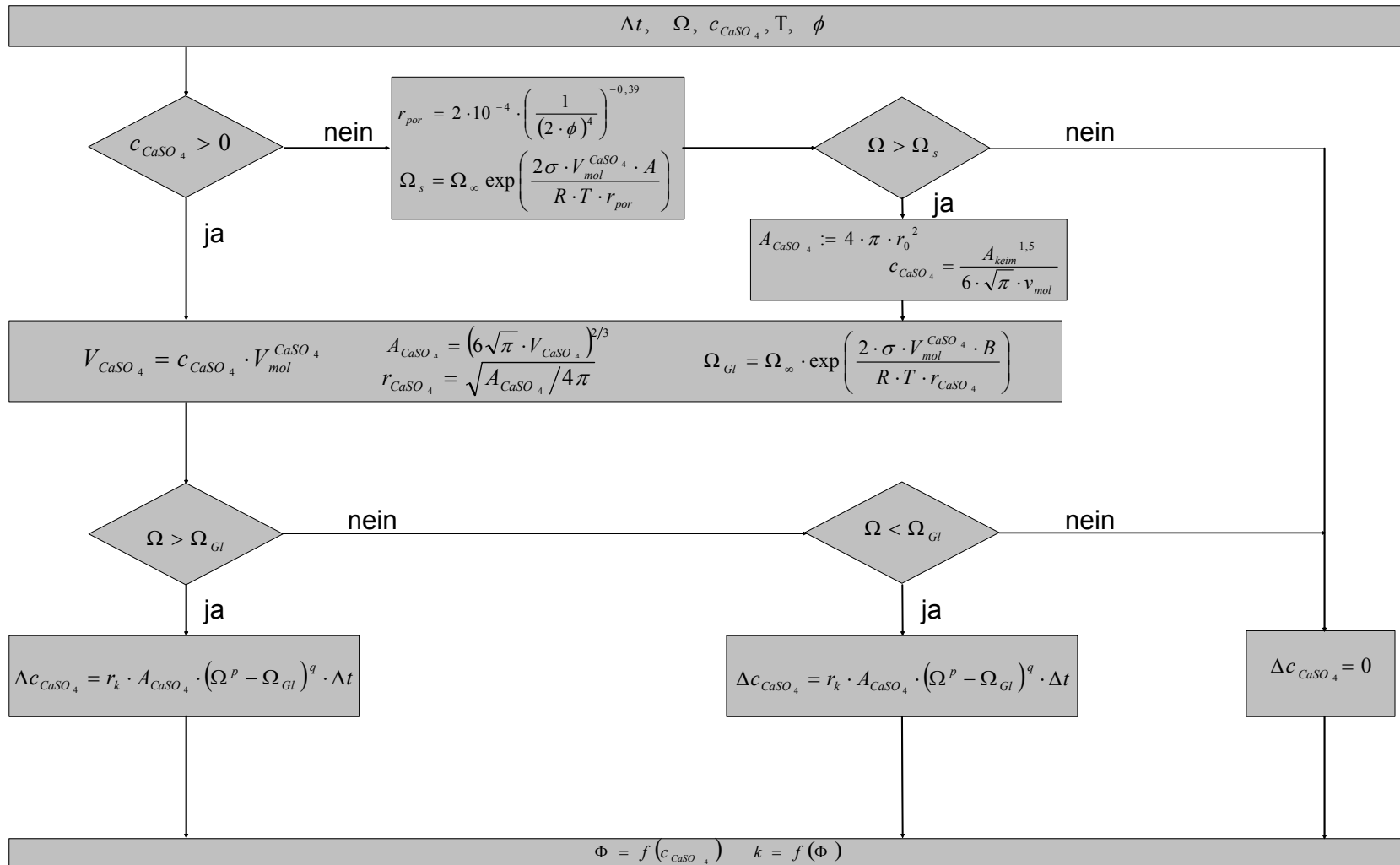


Abbildung 3.3: Flussdiagramm der Reaktionskinetik im Programm SHEMAT zur Berechnung der Mineralmengenänderung innerhalb eines Referenzvolumens.

### Das elektrochemische Potential

In Kapitel 3.2.1. wurde das chemische Potential  $\mu_k$  eines Reaktionsteilnehmers  $k$  als Änderung der freien Enthalpie mit der Teilchenzahl  $n_k$  definiert:

$$\mu_k = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p,T} . \quad (3.31)$$

Das chemische Potential  $\mu_k$  ist also die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Teilchen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in das System zu bringen. Sind die Teilchen des Reaktionsteilnehmers  $k$  geladen, spricht man anstatt vom chemischen vom *elektrochemischen Potential*, welches mit  $\tilde{\mu}_k$  bezeichnet wird.

Fügt man ein geladenes Teilchen einer Phase hinzu, muss auch Arbeit gegen das innere elektrische Potential  $\Phi$  geleistet werden, so dass es nützlich ist, Gleichung 3.31 in einen chemischen und einen elektrischen Term aufzuspalten:

$$\tilde{\mu}_k = \left( \frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{p,T} = \mu_k + z_k e_0 \Phi . \quad (3.32)$$

Hier ist  $z_k$  die Ladungszahl der Spezies  $k$  und  $e_0$  die Elementarladung. Die Berücksichtigung des elektrischen Potentials führt somit zu einer Änderung der chemischen Potentiale. Durch die Verwendung der Aktivitäten ist das elektrische Potential der Ionen bzw. Wassermoleküle der Lösung berücksichtigt. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird nach Debye-Hückel näherungsweise folgendermaßen durchgeführt (Schmickler, 1996):

$$\gamma_k = \exp\left( \frac{\mu_k + z_k e_0 \Phi}{k_B T} \right) . \quad (3.33)$$

Um zusätzlich das elektrische Potential der Oberflächenladungen der Gesteinsmatrix zu berücksichtigen, wurde in Gleichung 3.33 von der Superponierbarkeit beider Potentiale ausgegangen. Eine Gleichung zur Bestimmung dieses resultierenden Potentials wird im Folgenden hergeleitet.

### Das elektrische Potential und die Poisson-Boltzmann-Gleichung

Nachfolgend wird eine Gleichung zur Bestimmung des elektrischen Potentials unter Berücksichtigung geladener Porenoberflächen hergeleitet. Dazu wird zunächst das Potential über die Kraftwirkung auf geladene Teilchen definiert. Diese wird Lorentzkraft  $\vec{F}$  genannt und berechnet sich in Abwesenheit äußerer Magnetfelder nach folgender Formel:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E}. \quad (3.34)$$

Hier ist  $q$  die elektrische Ladung des Teilchens, auf das die Kraft wirkt und  $\vec{E}$  das elektrische Feld. Dieses berechnet sich wiederum aus dem elektrischen Potential  $\Phi$  mittels Gradientenbildung:

$$\vec{E} = -\nabla\Phi. \quad (3.35)$$

Ferner gilt die Maxwellsche Gleichung

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}, \quad (3.36)$$

wobei  $\rho$  die Ladungsdichte,  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und  $\varepsilon_r$  die relative Dielektrizität ist. Die Berechnung des elektrostatischen Potentials erfolgt mittels der Poissongleichung, die sich durch Einsetzen von 3.35 in 3.36 ergibt:

$$\vec{\nabla}^2 \Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}. \quad (3.37)$$

Damit ergibt sich das elektrostatische Potential im Porenraum aus der Verteilung der geladenen Calcium- und Sulfationen und den Oberflächenladungen der Gesteinsmatrix sowie aus der dielektrischen Eigenschaft des Porenfluids.

Die Ladungsdichte  $\rho$  im Fluid wird für Calcium bzw. Sulfat durch die Teilchendichten  $\tilde{n}_k = c_k \cdot N_A$  folgendermaßen bestimmt:

$$\rho = e_0 \cdot (z_{Ca} \tilde{n}_{Ca} + z_{SO_4} \tilde{n}_{SO_4}), \quad (3.38)$$

wobei  $N_A$  die Avogadrozahl ist.

Die Teilchendichten hängen ihrerseits über die Boltzmann-Verteilung vom Potential ab (Schmickler, 1996):

$$\begin{aligned}\tilde{n}_{Ca} &= \tilde{n}_{Ca,0} \cdot \exp\left(\frac{z_{Ca} \cdot e_0 \cdot \Phi}{k_B T}\right) \\ \tilde{n}_{SO_4} &= \tilde{n}_{SO_4,0} \cdot \exp\left(\frac{z_{SO_4} \cdot e_0 \cdot \Phi}{k_B T}\right)\end{aligned}\quad (3.39)$$

Hier ist  $\tilde{n}_{k,0}$  die Teilchendichte der jeweiligen Ionensorte im Innern der Lösung, also in ausreichender Entfernung von der geladenen Oberfläche der Gesteinsmatrix. Beide Größen sind im Experiment gleich groß und werden im Folgenden mit  $\tilde{n}_0$  bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der Ladungszahlen ergeben sich zwei unterschiedliche Teilchendichten. Abbildung 3.4 zeigt die qualitativen Verläufe dieser Teilchendichten in Abhängigkeit des Abstands zu einer ebenen negativ geladenen Oberfläche. Zu erkennen ist, dass die Calciumionen von der negativen Oberflächenladung angezogen werden, während die negativ geladenen Sulfationen abgestoßen werden. In ausreichender Entfernung zur Oberfläche ist dieser Effekt vernachlässigbar. Hier nehmen beide Teilchendichten den Wert  $\tilde{n}_0$  an. Setzt man die Gleichungen 3.38 und 3.39 in Gleichung 3.37 ein, erhält man folgende Formel:

$$\bar{\nabla}^2 \Phi = -\frac{e_0 \tilde{n}_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[ z_{Ca} \exp\left(-\frac{z_{Ca} \cdot e_0 \cdot \Phi}{k_B T}\right) - z_{SO_4} \exp\left(\frac{z_{SO_4} \cdot e_0 \cdot \Phi}{k_B T}\right) \right]. \quad (3.40)$$

Diese Gleichung wird *Poisson-Boltzmann-Gleichung* genannt. Die Lösung dieser Gleichung ist ausführlich in Schmickler (1996) beschrieben. Beschränkt man sich auf die Lösung eines einfachen Salzes, bei dem Kationen und Anionen dieselbe Ladungszahl  $z$  haben und betrachtet man ferner den eindimensionalen Fall, bei dem zusätzlich überall  $z \cdot e_0 \cdot \Phi / kT \ll 1$  gilt, erhält man die *linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung*:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{1}{L_D^2} \Phi(x). \quad (3.41)$$

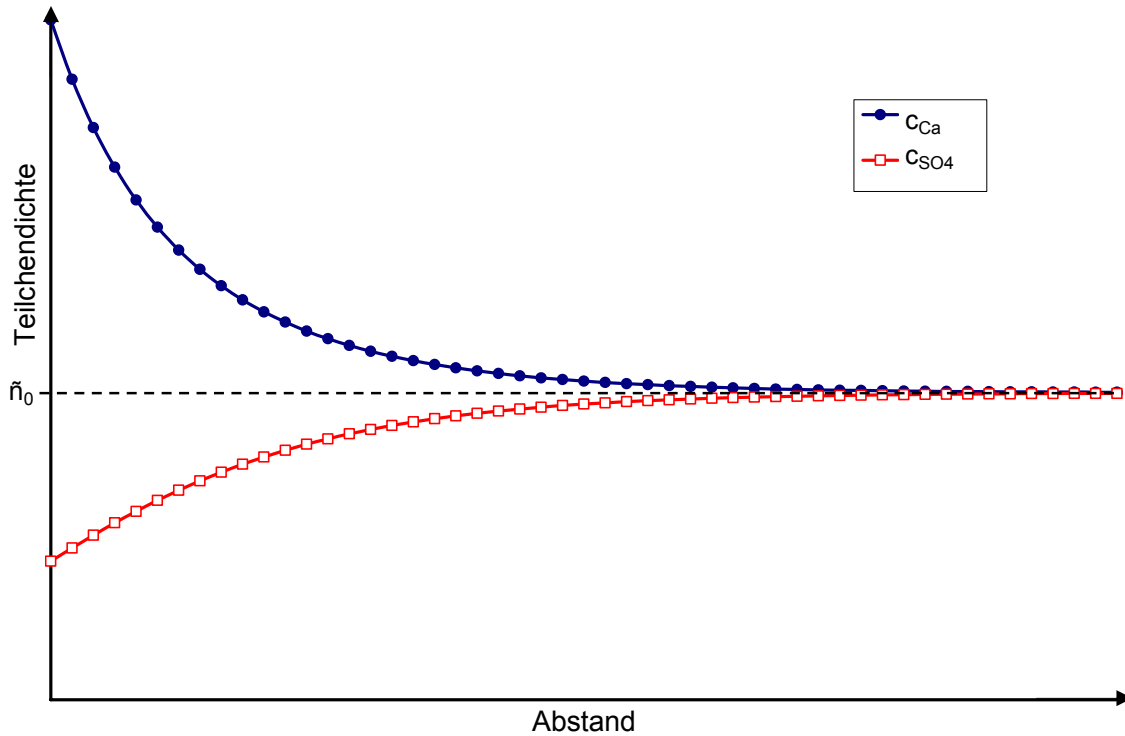


Abbildung 3.4: Qualitativer Verlauf der Teilchenzahl-dichten in Abhängigkeit des Abstands zu einer negativen Oberflächenladung im Ursprung.

$L_D$  ist die *Debye-Länge* und berechnet sich folgendermaßen:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot k_B T}{2(z \cdot e_0)^2 \tilde{n}_0}}. \quad (3.42)$$

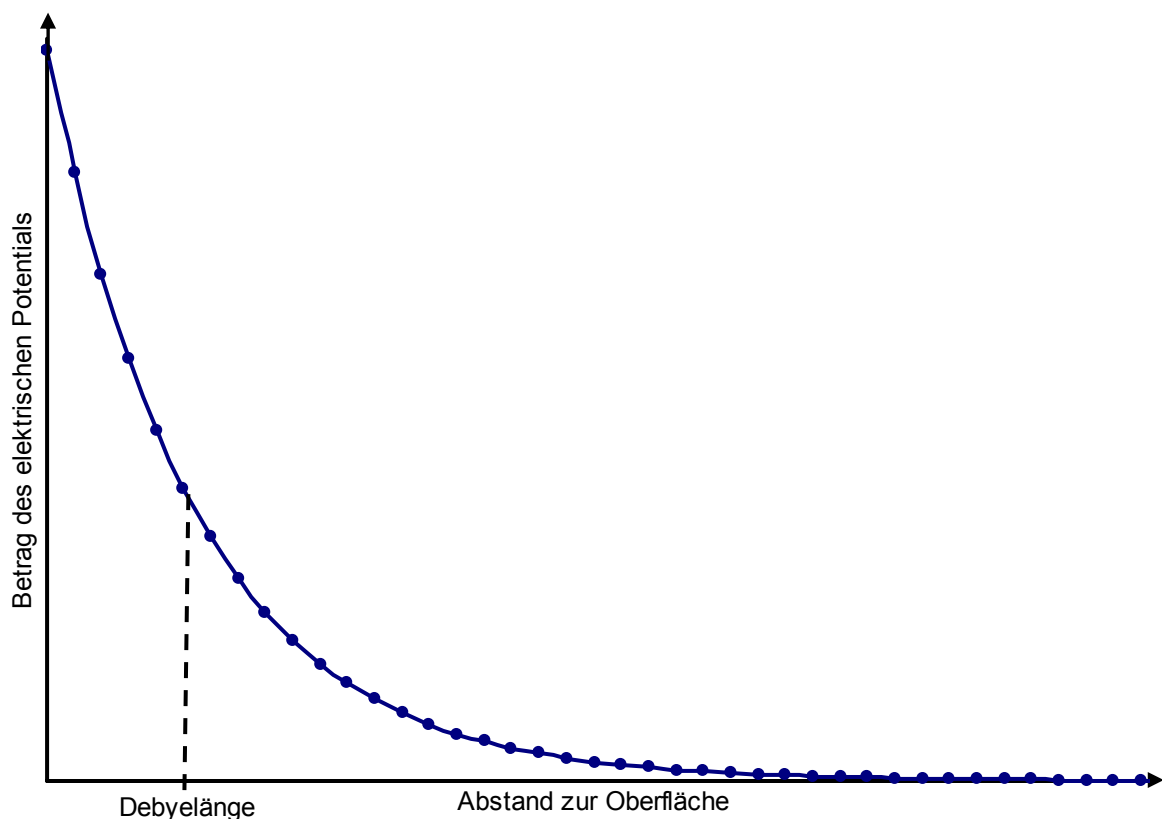
Die *Debye-Länge* beschreibt die charakteristische Länge, nach der das elektrostatische Potential auf  $e^{-1} \approx 37\%$  des Maximalwertes abgefallen ist. Dieses ergibt sich im Abstand  $x$  zu einer bei  $x = 0$  platzierten Oberfläche mit der Oberflächenladungsdichte  $\rho_s$  zu:

$$\Phi(x) = \frac{\rho_s}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} L_D \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right). \quad (3.43)$$

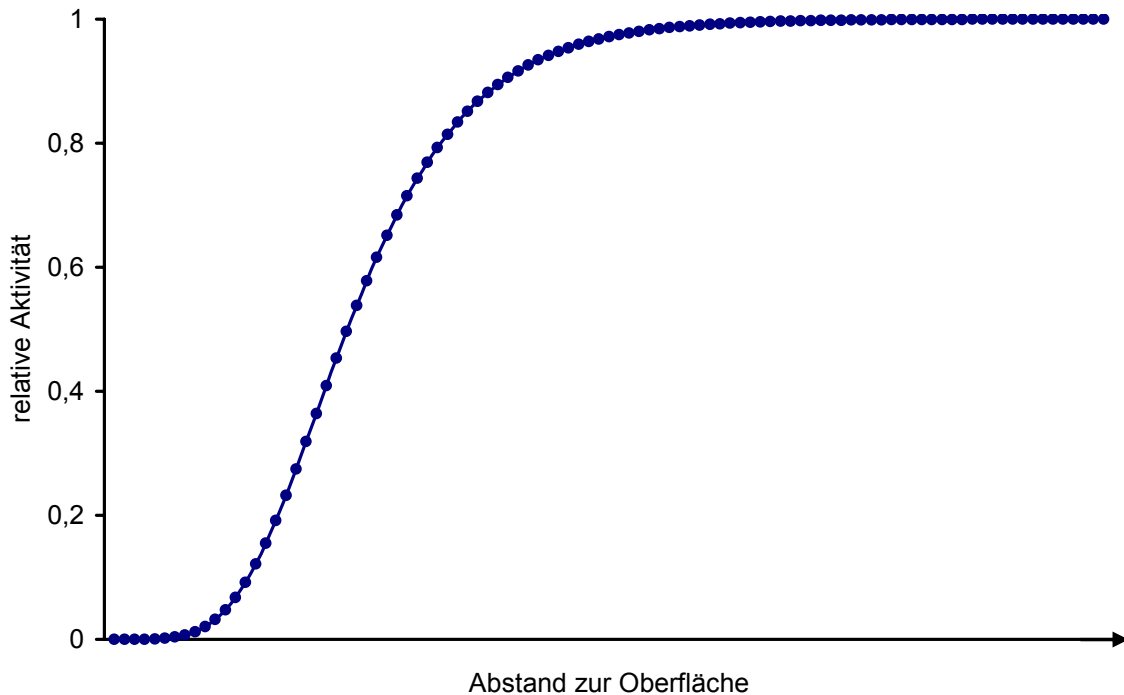
Der qualitative Verlauf des Betrags des elektrischen Potentials ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Eine quantitative Betrachtung der hier diskutierten Phänomene für den Fall der Anhydritbildung wird in Kapitel 4 gegeben. Setzt man dieses Potential in Gleichung 3.33 unter der Voraussetzung ein, dass die Korrektur der Aktivitäten aufgrund der Oberflächenladungen für beide Ionensorten gleich ist, so ergibt sich für die Aktivitätskoeffizienten und damit für die Übersättigung eine Abhängigkeit vom Abstand zur

Porenwand, die in Abbildung 3.6 qualitativ dargestellt ist. In unmittelbarer Nähe der Porenwand sind die Ionenaktivitäten sogar auf null reduziert, da die hier gebundenen Ionen nicht für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Eine Keimbildung ist hier also aufgrund der verringerten Aktivitäten und Übersättigung nicht möglich. In Kapitel 3.2.4. wurde gezeigt, dass einer verringerten Übersättigung ein vergrößerter Keimradius im Gleichgewicht entspricht. Bildet sich also ein Keim in der Porenmitte und bewegt sich aufgrund von Strömung oder der Schwerkraft auf eine Porenwand zu, so kann er auf seinem Weg weiter wachsen, bis er den Randbereich der Pore erreicht. Hat der Keim zu diesem Zeitpunkt die kritische Keimgröße der hier herrschenden Übersättigung erreicht oder überschritten, kann er weiter wachsen, andernfalls löst er sich wieder auf.

Die Geschwindigkeit des Keims sowie die mittlere freie Weglänge sind damit die Größen, welche die Zementation bestimmen, da durch diese Größen die Verweildauer eines Keims in der Porenmitte und damit die Zeit, die zum Wachstum zur Verfügung steht, bestimmt wird.



**Abbildung 3.5:** Qualitativer Verlauf des Betrags des elektrischen Potentials im Abstand einer Oberflächenladung im Ursprung. Eingezeichnet ist die Debyelänge, nach der das Potential auf  $e^{-1} \approx 37\%$  abgefallen ist.



**Abbildung 3.6:** Verlauf des Verhältnisses der Aktivität an der Porenwand zur Aktivität in der Porenmitte, wo der Einfluss von Oberflächenladungen vernachlässigbar ist, in qualitativer Abhängigkeit vom Abstand zur geladenen Porenoberfläche.

In Poren, deren Durchmesser im Nanometerbereich liegen, ist Keimbildung somit unwahrscheinlich, da sich die elektrischen Potentiale der gegenüberliegenden Porenwände überlagern und damit die notwendige Übersättigung für die Keimbildung in der Pore drastisch erhöhen. Außerdem beschränken derart kleine Poren das Keimwachstum, so dass die eventuell entstehenden Keime aufgrund ihrer kleinen Radien eine hohe Übersättigung zum Überleben erfordern. In Poren, deren Durchmesser oberhalb des Nanometerbereichs liegen, ist die mittlere freie Weglänge groß genug für die Bildung überlebensfähiger Keime.

Um den Einfluss der mittleren freien Weglänge zu untersuchen, ist es notwendig, die Geschwindigkeit eines Keims zu ermitteln. Sie setzt sich aus Superposition der Abstandsgeschwindigkeit des durchströmten Kerns sowie der vertikal orientierten Sinkgeschwindigkeit  $\vec{v}_s$  nach Stokes zusammen. Für letztere gilt (Gerthsen & Meschede, 2002, S.113):

$$\vec{v}_s = \frac{2 \cdot r^2 \cdot \vec{g} (\rho_k - \rho_f)}{9 \cdot \mu} \quad (3.44)$$

Hier ist  $r$  der Keimradius,  $\bar{g}$  die Schwerebeschleunigung,  $\rho_{k,f}$  die Dichten des Keims bzw. des Fluids und  $\mu$  die dynamische Viskosität des Fluids. Für die mittlere freie Weglänge  $l$  wird die Differenz aus Porenradius und Debyelänge angesetzt:

$$l = (r_{por} - L_D) \quad (3.45)$$

Der Einfachheit halber wird nur der eindimensionale Fall betrachtet, in dem die Sinkgeschwindigkeit vernachlässigt wird. Dieser Ansatz ist gerechtfertigt, da die Abstandsgeschwindigkeiten im Laborexperiment um mehrere Größenordnungen über der Sinkgeschwindigkeit liegen. Damit ergibt sich für die zum Keimwachstum zur Verfügung stehende Zeit  $t$ :

$$t = \frac{l}{v_p}. \quad (3.46)$$

Die in dieser Zeit produzierte Mineralmenge berechnet sich nach der Ratengleichung 3.27 und kann mittels der Reaktionskinetik in SHEMAT unter der Bedingung berechnet werden, dass die vorherrschende Übersättigung in der Porenmitte vorgegeben wird. Aus der in der Zeit  $t$  entstandenen Mineralmenge kann der zugehörige Keimradius  $r_t$  aus der Mineralmenge folgendermaßen berechnet werden:

$$V_{CaSO_4} = c_{CaSO_4} \cdot V_{mol}^{CaSO_4} = 4/3 \cdot \pi \cdot r_t^3 \Leftrightarrow$$

$$r_t = \left( \frac{3 \cdot c_{CaSO_4} \cdot V_{mol}^{CaSO_4}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (3.47)$$

Der kritische Radius eines Keims in der Nähe der Porenwand  $r_{c,w}$  berechnet sich in Abhängigkeit der Übersättigung  $\Omega_w$  nach Gleichung 3.26 folgendermaßen:

$$r_{c,w} = \frac{2V_{mol}^{CaSO_4} \cdot \sigma}{RT \cdot \ln \Omega_w}. \quad (3.48)$$

Die Übersättigung in der Nähe der Porenwand  $\Omega_w$  wird nach Abbildung 3.6 geschätzt:

$$\Omega_w = b \cdot \Omega_{por} ; b < 1 \quad (3.49)$$



Hier ist  $\Omega_{por}$  die Übersättigung in der Porenmitte. Die Konstante  $b$  entspricht der relativen Aktivität in Abbildung 3.6. Zur Berechnung von  $\Omega_w$  muss sie geschätzt werden. Dies entspricht der vereinfachenden Annahme, dass die Übersättigung im Porenwandbereich  $\Omega_w$  konstant und kleiner als in der Porenmitte ist. Gilt  $r_t > r_{c,w}$ , so ist der Keim stabil und kann weiter wachsen, andernfalls löst er sich wieder auf.

Nach den obigen Ausführungen sind also zwei Prozesse für die Anhydritzementation verantwortlich:

- Die Keimbildung als ein Phänomen, welches eine Übersättigung der Lösung voraussetzt, ähnlich zur notwendigen Unterkühlung als Voraussetzung für die homogene Bildung von Eiskristallen in Wasser (Scherer, 1999, Ozawa, 1997).
- Die Keimwachstumsgeschwindigkeit während des Transports des wachsenden Kristalls zur Porenwand als Prozess, der eine Porenradienabhängigkeit der Zementation bis in den Mikrometerbereich zur Folge hat. Die Korrelation zwischen Porengröße und Keimbildung nach Gleichung 3.28 spielt für Anhydrit und den Fall  $A = 1$  nur im Nanometerbereich einer Rolle.

Um diesen Effekt in den numerischen Simulationen zu berücksichtigen, muss die Konstante  $A$  in Gleichung 3.28 angepasst werden. Sie kann folgendermaßen berechnet werden:

$$A = \frac{RT \cdot \hat{r}_{por} \cdot \ln \Omega_0}{2 \cdot V_{mol}^{CaSO_4} \cdot \sigma} \quad (3.50)$$

Hier ist  $\hat{r}_{por}$  der Grenzporeradius, ab dem Anhydritzementation möglich ist. Die Übersättigung  $\Omega_0$  ist die Übersättigung, die in der Pore während des Keimwachstums bis zum Erreichen der Porenwand vorherrscht. Damit ergibt sich die Keimbildungsschwelle aus Gleichung 3.28 zu:

$$\Omega_s = (\Omega_0)^{\frac{\hat{r}_{por}}{r_{por}}}; r_{por} < \hat{r}_{por} \quad (3.51)$$

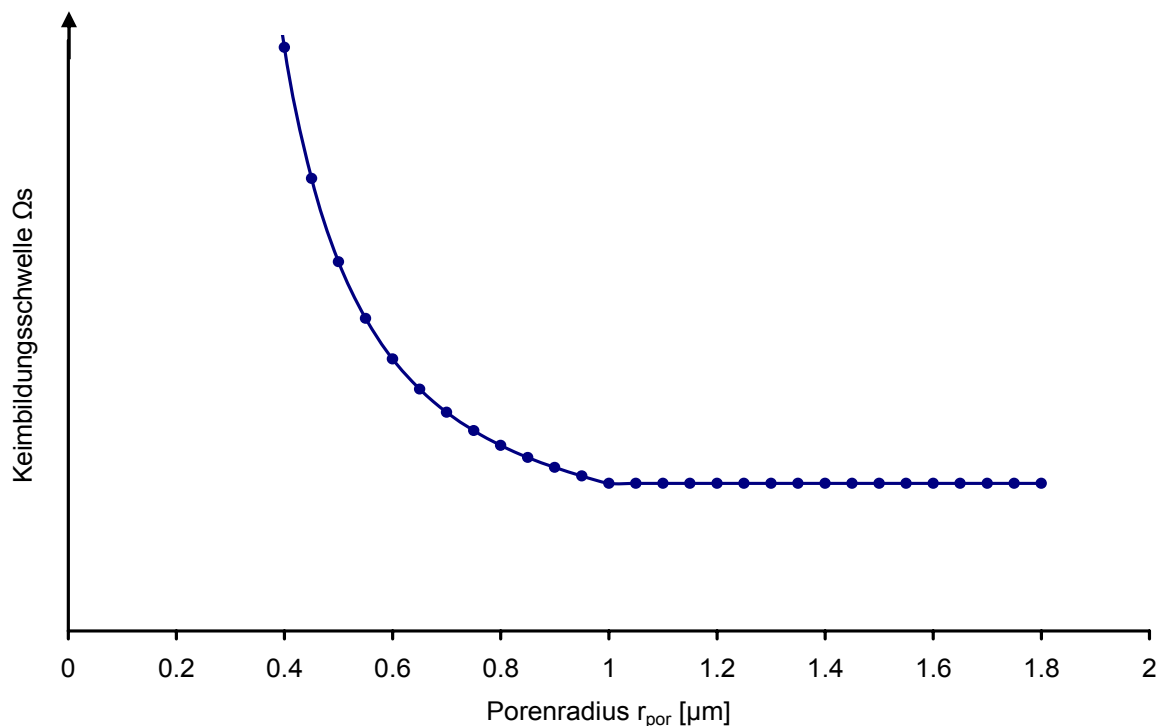
Für den Fall  $r_{por} > \hat{r}_{por}$  benötigt ein Kristall nur die Übersättigung, die auch im unendlich großen Volumen für die homogene Keimbildung benötigt wird. Für geringere Porenradien

werden hingegen dazu größere Übersättigungen benötigt. Die qualitative Abhängigkeit der Keimbildungsschwelle  $\Omega_s$  in Abhängigkeit des Porenradius  $r_{por} < \hat{r}_{por}$  kann Abbildung 3.2 entnommen werden, da die Konstante  $A$  die Schwelle lediglich in Bereiche größerer Porenradien verschiebt.

Fasst man die beiden hergeleiteten Keimbildungsschwellen zusammen, so ergibt sich der porenradienabhängige Verlauf durch Fallunterscheidung.

- Für isotherme Kristallbildung und  $r_{por} < \hat{r}_{por}$  wird die Keimbildungsschwelle nach Gleichung 3.51 berechnet und ist porenradienabhängig;
- für  $r_{por} > \hat{r}_{por}$  wird sie nach Gleichung 3.26 berechnet und ist konstant (siehe Abbildung 3.7).

Zur Keimbildung in Poren ausreichender Größe ( $r_{por} > \hat{r}_{por}$ ) muss die Übersättigung des Fluids somit die konstante Keimbildungsschwelle überschreiten. In kleineren Poren ist dagegen für die Keimbildung eine erhöhte Keimbildungsschwelle notwendig. Abbildung 3.7 zeigt diesen Verlauf exemplarisch für eine gegebene Übersättigung von  $\Omega_0 = 2,1$  und einem Grenzporeradius von  $\hat{r}_{por} = 1 \mu\text{m}$ .



**Abbildung 3.7:** Verlauf der Kombination beider vorgestellter Keimbildungsschwellen. Für Porenradien, die kleiner als der Grenzporeradius  $\hat{r}_{por} = 1 \mu\text{m}$  sind, ist eine erhöhte Fluidübersättigung zur Keimbildung notwendig. Für größere Poren ist die konstante Keimbildungsschwelle aus Kapitel 3.2.4. relevant.

## 4. Numerische Simulation der Experimente

Nachfolgend werden die durchgeführten numerischen Simulationen der Kernflutungsexperimente vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert. Es wird zunächst in Kapitel 4.1 gezeigt, dass die Ostwaldreifung nicht zur Erklärung der beobachteten Zementationsmuster herangezogen werden kann. In Kapitel 4.2 werden Untersuchungen zum Einfluss der in Kapitel 3.2 beschriebenen Keimbildungsschwellen vorgestellt. Dabei werden die Auswirkungen einer konstanten und einer porenradienabhängigen Keimbildungsschwelle auf die entstehenden Zementationsmuster erläutert und diskutiert. Ferner wird gezeigt, dass die porenradienabhängige Keimbildungsschwelle nach Gleichung 3.28 im Allgemeinen geeignet ist, um die Kristallbildung in grobporigen Bereichen zu beschreiben, sofern das Fluid im porenradienabhängigen Gleichgewicht ist. Ähnliche Untersuchungen sind Emmanuel & Berkowitz (2007) zu entnehmen. Allerdings zeigt sich, dass mittels der in Kapitel 4.2 verwendeten Keimbildungsschwellen die in den Kernflutungsexperimenten beobachteten Anhydritverteilungen nicht zu erklären sind. In Kapitel 4.3 wird gezeigt, dass für die Anhydritbildung die elektrokinetischen Effekte einen Einfluss auf die Aktivitätskoeffizienten im Bereich der Porenwände haben, wodurch die Bildung von Anhydrit in relativ kleinen Poren unwahrscheinlich ist. Diese Effekte sind mit dem Faktor  $A$  in Gleichung 3.28 in die numerischen Simulationen integriert. Damit ist es möglich, mit der Reaktionskinetik aus Kapitel 3.2.5. die im Versuch 1 beobachtete Anhydritzementation zu beschreiben. Abschließend werden numerische Simulationen vorgestellt, mit denen die beobachteten Zementationsmuster qualitativ beschrieben werden können.

### Modellaufbau

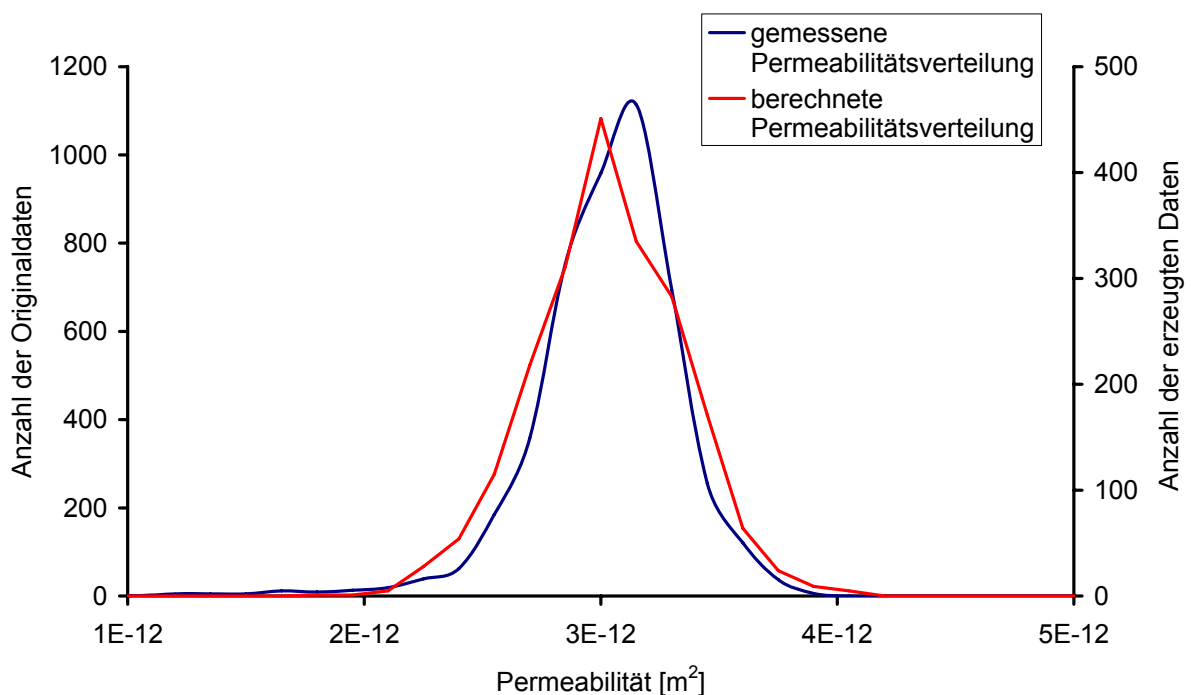
Im Folgenden werden die numerischen Modelle erläutert, die zur Simulation der Kernflutungsexperimente verwendet wurden. Dabei bildet der Versuch 1 der Kernflutungsexperimente die Grundlage der Simulationen, da von diesem Versuch ein hochaufgelöster Permeabilitätsdatensatz zur Verfügung steht.

Um je ein zwei- und dreidimensionales numerisches Ausgangsmodell zu erhalten, das die räumliche Heterogenität der petrophysikalischen Eigenschaften des Bentheimer Sandsteins berücksichtigt, musste zunächst eine heterogene Porositäts- und Permeabilitätsverteilung für das jeweilige Modell geschaffen werden, die der des Bentheimer Sandsteinkerns weitgehend entspricht. Dazu wurde aus dem Permeabilitätsdatensatz des Versuchs 1 ein nicht zementierter Bereich ausgewählt und dessen Permeabilitätswerte statistisch ausgewertet. Die

Verteilungskurve dieser Permeabilitätsdaten hat weitgehend gaußförmigen Charakter (Abbildung 4.1). Der Mittelwert ( $2,958 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ) und die Standardabweichung ( $3,118 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$ ) dieser Verteilung wurden anschließend als Parameter genutzt, um zufällig verteilte Permeabilitätswerte sowohl für das zwei- als auch für das dreidimensionale numerische Modell zu generieren. Ein Vergleich beider Verteilungskurven ist in Abbildung 4.1 exemplarisch für das 3D-Modell dargestellt. Die korrespondierenden Porositäten wurden auf Basis der experimentellen Untersuchungen nach Gleichung 4.1 berechnet, da dieser Zusammenhang im Rahmen der durchgeführten Kernflutungsexperimente für nicht zementierte Bereiche experimentell ermittelt wurde (Meyn, 2007).

$$\log(\phi) = [0,25 \cdot (\log(k) + 9,06)] \Leftrightarrow \quad (4.1)$$

$$k = \phi^4 / 10^{9,06}$$



**Abbildung 4.1:** Vergleich der im Experiment gemessenen und der für die numerische Simulation berechneten Permeabilitätsverteilung.

Das 2D-Modell besteht aus  $83 \times 5$  Zellen der einheitlichen Größe  $0,004 \text{ m} \times 0,004 \text{ m}$ . Diese Zellgröße wurde basierend auf den Anhydritkristallen festgelegt, die eine Größe von  $0,004 \text{ m}$  in keinem Bereich des Kerns überschritten. Damit stellt die gewählte einheitliche Zellgröße die bestmögliche Auflösung des Modells dar, da Keimwachstum über Zellgrenzen hinaus nicht in SHEMAT implementiert ist. In das Modell wurde ein stationärer Temperaturgradient

integriert, der entsprechend des Temperaturgradienten des Versuchs 1 gewählt wurde. Er kann Abbildung 4.2 entnommen werden. Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die Permeabilitäten bzw. Porositäten des zweidimensionalen Modells. Dabei sind die unterschiedlichen Achsen-skalierungen zu beachten.

Das 3D-Modell besteht aus  $83 \times 5 \times 5$  Zellen der Größe  $0,004 \text{ m} \times 0,004 \text{ m} \times 0,004 \text{ m}$ , wodurch dieses Modell fünf zweidimensionale Schichten besitzt, denen der Index  $z = 1$  bis  $z = 5$  zugeordnet wird. Der in das Modell integrierte Temperaturgradient entspricht dem des zweidimensionalen Modells (Abbildung 4.2). Die Permeabilitäten bzw. Porositäten wurden nach dem oben beschriebenen Ansatz erzeugt. Sofern nicht anders angegeben, stellen diese Modelle die Grundlage der numerischen Simulationen dar.

### **Simulationsparameter**

Sofern nicht explizit angegeben, liegen allen numerischen Simulationen die in Tabelle 4.1 aufgeführten Parameter zugrunde. Es ist zu beachten, dass der Wert der Oberflächenenergie zu  $\sigma = 0,03 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  geschätzt wurde, wobei die Oberflächenenergien von Bariumsulfat ( $\sigma = 0,135 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) und Strontiumsulfat ( $\sigma = 0,85 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) als Grundlage dienten. Dabei wurde angenommen, dass die Oberflächenenergie bei Abnahme der Ordnungszahl des Kations verringert wird. Damit wurden die Oberflächenenergien von Bariumsulfat und Strontiumsulfat zu Anhydrit extrapoliert. Ein Wert aus der Literatur konnte nicht ermittelt werden. Die Oberflächenenergie ist eine aufwändig zu bestimmende Größe, deren Wert unter anderem von der Zusammensetzung des umgebenden Fluids abhängt (Wu & Nancollas, 1999). Ferner variiert sie entgegen der gemachten Vereinfachung in Kapitel 3 mit dem Keimradius. In allen durchgeführten Simulationen wird die Oberflächenenergie vereinfacht als konstant angenommen.

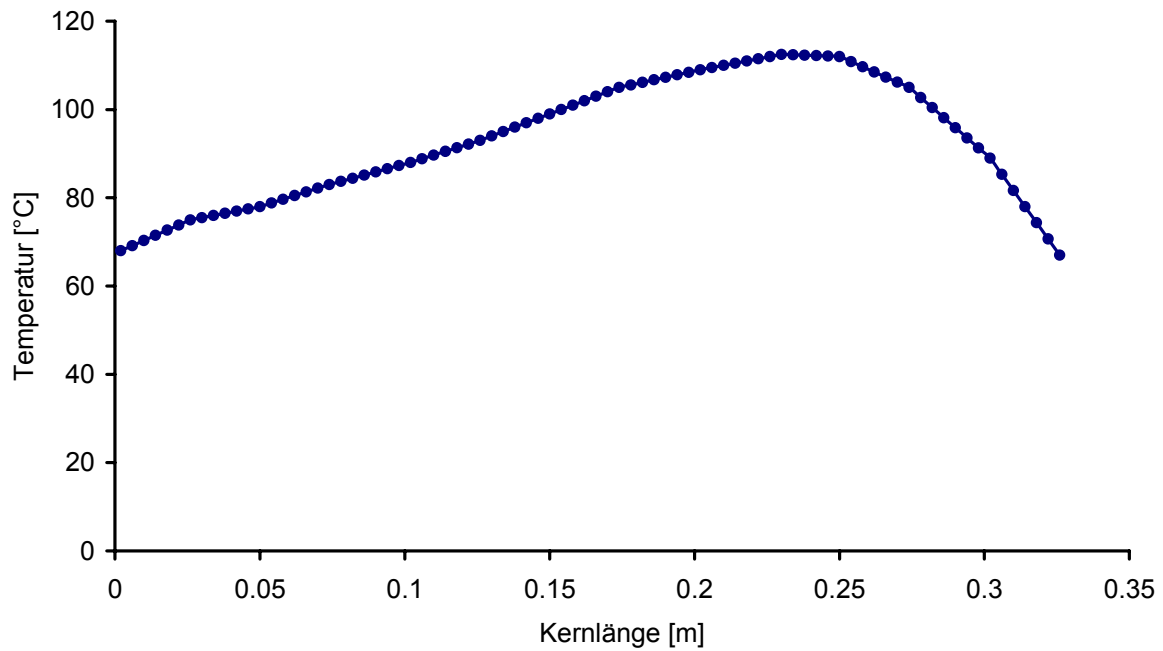


Abbildung 4.2: Stationärer Temperaturverlauf sowohl des zweidimensionalen als auch des dreidimensionalen Modells.

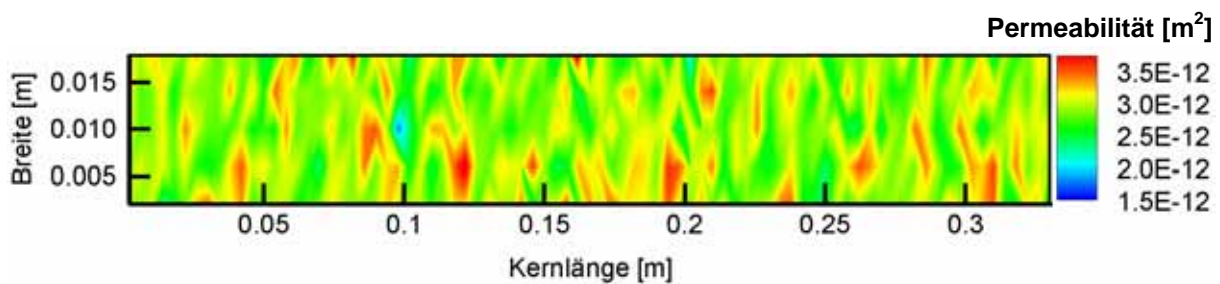


Abbildung 4.3: Ursprüngliche Permeabilität des zweidimensionalen Modells.

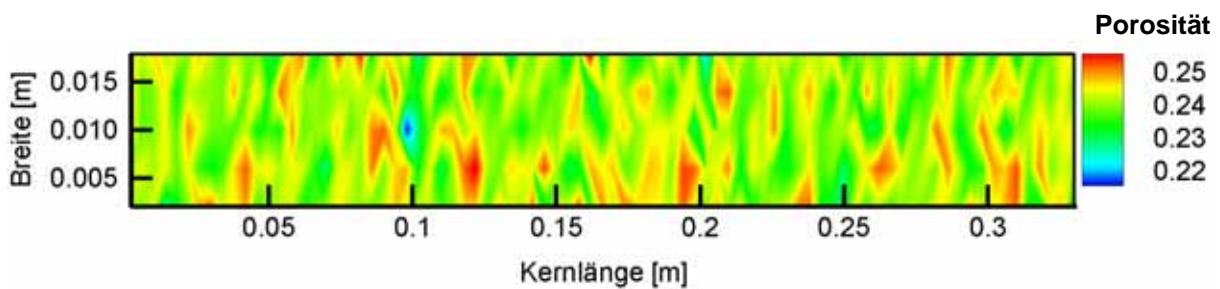


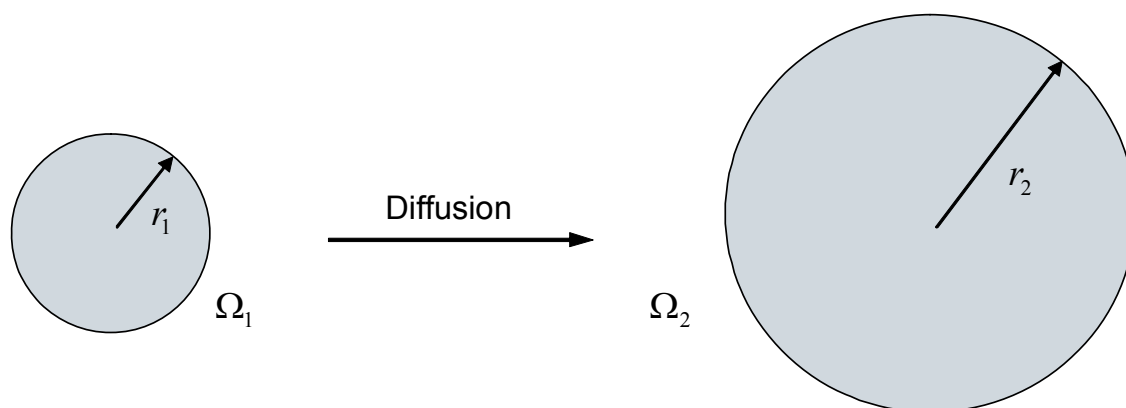
Abbildung 4.4: Ursprüngliche Porosität des zweidimensionalen Modells.

Tabelle 4.1: Verwendete Simulationsparameter

<b>Strömung</b>	
Permeabilität $k$	nach Abbildung 4.3
Porosität $\phi$	nach Abbildung 4.4
hydraulisches Potential $h_0$	3000 m
konstanter Temperaturgradient $T$	nach Abbildung 4.2
<b>Stofftransport</b>	
molekularer Diffusionskoeffizient $D$	$5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Dispersivität	$2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
<b>Chemische Reaktion</b>	
Oberflächenenergie $\sigma$	$0,03 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$
molares Volumen $V_{mol}^{CaSO_4}$	$4,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Referenzvolumen	$6,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$
Reaktionsparameter $p$	1
Reaktionsparameter $q$	1
Ratenkonstante $r_k$	$7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Parameter der Reaktionskinetik $\Omega_{s,0}$	1
<b>Randbedingung <math>x=0</math> m</b>	
konstante Injektionsrate $q$	$1,26 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
konstante CaSO <sub>4</sub> -Injektionskonzentration $c_{Ca}, c_{SO_4}$	$44,73 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
konstante NaCl-Injektionskonzentration $c_{Na}, c_{Cl}$	$3400 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
<b>Randbedingung <math>x=0,332</math> m</b>	
konstantes hydraulisches Potential $h_0$	3000 m
konstante CaSO <sub>4</sub> -Konzentration $c_{Ca}, c_{SO_4}$	$3400 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
konstante NaCl-Konzentration $c_{Na}, c_{Cl}$	$3400 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
<b>Sonstiges</b>	
Simulierte Zeit $t_{ges}$	315 d
Zeitschrittweite $\Delta t$	288 s
Zellgröße $\Delta x = \Delta y = \Delta z$	0,004 m

## 4.1. Untersuchung der Ostwaldreifung

Aufgrund der Abhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Kristallgröße wurde untersucht, ob die Ostwaldreifung die Ursache der heterogenen Anhydritverteilung im durchströmten Sandsteinkern ist. Die Ostwaldreifung beschreibt das Phänomen, dass kleine Kristalle sich zugunsten größerer auflösen, wodurch die Anzahl der vorhandenen Kristalle verringert wird. In Abbildung 4.5 ist die Ostwaldreifung schematisch dargestellt. Vergleicht man zwei Kristalle der Radien  $r_1$  und  $r_2$ , so zeigt sich nach Formel 3.26, dass der kleine Kristall mit dem Radius  $r_1$  mit einer höheren Übersättigung  $\Omega_1$  der umgebenden Lösung im Gleichgewicht steht als der große Kristall mit dem Radius  $r_2$ . Die diesen umgebende Übersättigung  $\Omega_2$  ist also im Gleichgewicht geringer als  $\Omega_1$ . Dadurch kann sich zwischen den Keimen ein Konzentrationsgradient der Edukte bilden, der mittels Diffusion ausgeglichen wird, was wiederum dazu führt, dass die unmittelbare Umgebung des kleinen Kristalls unersättigt und die des größeren übersättigt ist. Als Folge löst sich der kleinere Kristall auf, während der größere wächst.



**Abbildung 4.5:** Schematische Darstellung der Ostwaldreifung. Zwei Kristalle der Radien  $r_1$  und  $r_2$  befinden sich in Lösung. Durch die kristallgrößenabhängigen Gleichgewichtsübersättigungen der umgebenden Lösung gilt  $\Omega_1 > \Omega_2$ . Als Folge bildet sich ein Konzentrationsgradient zwischen beiden Kristallen, der durch Diffusion ausgeglichen wird, wodurch sich der kleinere Kristall zugunsten des größeren auflöst.

Die in SHEMAT implementierte Reaktionskinetik erlaubt die Untersuchung der Ostwaldreifung. Allerdings zeigt eine quantitative Betrachtung der Versuchsparameter, dass die Ostwaldreifung nicht zur Beschreibung der Heterogenität der Anhydritzementation des Versuchs 1 geeignet ist. Um dies zu zeigen, muss zunächst die im Kern des Versuchs 1 befindliche Übersättigung des Fluids ermittelt werden. Dazu wurde eine zweidimensionale numerische Simulation durchgeführt. Das verwendete Modell entspricht dem oben



beschriebenen 2D-Modell mit den Simulationsparametern aus Tabelle 4.1. Die ermittelte Übersättigung ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Übersättigung unabhängig von der Kernbreite ist, so dass sie als Funktion der Kernlänge dargestellt werden kann (Abbildung 4.7).

Der zugehörige Temperaturgradient ist Abbildung 4.2 zu entnehmen. Es ist zu erkennen, dass die maximale Übersättigung im Bereich  $\Omega = 2,6$  bis  $\Omega = 2,65$  liegt.

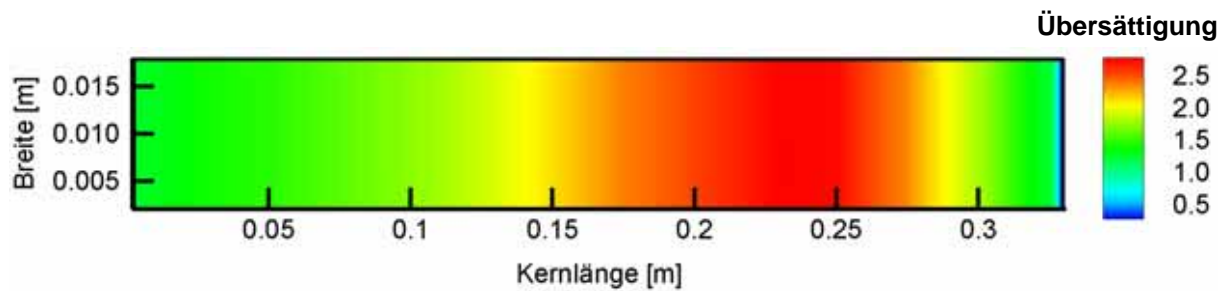


Abbildung 4.6: Berechnete Übersättigung des Porenfluids  $\Omega$  im Kern des Versuchs 1.

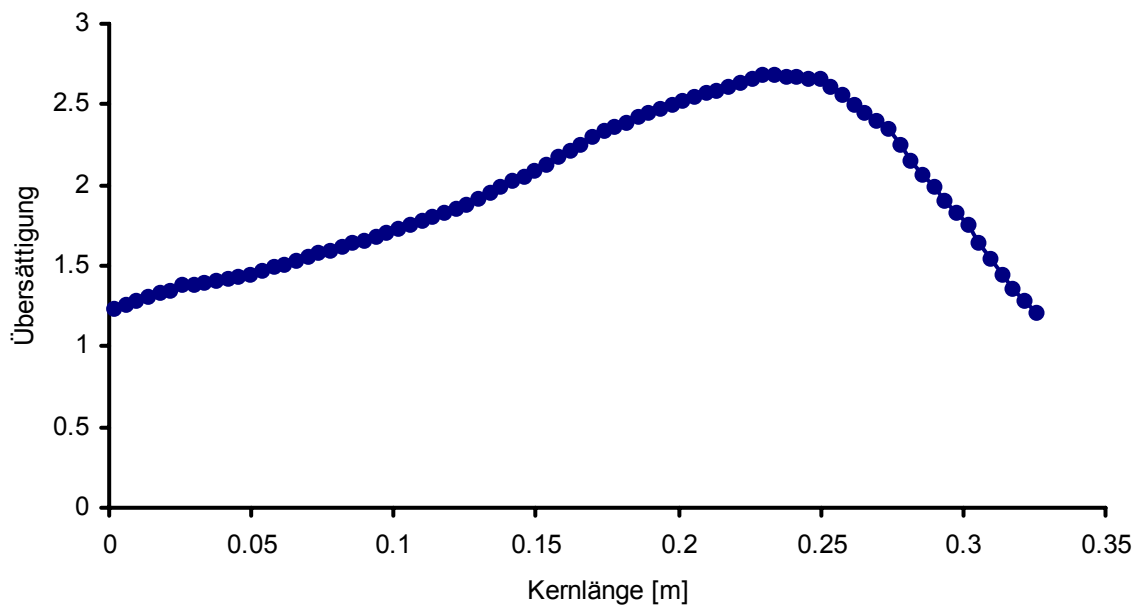


Abbildung 4.7: Berechnete Übersättigung des Porenfluids  $\Omega$  als Funktion der Kernlänge  $x$ .

Die Begründung dafür, dass die Ostwaldreifung keine Rolle spielt, liefert eine Betrachtung der kristallgrößenabhängigen Gleichgewichte. In Kapitel 4.2.1. wurde gezeigt, dass entstandene Kristalle einen Radius von  $r > 1,2 \cdot 10^{-9}$  m aufweisen. Sie sind damit nach Gleichung 3.26 mit einer Übersättigung von  $\Omega_{gl} \leq 2,11$  im Gleichgewicht. Allerdings ist die durch Konvektion resultierende Übersättigung im relevanten Bereich größer, wie Abbildung 4.7 zu entnehmen ist. Die Bildung der für die Ostwaldreifung notwendigen Konzentrationsgradienten wird verhindert, da die Übersättigung zwischen den Kristallen größer als die Gleichgewichtsübersättigungen der Kristalle ist. Mögliche Diffusionsvorgänge werden also durch die Konvektion überprägt.

## 4.2. Untersuchung der Keimbildungsschwelle

In Kapitel 3.2 wurde gezeigt, dass zur Bildung von Anhydritkeimen eine bestimmte Übersättigung des Fluids bezüglich des Minerals notwendig ist. Es wurde gezeigt, dass diese Keimbildungsschwelle für die isotherme Keimbildung vom kritischen Keimradius abhängt. Zusätzlich besteht in porösen Medien eine Abhängigkeit der Keimbildungsschwelle von der Größe der Poren. In diesem Kapitel werden numerische Simulationen zur Untersuchung der Abhängigkeit der in den Experimenten beobachteten Zementationsmuster sowohl von einer kristallradienabhängigen als auch von einer porenradienabhängigen Keimbildungsschwelle nach Kapitel 3.2 vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert.

Bildet sich ein Anhydritkeim, so ist aufgrund seines zunächst geringen Radius  $r_0$  nach Gleichung 3.26 das chemische Gleichgewicht zu Übersättigungen von  $\Omega_{gl} > 1$  verschoben. Keimwachstum ist nur möglich, falls die gegebene Übersättigung der Lösung  $\Omega$  diese Gleichgewichtsübersättigung  $\Omega_{gl}$  übersteigt. Diese kann daher als zur Keimbildung notwendige kristallradienabhängige Schwelle angesehen werden, analog zur notwendigen Unterkühlung bei der homogenen Bildung von Eiskristallen in Wasser (Scherer, 1999, Ozawa, 1997).

In einem porösen Medium wird die maximale Kristallgröße durch die Größe der Pore begrenzt, in der sich der Kristall befindet. Dies führt dazu, dass der Kristallradius einen Maximalwert nicht überschreiten kann, wodurch nach Gleichung 3.26 das chemische Gleichgewicht stets bei einer Übersättigung von  $\Omega_{gl} > 1$  liegt. Überlebensfähige Keime können sich in dieser Pore nur bilden, wenn die gegebene Übersättigung das Minimum der

Gleichgewichtsübersättigung überschreitet. Daher kann diese als porenradienabhängige Keimbildungsschwelle angesehen werden.

Zur Untersuchung des Einflusses beider Keimbildungsschwellen auf die Zementationsmuster wurden mehrere numerische Simulationen mit dem Programm SHEMAT durchgeführt, wobei die Reaktionskinetik aus Kapitel 3.2.5. verwendet wurde. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.2.1. für eine kristallradienabhängige Keimbildungsschwelle und in Kapitel 4.2.2 für eine porenradienabhängige Keimbildungsschwelle zusammengestellt. Als Basis der Simulationen dient das oben beschriebene zweidimensionale Modell.

#### 4.2.1. Einfluss des Keimradius auf die Zementationsmuster

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen des Einflusses der kristallradienabhängigen Keimbildungsschwelle auf die Zementationsmuster vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert. Der genaue Wert dieser Schwelle kann aus dem Versuch 1 der Kernflutungsexperimente geschätzt werden, in dem Anhydritbildung bei Temperaturen von  $T > 100\text{ °C}$  beobachtet wurde. Abbildung 2.1 und Abbildung 4.7 ist zu entnehmen, dass diese Temperatur bei gegebenen Injektionskonzentrationen von  $c_{Ca} = c_{SO_4} = 44,73\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  einer Übersättigung von  $\Omega = 2,11$  entspricht. Diese wird als kristallradienabhängige Keimbildungsschwelle angesehen. Gemäß Gleichung 3.26 beträgt der korrespondierende initiale Keimradius  $r_0 = 1,2 \cdot 10^{-9}\text{ m}$ .

Der Einfluss einer solchen kristallradienabhängigen Keimbildungsschwelle wurde mit einer zweidimensionalen numerischen Simulation untersucht. Es wurden drei Simulationen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener exemplarisch gewählter Schwellenwerte untersuchen zu können, die über den Parameter  $\Omega_{s,0}$  aus Gleichung 3.28 in die Simulationen integriert wurden. Dabei betrug die Simulationszeit 10 Tage. Nach dieser Zeit hatte sich ausreichend Anhydrit gebildet, sodass der Einfluss der Schwelle deutlich gemacht werden konnte. Die Ergebnisse der Simulationen werden nachfolgend diskutiert. Die resultierenden Anhydritverteilungen und die entsprechenden Permeabilitätsverteilungen der Simulationen sind in den Abbildungen 4.8 bis 4.13 sind dargestellt.

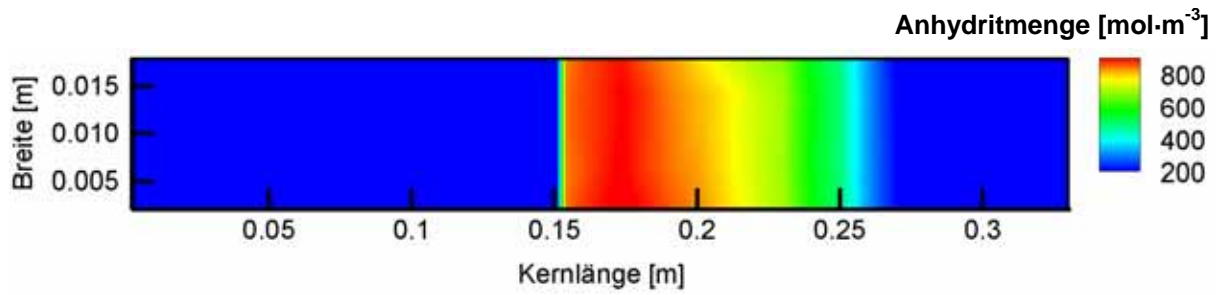


Abbildung 4.8: Anhydritverteilung nach 10 Tagen mit einer Keimbildungsschwelle von  $\Omega_{s,0}=2,11$ .

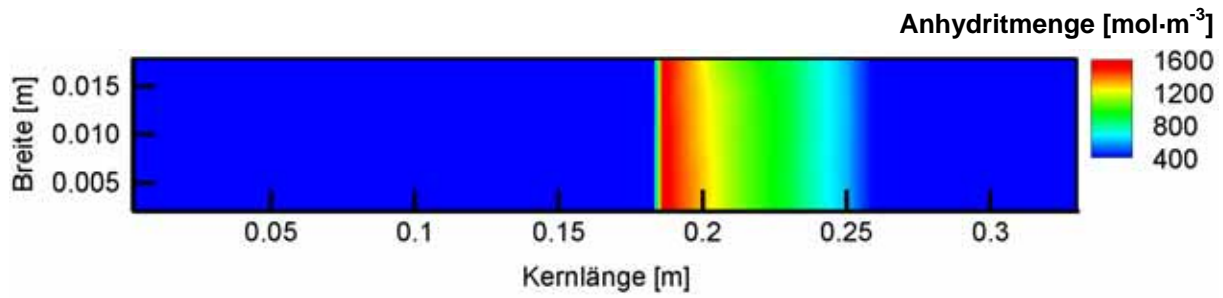


Abbildung 4.9: Anhydritverteilung nach 10 Tagen mit einer Keimbildungsschwelle von  $\Omega_{s,0}=2,4$ .

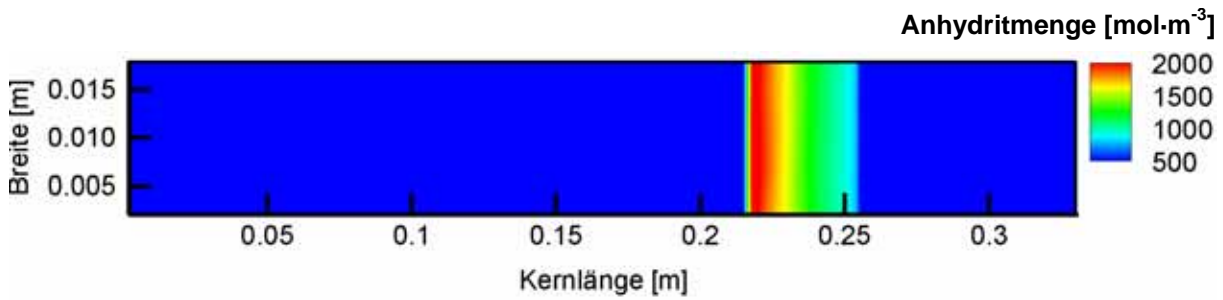


Abbildung 4.10: Anhydritverteilung nach 10 Tagen mit einer Keimbildungsschwelle von  $\Omega_{s,0}=2,6$ .

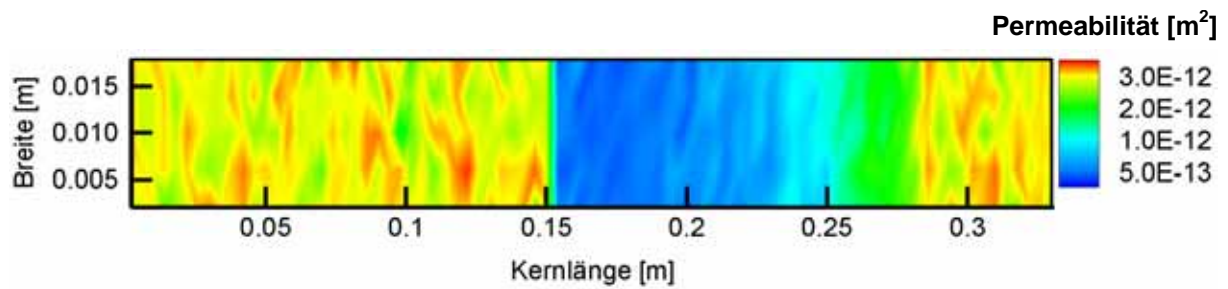


Abbildung 4.11: Permeabilitätsverteilung nach 10 Tagen mit einer Keimbildungsschwelle von  $\Omega_{s,0}=2,11$ .

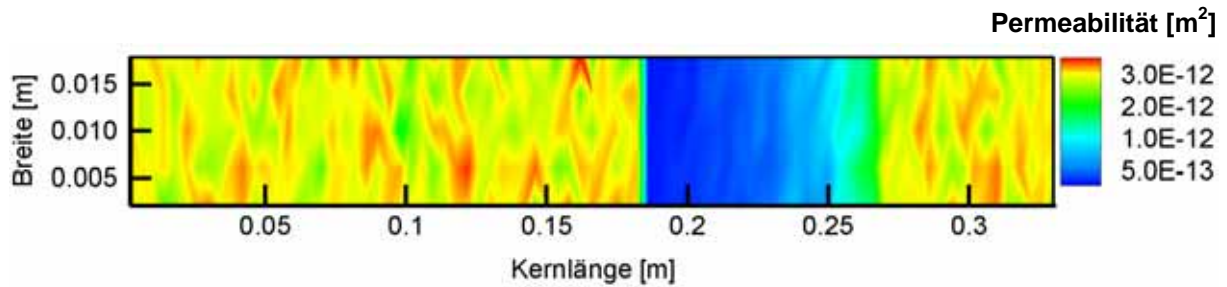


Abbildung 4.12: Permeabilitätsverteilung nach 10 Tagen mit einer Keimbildungsschwelle von  $\Omega_{s,0}=2,4$ .

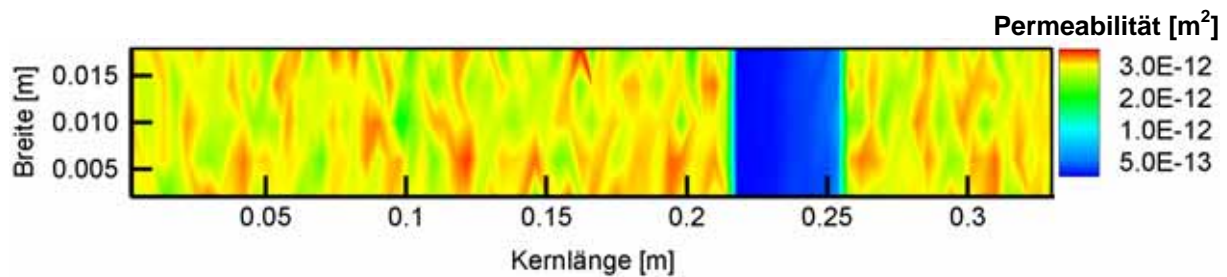


Abbildung 4.13: Permeabilitätsverteilung nach 10 Tagen mit einer Keimbildungsschwelle von  $\Omega_{s,0}=2,6$ .

Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Schwelle zu einer räumlichen Verschiebung der Anhydritzementation in Fließrichtung führt, weil die für die Keimbildung notwendige Übersättigung erst bei höheren Temperaturen erreicht wird. Der lokale Anhydritgehalt steigt mit Erhöhung der Keimbildungsschwelle, weil dadurch die für die Reaktion verfügbare Übersättigung und damit die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigen. Dies führt zu verringerter Anhydritbildung hinter dem Maximum der Anhydritverteilung, wodurch die Breite der Anhydritverteilung mit zunehmender Keimbildungsschwelle abnimmt. Zur Erklärung räumlicher Heterogenität der Zementation ist die porenradienunabhängige Keimbildungsschwelle, mit der diese Simulationen durchgeführt wurden, nicht geeignet.

#### 4.2.2. Einfluss des Porenradius auf die Zementationsmuster

Nachfolgend werden die Ergebnisse einer numerischen Simulation zur Untersuchung des Einflusses des Porenradius auf die Keimbildung vorgestellt. Dazu wurde eine porenradienabhängige Keimbildungsschwelle nach Gleichung 3.28 in die Simulation integriert, was durch Setzen des Faktors  $A=1$  erreicht wird. Zur Beschreibung der in den Versuchen beobachteten Zementationsmuster ist diese Keimbildungsschwelle allerdings nicht geeignet, da für die Anhydritbildung nach Gleichung 3.28 ein signifikanter Einfluss nur von Porenradien im Nanometerbereich gegeben ist. Die Porenradien des Bentheimer Sandsteins, der für die Kernflutungsexperimente ausgewählt wurde, liegen dagegen im Mikro-

meterbereich (Valvatne & Blunt, 2003). Deswegen würde die porenradienabhängige Keimbildungsschwelle nach Gleichung 3.28 die Zementation nicht beeinflussen, wodurch dieser Fall durch die Ergebnisse in Kapitel 4.2.1. berücksichtigt ist. Für Gesteine, deren Porenradien im Nanometerbereich liegen (auch zylinderförmige Poren), ist ein Einfluss der Keimbildungsschwelle nach Gleichung 3.28 auf die Zementation gegeben. Um diesen Einfluss im Allgemeinen zu verdeutlichen, wurde ein numerisches Modell erstellt, das von den in Tabelle 4.1 gemachten Vorgaben abweicht. Es ist an ein numerisches Modell von Emmanuel & Berkowitz (2007) angelehnt und besteht aus einer feinporigen Zone der Porenradien  $r_{por} = 10 \text{ nm}$ , die von einem grobporigen Bereich, etwa einer Kluft, unterbrochen wird (Abbildung 4.14). Hier betragen die Porenradien  $r_{por} = 0,1 \text{ mm}$ . In den feinporigen Bereich strömt ein Fluid, dessen Übersättigung mit Keimen der Radien  $r = 10 \text{ nm}$  im Gleichgewicht ist, wodurch ein Gleichgewicht des Fluids bezüglich der Kristalle und Porenraumstruktur hergestellt ist. Bei Erreichen der großen Poren ist das Fluid bezüglich der hier vorhandenen Porengrößen übersättigt, da in diesem Bereich die Keimbildungsschwelle aufgrund der größeren Porenradien verringert ist. Folglich findet hier Kristallbildung statt, wie der Abbildung 4.15 zu entnehmen ist. Die Bildung eines Maximums der Kristallbildung führt zu einer Konzentrationsabsenkung der Edukte hinter dem Maximum und damit zu reduzierter Keimbildung. Die Zementation hat zur Folge, dass die Übersättigung der Lösung sinkt. Nachdem das Fluid den feinporigen Bereich auf der rechten Seite des Modells (Abbildung 4.14) erreicht hat, ist es bezüglich der hier kleineren Porenradien untersättigt, wodurch die Kristallbildung verhindert wird.

Anhand dieses Modells ist der Zusammenhang zwischen Porenraumstruktur und Kristallbildung dokumentiert. Die Existenz der porenradienabhängigen Keimbildungsschwelle kann somit zur Beschreibung heterogener Zementation herangezogen werden, sofern die Porenradien in der für die Mineralbildung relevanten Größenordnung liegen (Gleichung 3.28). Abweichend von den Parameterwerten in Tabelle 4.1 beträgt die simulierte Zeit in diesem Modell 25 Tage, die Injektionsrate  $1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  und die Temperatur einheitlich  $25^\circ\text{C}$ .

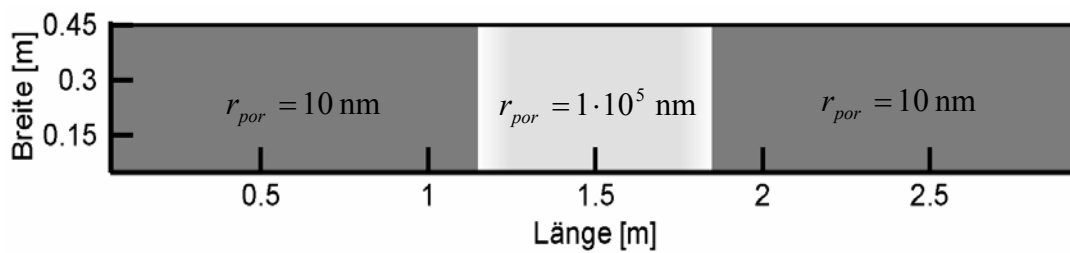


Abbildung 4.14: Aufbau eines Konzeptmodells zur Untersuchung der porenradienabhängigen Keimbildungsschwelle. Eine feinporige Schicht (dunkelgrau) ist von einer Schicht mit großen Poren unterbrochen.

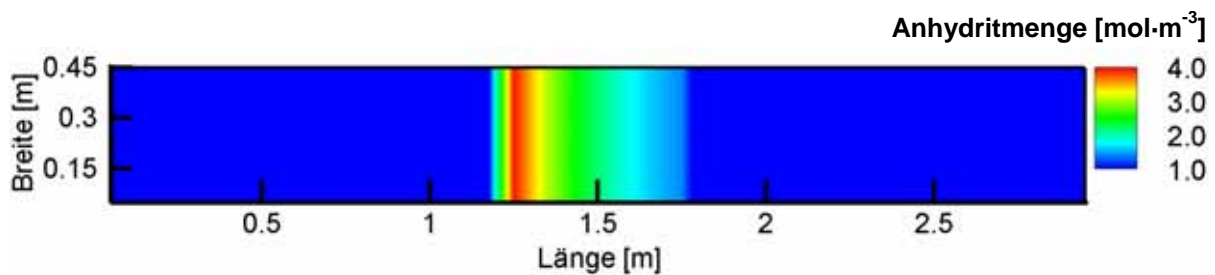


Abbildung 4.15: Resultierende Anhydritverteilung des in Abbildung 4.14 dargestellten Konzeptmodells nach 25 Tagen Simulationszeit. Zu erkennen ist die Anhydritbildung in der grobporigen Schicht, die auf die porenradienabhängige Keimbildung zurückzuführen ist.

### 4.3. Einfluss elektrisch geladener Porenwände

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die geladenen Porenwände die Bewegung der Calcium- und Sulfationen und damit die Aktivitäten bzw. die Übersättigung in der Nähe der Porenwände beeinflussen. Diese Effekte spielen im Nanometerbereich eine Rolle; dennoch kann gezeigt werden, dass sie eine Begründung dafür geben, dass nur Poren mit Größen im Mikrometerbereich zementiert sind, so wie es die Bohrkerne der Bohrung Allermöhe zeigen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die elektrisch geladene Matrixoberfläche zur Beschreibung der heterogenen Zementation nicht vernachlässigt werden darf. Im Folgenden werden die für die numerischen Simulationen des Versuchs 1 der Kernflutungsexperimente relevanten elektrischen Systemeigenschaften quantifiziert und in die Reaktionskinetik aus Kapitel 3.2.5. integriert. Anschließend werden die numerischen Simulationen des Versuchs 1 vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert. In Tabelle 4.2 sind die für die elektrokinetischen Untersuchungen relevanten Parameter der Kernflutungsexperimente aufgeführt.

Tabelle 4.2: Relevante Daten für die Berechnung elektrokinetischer Effekte

Parameter	Wert
Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_0$	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Dielektrizitätszahl des Wassers $\varepsilon_r$	78,5 *
Elementarladung $e_0$	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Ladungszahl $\text{Ca}^{2+}$	2
Ladungszahl $\text{SO}_4^{2-}$	-2
Oberflächenladungsdichte $\rho_s$	-0,01 C

Setzt man diese Größen in die Gleichungen 3.39 für die Teilchendichten bzw. Gleichung 3.43 für das elektrische Potential ein, so stellt sich heraus, dass die elektrokinetischen Effekte außerhalb eines Bereiches von wenigen Nanometern Abstand zur geladenen Oberfläche vernachlässigbar sind, wie die Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen. In unmittelbarer Nähe der negativ geladenen Porenwände sind die Kationen relativ stark gebunden, was zu einer Verringerung der Aktivitäten in diesem Bereich führt. Dies kann gezeigt werden, indem man die Werte aus Tabelle 4.2 in die Gleichungen 3.33 und 3.43 einsetzt. Das Verhältnis der Aktivitäten an den Porenwänden zu den Aktivitäten in der Porenmitte, wo die Korrektur aufgrund der Oberflächenladungen vernachlässigt werden kann, ist in Abbildung 4.18 in Abhängigkeit des Abstands zur Porenwand dargestellt. Die fraktale Porenraumstruktur (Pape *et. al*, 1999) führt zu einer effektiv höheren Oberflächenladungsdichte als die hier verwendete (Pape *et. al* 1987), was wiederum dazu führt, dass der Bereich in der Nähe der Porenwände, in dem die verringerte Aktivität berücksichtigt werden muss, vergrößert wird. Dieser Effekt verschiebt die Keimbildungsschwelle jedoch nur um einen vernachlässigbaren Betrag in den Bereich größerer Porenradien und wird hier nicht extra berücksichtigt.

---

\* Die Dielektrizitätszahl von Wasser variiert mit der Frequenz der elektromagnetischen Messverfahren zwischen 77 bei 2,54 GHz und 80 bei 50 Hz . Für die Berechnungen wurde ein mittlerer Wert von 78,5 gewählt.



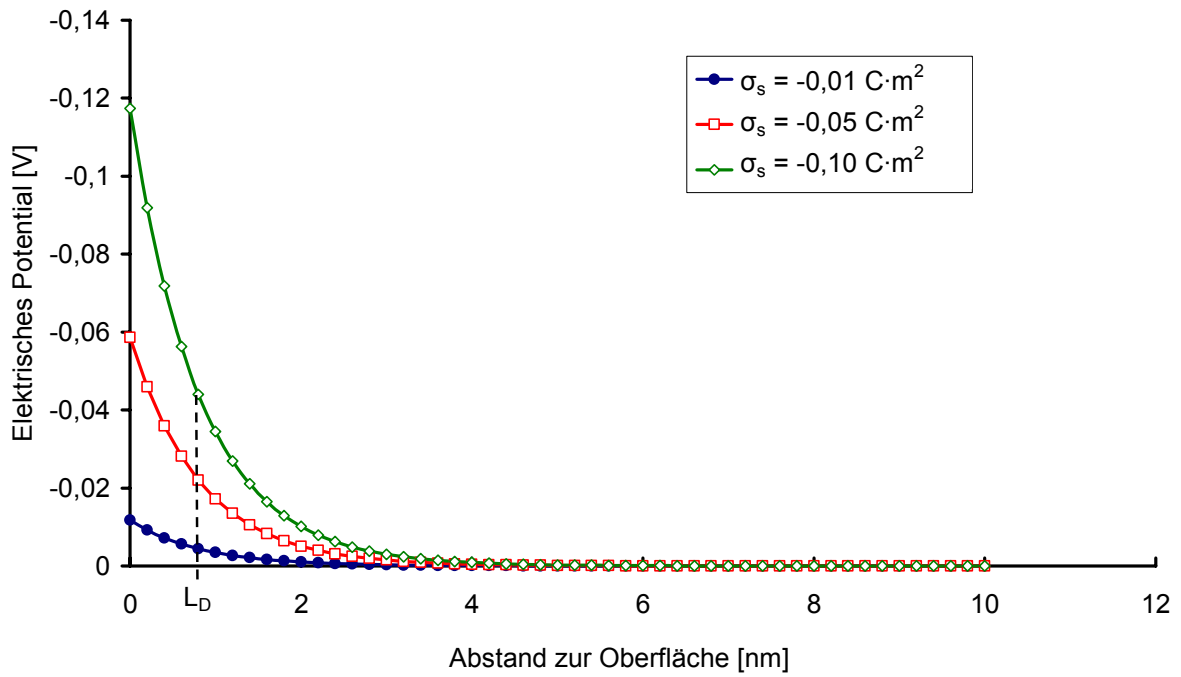


Abbildung 4.16: Elektrisches Potential für verschiedene Oberflächenladungen in Abhängigkeit des Abstands zur Porenwand.  $L_D$  bezeichnet die Debyelänge, bei der das elektrische Potential ca. 37 % des Maximalwertes beträgt.

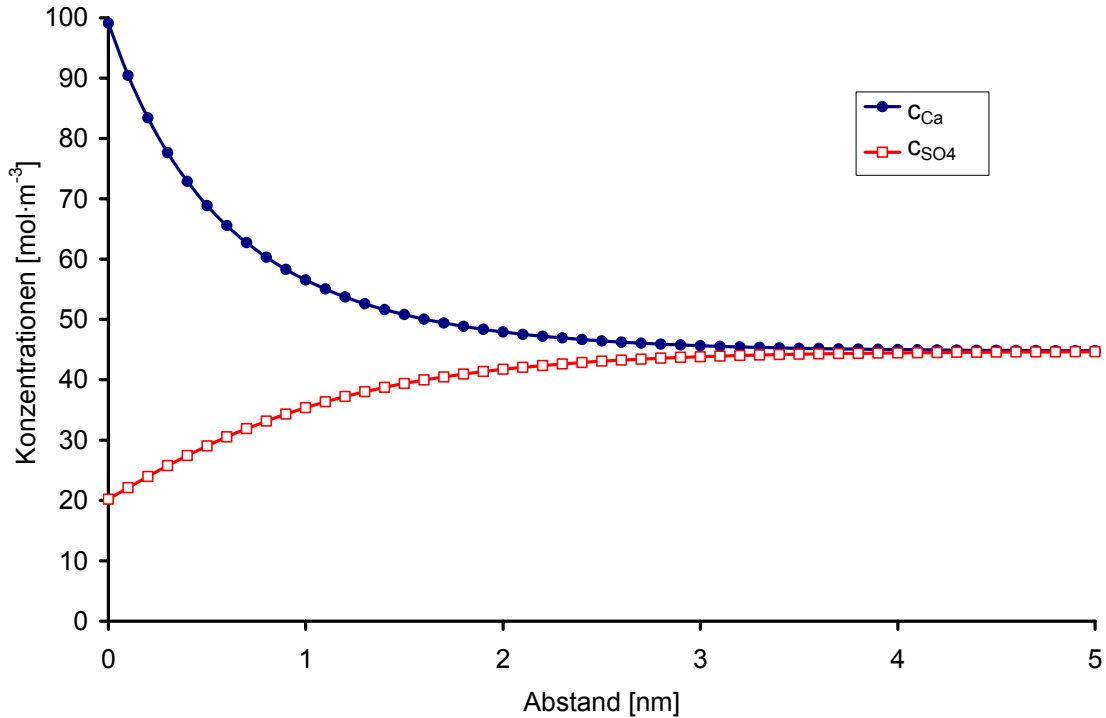
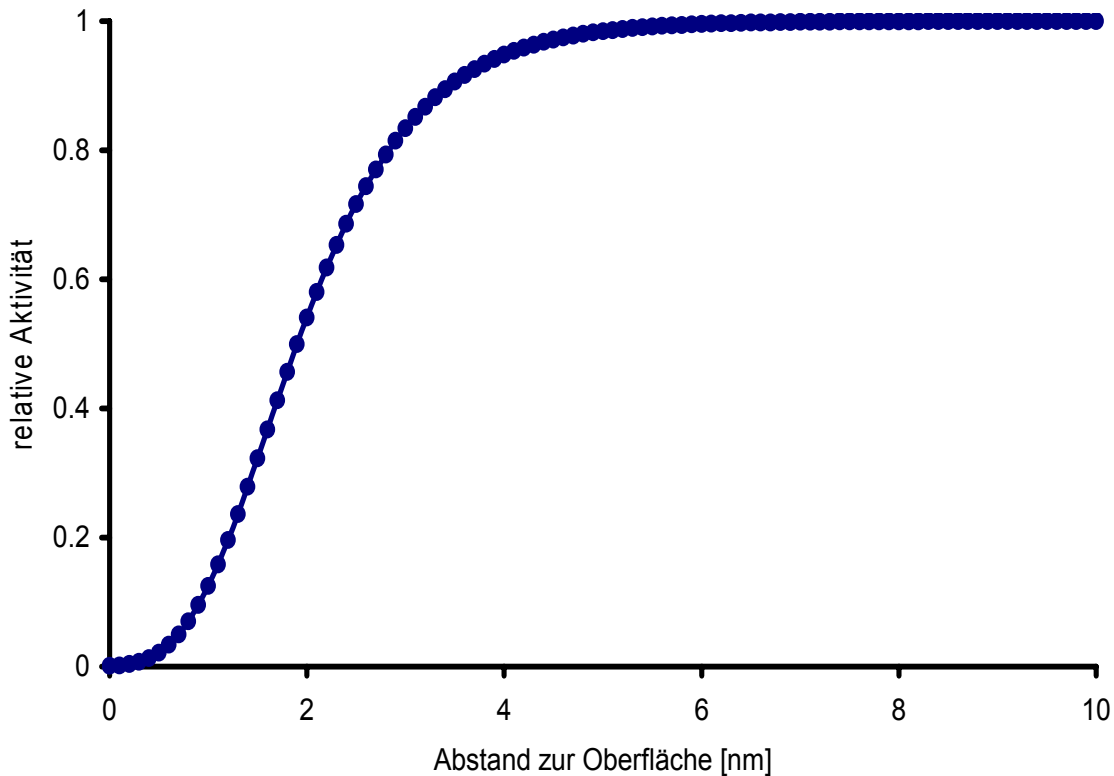


Abbildung 4.17: Ionenkonzentrationen in Abhängigkeit des Abstands zur geladenen Porenwand. In der Nähe der Wand führt das elektrische Wandpotential dazu, dass die Ionen unterschiedliche Konzentrationen aufweisen.



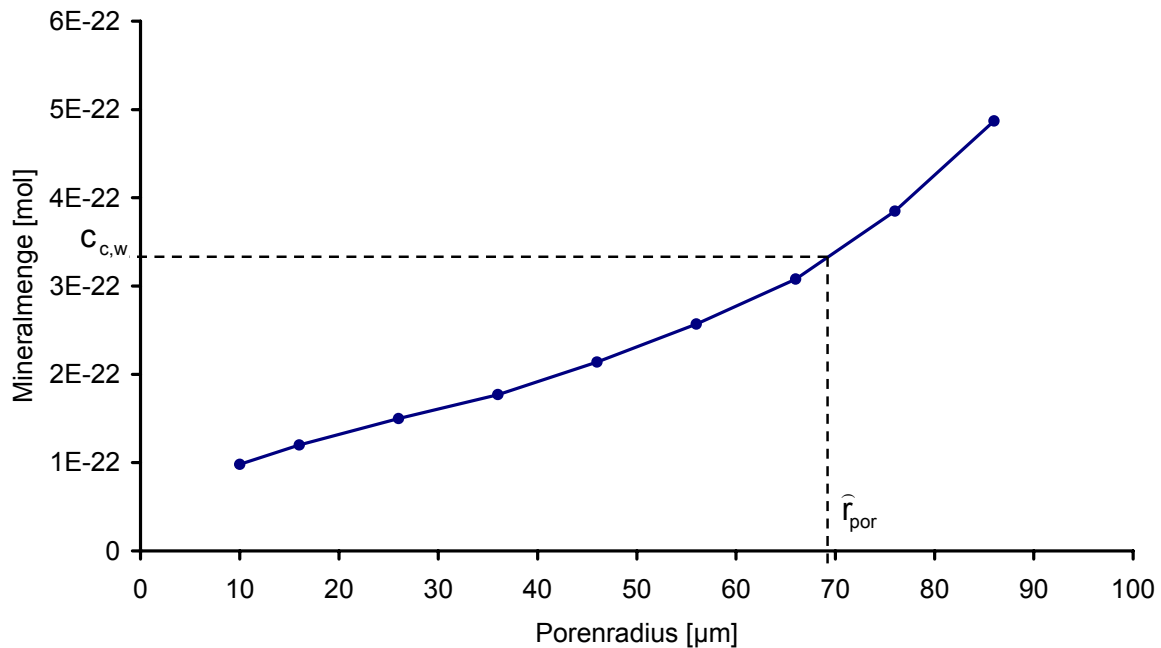
**Abbildung 4.18:** Verhältnis der Ionenaktivitäten zur Aktivität in der Porenmitte in Abhängigkeit des Abstands zur Porenwand. Es ist zu erkennen, dass die Aktivitäten im Porenwandbereich verringert sind.

Um die Konstante  $A$  in Gleichung 3.28 zu bestimmen, wird davon ausgegangen, dass für das Keimwachstum während der Zeit, die der Keim bis zum Erreichen des Porenwandbereichs eine mittlere Übersättigung von  $\Omega_0 = 2,5$  in der Pore vorherrscht. Ferner wird der Wert 0,7 für die Konstante  $b$  in Gleichung 3.49 vorausgesetzt, d.h. dass die Übersättigung im Porenwandbereich 70% der Übersättigung in der Porenmitte beträgt. Unter Berücksichtigung der Partikelgeschwindigkeit  $v_p = v/\phi \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ergibt sich die Zeit bis zum Erreichen der Porenwand zu:

$$t \approx \frac{r_{por}}{v_p} \quad (4.2)$$

Die Mineralmenge, die in dieser Zeit gebildet wird, wurde für verschiedene Porenradien mittels der in Kapitel 3.2.5. vorgestellten Reaktionskinetik ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Eingezeichnet sind die kritische Mineralmenge  $c_{c,w}$ , die dem kritischen Keimradius  $r_{c,w}$  entspricht. Dieser kann aus den Gleichungen 3.26 und 3.51 berechnet werden:

$$r_{c,w} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_{mol}^{CaSO_4}}{RT \cdot \ln(b \cdot \Omega_0)} \quad (4.3)$$



**Abbildung 4.19:** Verlauf der entstandenen Mineralmenge während der Zeit, die ein Keim bis zum Erreichen des Porenwandbereichs benötigt in Abhängigkeit vom Porenradius. Eingezeichnet sind die kritische Mineralmenge sowie der Porenradius, ab dem Zementation möglich ist.

Die kritische Mineralmenge ist damit die Mineralmenge, die zur Entstehung eines stabilen Keims notwendig ist. Sie wird für Keimbildung in Poren mit Radien  $r_{por} > \hat{r}_{por}$  erreicht. Abbildung 4.19 wurde der Wert  $\hat{r}_{por} = 69 \mu\text{m}$  entnommen. Mit  $\Omega_{s,0} = 1$ , den Parameterwerten aus Tabelle 4.1, einer Temperatur von  $T = 385 \text{ K}$  und einer angenommenen vorherrschenden Übersättigung von  $\Omega_0 = 2,5$  ergibt sich die Konstante  $A$  in Gleichung 3.28 zu:

$$A = \frac{RT \cdot \hat{r}_{por} \cdot \ln(\Omega_0)}{2 \cdot V_{mol}^{CaSO_4} \cdot \sigma} = 7,33 \cdot 10^4. \quad (4.4)$$

Mit diesen Werten wurden mittels einer zwei- und einer dreidimensionalen numerischen Simulation weitgehende qualitative Übereinstimmungen mit den Daten des Versuchs 1 der Kernflutungsexperimente erzielt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.3.1. vorgestellt und diskutiert.

### 4.3.1. Einfluss elektrischer Eigenschaften auf die Zementationsmuster

Zur Untersuchung des Einflusses der elektrischen Eigenschaften wurde ein zwei- und ein dreidimensionales numerisches Modell erstellt, die den Versuch 1 der Kernflutungs-

experimente repräsentieren und in der Einleitung von Kapitel 4 beschrieben worden sind. Die Simulationsparameter können Tabelle 4.1 entnommen werden. Um die elektrischen Eigenschaften des Systems in die Reaktionskinetik aus Kapitel 3.2.5. zu integrieren, wurde die Konstante  $A$  in Gleichung 3.28 zu  $A = 7,33 \cdot 10^4$  berechnet. Damit ist die Abhängigkeit der Anhydritbildung von der Oberflächenladung und damit von den elektrischen Eigenschaften in der numerischen Simulation des Versuchs 1 berücksichtigt. Die Ergebnisse der Simulationen werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

Die Abbildungen 4.20 und 4.21 zeigen die Anhydritverteilung und die Permeabilität des zweidimensionalen Modells nach 315 Tagen Simulationszeit. Zu erkennen ist die Heterogenität der Zementation, die in der Porenradienabhängigkeit der Keimbildungsschwelle begründet ist. Die relativ hohen Temperaturen in dem mit Anhydrit zementierten Bereich führen zu Übersättigungen, die in großen Poren ausreichen, um die Keimbildungsschwelle zu überwinden. Entsprechend findet hier Keimbildung statt. Damit steuert die Keimbildungsschwelle die resultierende axiale Anhydritverteilung, die in Abbildung 4.22 mit dem Temperaturgradienten der Simulation dargestellt ist.

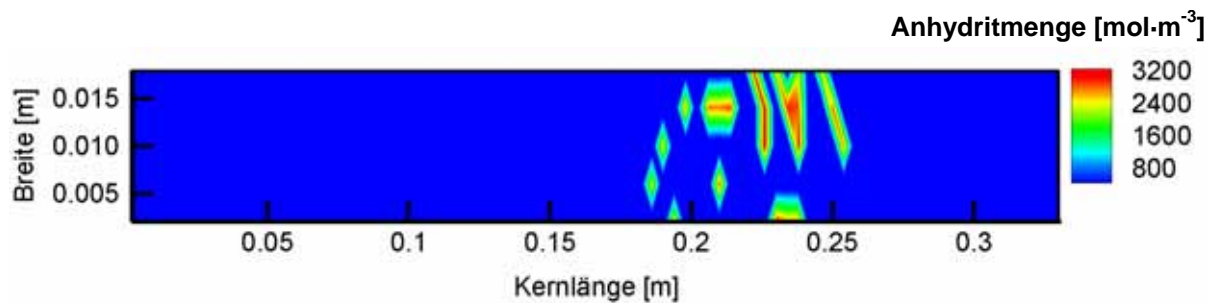


Abbildung 4.20: Resultierende Anhydritverteilung einer Simulation des Versuchs 1 der Kernflutungsexperimente mit einem 2D-Modell nach 315 Tagen Simulationsdauer. Die Berücksichtigung der elektrischen Systemeigenschaften führt zu heterogener Anhydritzementation, so wie sie im Versuch beobachtet wurde.

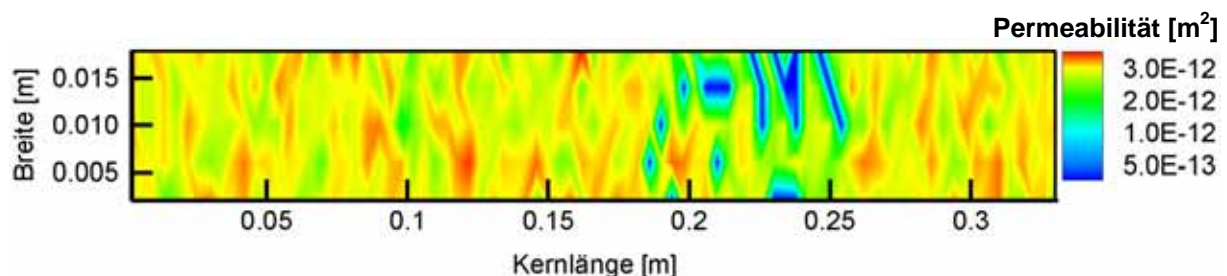
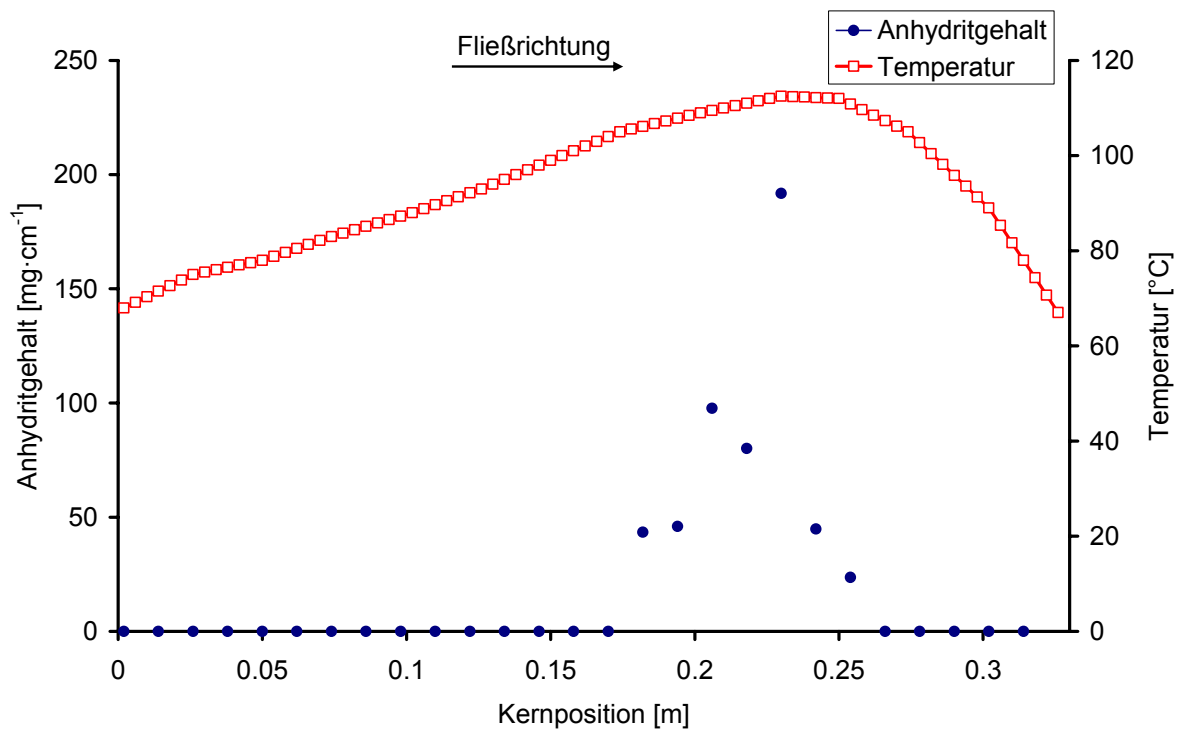


Abbildung 4.21: Resultierende Permeabilitätsverteilung einer Simulation des Versuchs 1 der Kernflutungsexperimente mit einem 2D-Modell nach 315 Tagen Simulationsdauer. Die wenig permeablen Bereiche sind mit Anhydrit zementiert (vgl. Abbildung 4.20).



**Abbildung 4.22: Resultierende axiale Anhydritverteilung und Temperatur der Simulation des Versuchs 1 der Kernflutungsexperimente mit einem 2D-Modell nach 315 Tagen Simulationszeit.**

Die Abbildungen 4.23 bis 4.26 zeigen die resultierende Anhydritverteilung und die Permeabilität der Simulation mit dem dreidimensionalen Modell nach 315 Tagen Simulationszeit exemplarisch für zwei Schichten  $z=2$  und  $z=4$ . Die entsprechende axiale Anhydritverteilung ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Sie stimmt qualitativ weitgehend mit der des Versuchs 1 überein (Abbildung 2.1). Ein Vergleich mit der axialen Anhydritverteilung der zweidimensionalen Simulation zeigt, dass sich die Verteilungen unterscheiden. Die berechnete Anhydritmenge ist für das 3D-Modell ca. um einen Faktor fünf bis zehn größer, was nicht allein durch die um den Faktor fünf vergrößerte Zellenanzahl begründet werden kann. Die Anzahl der mit Anhydrit zementierten Zellen ist in einer Schicht des 3D-Modells um durchschnittlich ca. einen Faktor drei größer als im 2D-Modell, was auf die veränderten Fließwege des Fluids bei Reduzierung der Permeabilität durch Anhydritbildung zurückzuführen ist. Damit ist es nicht möglich, den Versuch 1 der Kernflutungsexperimente mit einem zweidimensionalen Modell numerisch zu simulieren. Die Abweichung der in den 3D-Simulationen berechneten Anhydritgehalte verglichen mit denen des Versuchs 1 sind dadurch zu erklären, dass die Ratenkonstante der Fällung nicht an den Versuch 1 angepasst war. Literaturwerte für diese Konstante konnten nicht ermittelt werden, da in der Regel nur Lösungskonstanten eines Minerals gemessen werden (Palandri & Kharaka, 2004).

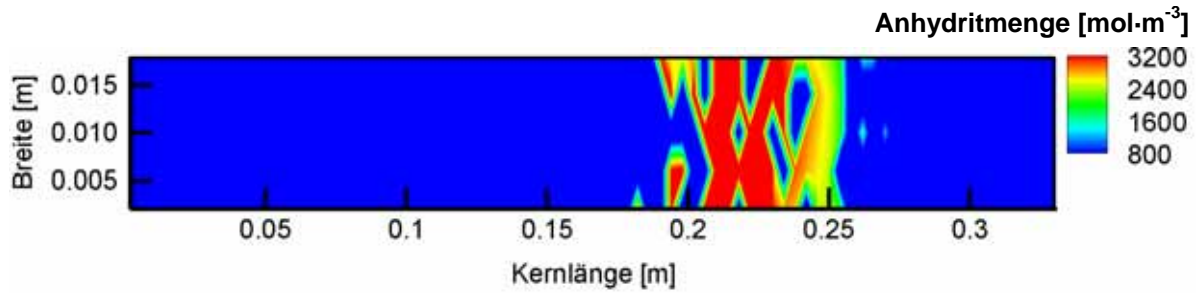


Abbildung 4.23: Resultierende Anhydritverteilung einer Simulation des Versuchs 1 der Kernflutungs-experimente mit einem 3D-Modell in der Schicht  $z=2$  nach 315 Tagen Simulationsdauer. Die Berücksichtigung elektrischer Systemeigenschaften führt zu heterogener Anhydritbildung.

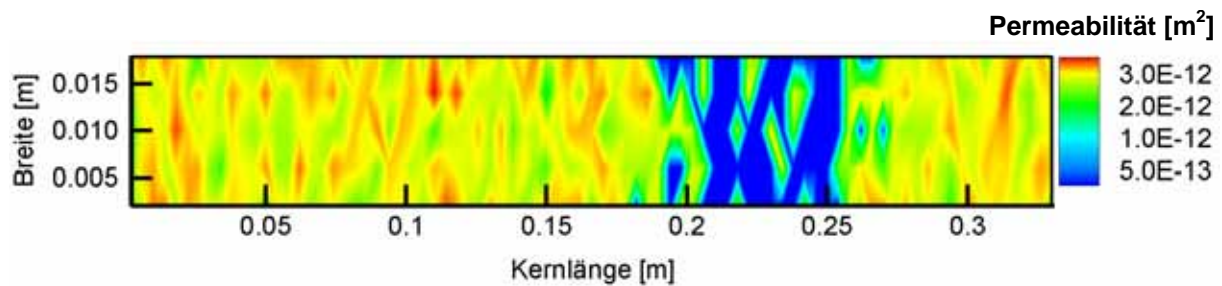


Abbildung 4.24: Resultierende Permeabilitäten einer Simulation des Versuchs 1 der Kernflutungs-experimente mit einem 3D-Modell in der Schicht  $z=2$  nach 315 Tagen Simulationsdauer. Die wenig permeablen Bereiche sind mit Anhydrit zementiert..

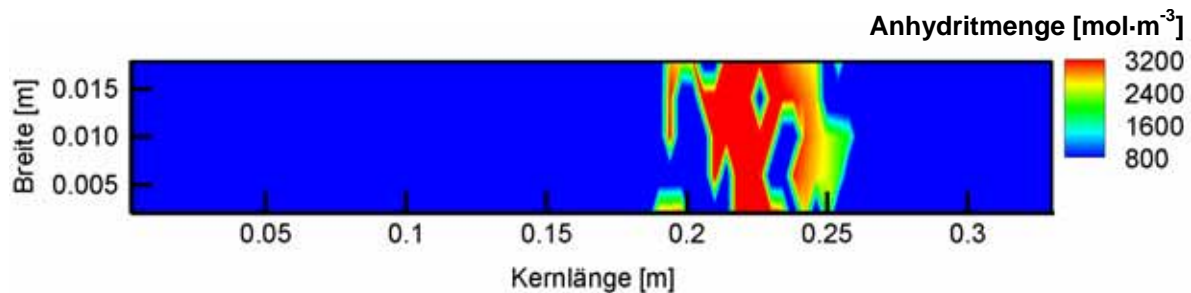


Abbildung 4.25: Resultierende Anhydritverteilung einer Simulation des Versuchs 1 der Kernflutungs-experimente mit einem 3D-Modell in der Schicht  $z=4$  nach 315 Tagen Simulationsdauer. Die Berücksichtigung elektrischer Systemeigenschaften führt zu heterogener Anhydritbildung.

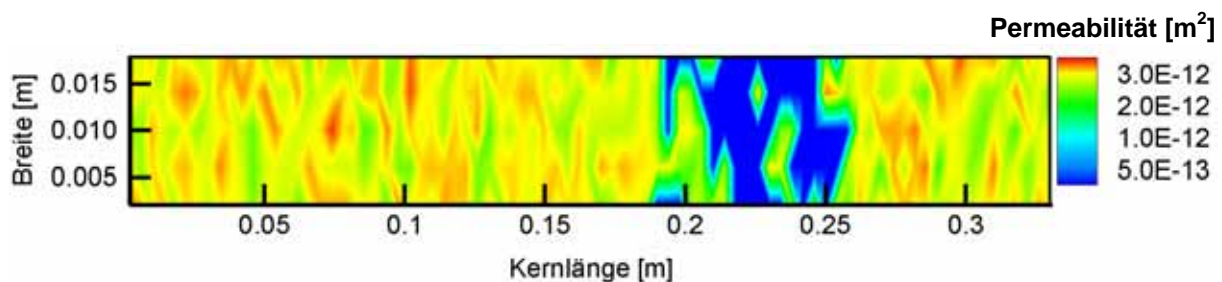
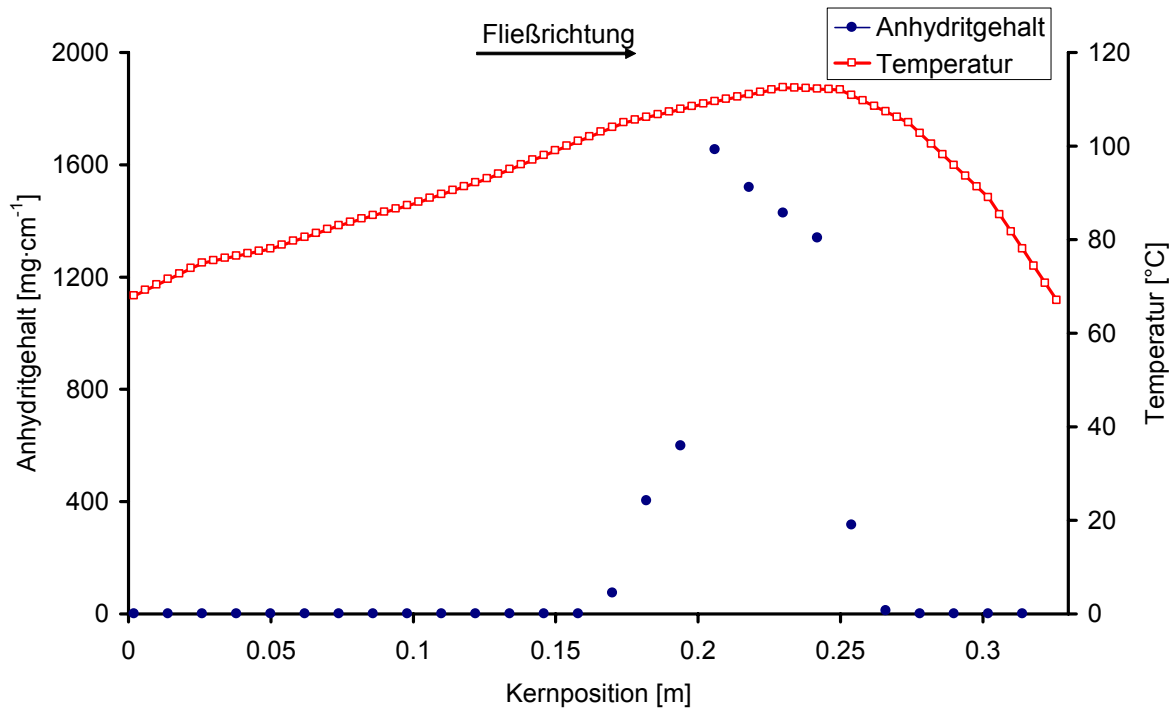


Abbildung 4.26: Resultierende Permeabilitäten einer Simulation des Versuchs 1 der Kernflutungs-experimente mit einem 3D-Modell in der Schicht  $z=4$  nach 315 Tagen Simulationsdauer. Die wenig permeablen Bereiche sind mit Anhydrit zementiert.



**Abbildung 4.27:** Resultierende axiale Anhydritverteilung einer Simulation des Versuchs 1 der Kernflutungsexperimente mit einem 3D-Modell nach 315 Tagen Simulationszeit. Ein Vergleich mit Abbildung 4.22 zeigt, dass die Form der Verteilung von zwei- und dreidimensionalem Modell weitgehend übereinstimmen. Durch Berücksichtigung elektrokinetischer Effekte wird eine weitgehende qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt (Abbildung 2.1).

Die Simulationsergebnisse belegen, dass die Berücksichtigung elektrischer Systemeigenschaften zur Beschreibung der heterogenen Anhydritzementation notwendig ist, da diese den Zusammenhang zwischen Keimbildung und Porenradien im Mikrometerbereich erklären. Um dies in den Simulationen zu berücksichtigen, wurde eine porenradienabhängige Keimbildungsschwelle in die numerischen Simulationen eingefügt, die die Breite der axialen Anhydritverteilung steuert. Die Ergebnisse zeigen, dass das räumlich heterogene Zementationsmuster mit dieser Keimbildungsschwelle erklärt werden kann. Ferner konnte gezeigt werden, dass zur Simulation der Prozesse, die zur räumlich heterogenen Anhydritbildung im Versuch 1 der Kernflutungsexperimente führen, ein dreidimensionales numerisches Modell notwendig ist.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die Erdölbohrung Allermöhe 1 bei Hamburg stellt einen gescheiterten Versuch zur Nutzung geothermischer Energie dar, da die Permeabilität des zunächst geeignet erscheinenden Reservoirgesteins aufgrund von Anhydritzementation in starkem Maße reduziert ist. Untersuchungen an Bohrkernen haben gezeigt, dass die Zementation räumlich heterogenen Charakter aufweist. Um künftig das Risiko einer Fehlbohrung zu verringern, ist es notwendig, die Entstehung von Anhydrit unter Reservoirbedingungen zu verstehen. In dieser Arbeit wurde untersucht, welche Prozesse für die Bildung des Minerals Anhydrit in porösen Medien verantwortlich sind. Insbesondere wurde der Frage nachgegangen, wie die Abhängigkeit der Kristallbildung von der Porenraumstruktur beschrieben werden kann. Dabei konnte ein Zusammenhang zwischen der Porengröße und der Zementation hergestellt werden. Die Untersuchungen zeigten, dass die elektrischen Gesteinseigenschaften zur Beschreibung der Anhydritbildung berücksichtigt werden müssen. Mit Hilfe numerischer Simulationen konnten die in Experimenten beobachteten Zementationsmuster erklärt werden.

Zur Untersuchung der Anhydritbildung wurde auf umfangreiches Datenmaterial aus experimentellen Untersuchungen zurückgegriffen, die die Basis für numerische Simulationen der Kristallbildung darstellten. In diesen Experimenten wurde die Bildung von Anhydrit anhand mit einer übersättigten Calciumsulfatlösung durchströmter Sandsteinkerne untersucht. Dabei wurde eine starke räumliche Heterogenität der Zementation festgestellt. Darüber hinaus wurde in den Experimenten beobachtet, dass die Kristallbildung von der injizierten Fluidkonzentration und der Temperatur abhängt. Somit ist für die Bildung von Anhydrit eine konzentrationsabhängige Mindesttemperatur notwendig (Meyn, 2007).

Zur Untersuchung der beobachteten Phänomene wurde die Thermodynamik der chemischen Reaktion von Calcium und Sulfat zu Anhydrit betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass eine bestimmte Übersättigung der Lösung als Voraussetzung für die Bildung von Anhydrit gegeben sein muss, wodurch die in den Experimenten beobachtete konzentrationsabhängige Mindesttemperatur erklärt werden kann. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Lage des chemischen Gleichgewichts der Reaktion von der Kristallgröße abhängt. Hierdurch ist ein genereller Zusammenhang zwischen Porengröße und Kristallbildung gegeben, da die Größe der Poren das Kristallwachstum begrenzt. Mit den aus der thermodynamischen Betrachtung hergeleiteten Abhängigkeiten der Anhydritbildung sowohl von der Lage des chemischen Gleichgewichts und damit von der Kristallgröße als auch von der Porengröße wurde eine Reaktionskinetik entwickelt, die auf Wagner (2006) basiert. Diese wurde in das



Simulationsprogramm SHEMAT implementiert, das zur numerischen Simulation der Anhydritbildung im Porenraum eingesetzt wurde. Darüber hinaus wurde der Einfluss der elektrisch geladenen Porenwände auf die Anhydritzementation untersucht. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass die Übersättigung der Lösung nicht als räumlich konstant angenommen werden darf, da die elektrisch geladene Matrixoberfläche die Aktivitäten der Calcium- bzw. Sulfationen beeinflusst. Die Übersättigung ist in der Nähe der Porenwände herabgesetzt, was die Keimbildung an den Porenwänden unmöglich macht. In den Porenbäuchen entstandene Keime lösen sich in Wandnähe wieder auf, sofern sie nicht eine kritische Größe überschreiten. Diese hängt von der Zeit bis zum Erreichen der Wand ab. Damit sind neben der Übersättigung die Porengröße und die Fließgeschwindigkeit des Fluids die charakteristischen Größen für die Keimbildung im Porenraum. Diese elektrokinetischen Eigenschaften des Systems wurden in Form einer porenradienabhängigen Keimbildungsschwelle in die Reaktionskinetik integriert.

Durch die numerischen Simulationen der Kernflutungsexperimente konnte gezeigt werden, dass die Ostwaldreifung als Ursache der räumlichen Heterogenität ausgeschlossen werden kann. Ferner wurde gezeigt, dass auch ohne Berücksichtigung der elektrischen Gesteinseigenschaften ein Zusammenhang zwischen Porenraumstruktur und Zementation besteht. Allerdings ist dieser Zusammenhang nur für Porenradien im Nanometerbereich relevant und kann zur Beschreibung der in den durchgeführten Versuchen beobachteten Zementationsmuster nicht herangezogen werden. Jedoch kann die Kristallbildung in Klüften feinporiger Gesteine mit diesem Zusammenhang erklärt werden (Emmanuel & Berkowitz, 2007). Erst die Berücksichtigung elektrischer Eigenschaften des Systems liefert eine mögliche Erklärung der in den Experimenten beobachteten heterogenen Verteilung des Anhydrit. Mit auf dieser Keimbildungsschwelle basierenden numerischen Simulationen konnten die im Experiment beobachteten Zementationsmuster nachvollzogen werden.

Zur weiteren Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Porenraumstruktur und Keimbildung sind experimentelle Untersuchungen mit Kernen verschiedener Porositäten bzw. verschiedener Oberflächenladungen der jeweiligen Gesteinsmatrix notwendig. Hierfür kommen künstlich hergestellte Probenkörper in Frage. Auch sollte der Einfluss der Fließgeschwindigkeit des injizierten Fluids untersucht werden. Um die in dieser Arbeit vorgestellten Zusammenhänge zwischen reaktivem Transport und Porenraumstruktur zur Bewertung eines geeigneten Standorts einer Bohrung zur Nutzung geothermischer Energie heranziehen zu können, ist es ferner notwendig, diese Zusammenhänge auf die Reservoirskala zu skalieren.

## 6. Literaturverzeichnis

- Baermann, A., Kröger, J., Taughs, R., Wüstenhagen, K., Zarth, M., 2000. Anhydritzemente im Rhätsandstein Hamburgs – Morphologie und Strukturen, *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, **46(3)**, 138-143.
- Bartels, J., Dietrich, H., Goebbels, J., Klobes, P., 2000. Analyse natürlicher Wegsamkeiten und ihrer Stimulationsmöglichkeiten in einem zementierten Aquifer durch Kombination von Röntgen-CT mit Quecksilberporosimetrie, *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, **46(3)**, 153-156.
- Clauser, C., (Hrsg.), 2003. *Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers, SHEMAT and Processing SHEMAT*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Clauser, C., 2006. Geothermal Energy, in: Heinloth, K., Hrsg. *Landolt-Börnstein – Group VIII Advanced Materials and Technologies, Vol. 3 Energy Technologies, Subvol. C Renewable Energies*, Springer-Verlag, Heidelberg, S. 480-595.
- Emmanuel, S., Berkowitz, B., 2007. Effects of pore size controlled solubility on reactive transport in heterogeneous rock, *Geophysical Research Letters*, **34**, L06404.
- Flatt, R.J., 2002. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated, *Journal of Crystal Growth*, **242**, 435-454.
- Gerthsen, C., Meschede, D., 2002. *Gerthsen Physik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Kühn, M., Günther, A., Stratabound Rayleigh Convection observed in a 4D hydrothermal reactive transport model based on the regional geological evolution of Allermöhe (Germany), *Geofluids(2007)*, 1-12.
- Lasaga, A.C., 1998. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*, Princeton Series in Geochemistry, Princeton, NJ.

- Meyn, V., 2003. *Abschlussbericht zum Projekt: Vorhersagbarkeit der Eigenschaften von Rhät-Aquiferen in Norddeutschland für die geothermische Nutzung: Experimentelle Simulation der Anhydritausfällung*, Bericht, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, Technische Universität Clausthal.
- Meyn, V., 2007. *Abschlussbericht zum Projekt: Experimentelle Simulation der Anhydritausfällung*, Bericht, Institut für Erdöl- und Erdgastechnik, Technische Universität Clausthal.
- Ozawa, H., 1997. Thermodynamics of frost heaving: A thermodynamic proposition for dynamic phenomena, *Physical Review E*, **56(3)**, 2811-2816.
- Palandri, J.L., Kharaka, Y., K., 2004. A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling, open report, U.S. Geological Survey.
- Pape, H., Riepe, L., Schopper, J.R., 1987. Interlayer Conductivity of Rocks – A fractal Model of Interface Irregularities for Calculating Interlayer Conductivity of Natural Porous Mineral Systems, *Colloids and Surfaces*, **27(1987)**, 97-122.
- Pape, H., Clauser, C., Iffland, J. 1999. Permeability prediction for reservoir sandstones based on fractal pore space geometry, *Geophysics*, **64(5)**, 1447-1460.
- Pape, H. 2003. Fractal Relation Between Porosity and Permeability: Theory and Verification, in: Clauser, C., Hrsg., 2003. *Numerical Simulation of Reactive Flow in Hot Aquifers, SHEMAT and Processing SHEMAT*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 171-187.
- Pitzer, K.S., 1991. Ion Interaction approach: Theory and data correlation, in: Pitzer, K.S., Hrsg., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2. Auflage, CRC Press, Boca Raton, 76-153.
- Putnis, A., Prieto, M., Fernandez-Diaz, L., 1995. Fluid supersaturation and crystallization in porous media, *Geological Magazine*, **132(1)**, 1-13.

- Putnis, A., Mauthe, G., 2001. The effect of pore size on cementation in porous rocks, *Geofluids*, **1**, 37-41.
- Rijniers, L.A., Huinink, H.P., Pel, L., Kopinga, K., 2005. Experimental Evidence of Crystallization Pressure inside Porous Media, *Physical Review Letters*, **94**, 075503.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P., 2002. *Lehrbuch der Bodenkunde*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Schenck, P., Kirsch, R., Christensen, S., 2000. Das Geothermische Potential in Schleswig-Holstein, *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, **46(3)**, 130-137.
- Scherer, G.W., 1999. Crystallization in pores, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1347-1358.
- Schmickler, W. 1996. *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg & Sohn Verlag, Wiesbaden.
- Schulz, R. Röhling, H., Geothermische Ressourcen in Nordwestdeutschland, *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, **46(3)**, 122-129.
- Valvatne, P, Blunt, M., 2003. Predictive Pore-Scale Network Modeling, *Society of Petroleum Engineers*, SPE 84550.
- Wagner, R., 2006. *Die Geothermiebohrung Hamburg-Allermöhe – Eine Analyse mit Hilfe reaktiver Transportsimulation*, Dissertation, Rheinisch-Westfälisch Technische Hochschule Aachen.
- Wu, W., Nancollas, G.H., 1999. Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods, *Advances in Colloid and Interface Science*, **79**, 229-279.

## 7. Verwendete Symbole und Konstanten

$A$	Parameter zur Skalierung der porenradienabhängigen Keimbildungsschwelle
$A_k$	Aktive Kristalloberfläche [ $\text{m}^2$ ]
$a[\text{k}]$	Aktivität der Spezies k [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$B$	Parameter zur Skalierung der Gleichgewichtsübersättigung
$b$	Verhältnis von Übersättigung im Porenwandbereich zur Übersättigung in der Porenmitte
$c_{\text{CaSO}_4}$	Anhydritmenge [ $\text{mol}$ ]
$c_k$	Konzentration der Spezies k [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$c_{c,w}$	kritische Mineralmenge [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$D_T$	Diffusions-Dispersionstensor [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$D$	Diffusionskonstante [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\vec{E}$	Elektrische Feldstärke [ $\text{N} \cdot \text{C}^{-1}$ ]
$\vec{F}$	Lorentzkraft [ $\text{N}$ ]
$G$	Freie Enthalpie [ $\text{J}$ ]
$h$	Hydraulisches Potential [ $\text{m}$ ]
$IAP$	Ionenaktivitätsprodukt [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$K$	Tensor der hydraulischen Leitfähigkeit [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$K$	Gleichgewichtskonstante [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$k_{\pm}$	Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeiten [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$k$	Permeabilitätstensor [ $\text{m}^2$ ]
$l$	mittlere freie Weglänge [ $\text{m}$ ]
$L_D$	Debyelänge [ $\text{m}$ ]
$M$	Quellterm
$n_c$	kritische Teilchenzahl
$n_k$	Teilchenzahl der Spezies k
$\tilde{n}_k$	Teilchendichte der Spezies k [ $\text{m}^{-2}$ ]

$P$	Druck [Pa]
$p$	Ordnungsparameter der chemischen Reaktion
$q$	Ordnungsparameter der chemischen Reaktion
$q$	elektrische Ladung [C]
$Q$	Quellterm
$r$	Kristallradius [m]
$r_0$	Keimradius des initialen Keims [m]
$r_c$	Kritischer Kristallradius [m]
$r_{c,w}$	Kritischer Kristallradius im Porenwandbereich [m]
$r_{por}$	Porenradius [m]
$\hat{r}_{por}$	Porenradius, ab dem Kristallbildung möglich ist [m]
$r_{ion}$	Ionenradius [m]
$r_t$	Resultierender Kristallradius nach Erreichen des Porenwandbereichs [m]
$r_k$	Ratenkonstante [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$R_k$	Reaktionsgeschwindigkeit [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\sigma$	Oberflächenenergie [ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
$T$	Temperatur [K]
$t$	Zeit [s]
$V$	Volumen [ $\text{m}^3$ ]
$v_{ion}$	Ionenvolumen [ $\text{m}^3$ ]
$V_{mol}^{CaSO_4}$	Molares Anhydritvolumen [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$\bar{v}$	Darcygeschwindigkeit [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\bar{v}_p$	Partikelgeschwindigkeit [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\bar{v}_s$	Sedimentationsgeschwindigkeit [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$X_k$	Stoffmengenanteil der Spezies k
$z$	Tiefe [m]
$z_k$	Ladungszahl der Spezies k

$\alpha$	Dispersionslänge [m]
$\alpha_{m,f}$	Kompressibilitäten von Matrix bzw. Fluid [Pa <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon_r$	Relative Dielektrizität
$\gamma_k$	Aktivitätskoeffizient der Spezies k
$\mu$	dynamische Viskosität [Pa · s]
$\mu_k$	Chemisches Potential der Spezies k [J]
$\mu_k^0$	Chemisches Standardpotential der Spezies k [J]
$\tilde{\mu}_k$	Elektrochemisches Potential der Spezies k [J]
$\Omega$	Übersättigung
$\Omega_{gl}$	Gleichgewichtsübersättigung eines Kristalls mit Radius $r$
$\Omega_s$	Porenradienabhängige Keimbildungsschwelle
$\Omega_{s,0}$	Porenradienunabhängige Keimbildungsschwelle
$\Omega_0$	Gleichgewichtsübersättigung des initialen Keims
$\Omega_{por}$	Übersättigung in Porenmitte
$\Omega_w$	Übersättigung im Porenwandbereich
$\phi$	Porosität
$\Phi$	Elektrisches Potential [J · C <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Elektrische Ladungsdichte [C · m <sup>-3</sup> ]
$\rho_0$	Referenzdichte [kg · m <sup>-3</sup> ]
$\rho_{m,f}$	Dichte der Matrix bzw. des Fluids [kg · m <sup>-3</sup> ]
$\rho_k$	Dichte des Kristalls [kg · m <sup>-3</sup> ]
$\rho_r$	Gesteinsdichte [kg · m <sup>-3</sup> ]
$\rho_s$	Oberflächenladungsdichte [C · m <sup>-2</sup> ]
$S_S$	Spezifischer Speicherkoefizient [m <sup>-1</sup> ]

**Verwendete Konstanten**

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As} \cdot \text{V}^{-1}\text{m}^{-1}$	Dielektrizitätskonstante
$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$	Schwerebeschleunigung
$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmannkonstante
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$	Avogadrozahl
$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante