



Baden-Württemberg

REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG

Abteilung Umwelt

Tiefenwässer im Haupttrogenstein-Aquifer des Oberrheingrabens

Ingrid Stober, Marco Jodocy, Mathias Burisch, Ralf Person

Kurzfassung

Aus dem links- und rechtsrheinischen Teil des Oberrheingrabens wurden hydrochemische Daten aus Tiefbohrungen zusammengestellt und ausgewertet. Zielhorizont der Untersuchung war der Haupttrogenstein-Aquifer. Die Analysendaten gestatten eine hydrochemische Charakterisierung der im Untergrund zu erwartenden Fluide. Anhand der Untersuchung können Informationen über die Herkunft und Genese der Tiefenwässer gegeben werden. Zudem werden die Sättigungszustände der Wässer in Bezug auf verschiedene Minerale und die Einflüsse von Temperatur- und Druckänderungen sowie Änderungen im pH-Wert diesbezüglich diskutiert. Diese Angaben sind insbesondere für den Betrieb geothermischer Anlagen von zentraler Bedeutung, wenn es um die Beurteilung der technischen Handhabbarkeit der Tiefenwässer geht.

1 Einleitung

Im südlichen Abschnitt des Oberrheingrabens zwischen Basel und Kehl ist neben dem Oberen Muschelkalk und Buntsandstein auch der Haupttrogenstein von hydrogeothermischer Bedeutung. Im mittleren und oberen Dogger (Mitteljura jm) bilden die Kalkoolithe einen meist porenreichen, klüftigen und in der Nähe von Verwerfungen häufig stark verkarsteten Gesteinskomplex. Über und unter diesem Grundwasserleiter treten tonige und mergelige Sedimentpakete des obersten und mittleren Mitteljura auf. Sie stellen die hangende und liegende Begrenzung des Grundwasserleiters dar (Geyer & Gwinner 1991).

Die Mächtigkeit des Haupttrogensteins bewegt sich zwischen 100 m im Süden, bis zu 120 m bei Bad Bellingen und rund 80 m südlich des Kaiserstuhls. Nördlich des Kaiserstuhls werden Gesamtmächtigkeiten von rund 70 m erwartet, die auf der Höhe von Offenburg in Richtung Norden stark zurückgehen und ab der Höhe Kehl mit einer zunehmenden Vermergelung vom Liegenden ins Hangende verbunden sind. Nördlich der Linie Hagenau-Appenweier hat der Haupttrogenstein in seiner tonigen Ausbildung der Schwäbischen Fazies keine hydrogeothermische Bedeutung mehr.

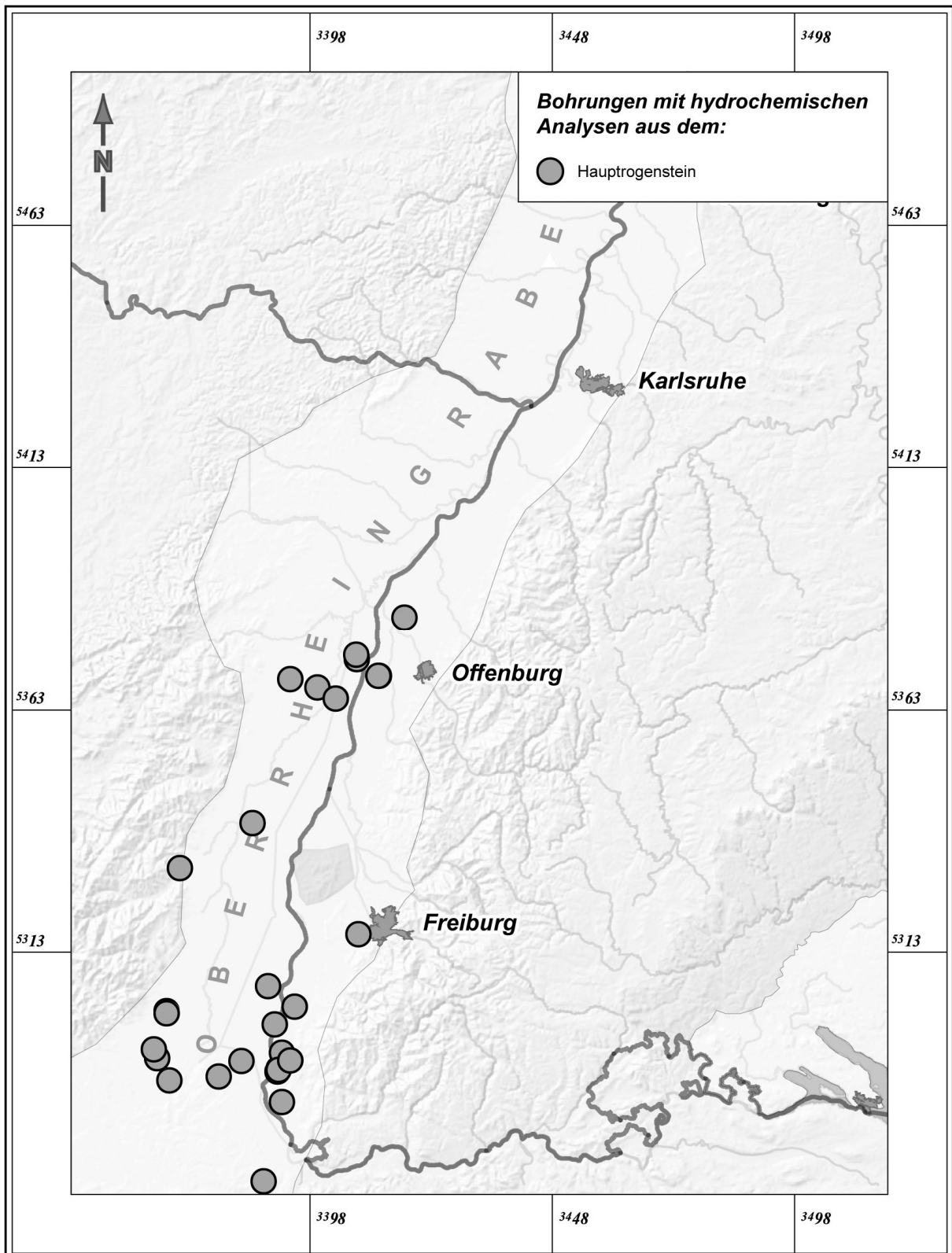


Abb. 1: Lage der Bohrungen mit Wasseranalysen aus dem Hauptrogenstein.

Daten von bereits vorhandenen Tiefbohrungen sind für die Abschätzung der hydraulischen und hydrochemischen Verhältnisse des tiefen Untergrunds sehr

wertvoll. In der Regel wurden schon während des Abteufens der Bohrung hydraulische Untersuchungen durchgeführt und damit auch Wasserproben für eine hydrochemische Analyse gewonnen. Schwerpunkt bildeten dabei über weite Regionen Bohrungen der Kohlenwasserstoff-Industrie, aber auch zahlreiche Forschungs- und Erkundungsbohrungen, Bohrungen der Thermal- und Mineralwassererschließung sowie Rohstoffbohrungen (CARLÉ 1975, 2001, HE et al. 1999, SCHLOZ & STOBBER 2006). Die meisten Bohrungen, denen die Wasserproben entstammen, existieren nicht mehr. Details zur damaligen Probennahme, zur Art der hydrochemisch bestimmten Parameter sowie zur Auswahl und Validierung der Analysendaten sind in STOBBER & JODOCY (2009, 2011) beschrieben. Abbildung 1 zeigt die Lage der Bohrungen mit Wasseranalysen aus dem Hauptrogenstein-Aquifer im Oberrheingraben.

2 Hydrochemische Eigenschaften der Tiefenwässer

Die Tiefenwässer im Oberrheingraben sind durchweg hochmineralisiert. Wässer, die aus einer Tiefe von über 500 m u.Gel. stammen, weisen in der Regel einen Gesamtlösungsinhalt (TDS) von deutlich über 2000 mg/l auf. TDS ist an die Tiefenlage des Aquifers gekoppelt. Auf Abbildung 2 ist TDS im logarithmischen Maßstab gegen die Tiefe aufgetragen, aus der die jeweilige Wasserprobe stammt. Die Abbildung veranschaulicht, dass es in größeren Tiefen keine gering mineralisierten Wässer gibt. Bereits in 1000 m u.Gel. ist mit einem TDS von über 8 g/kg zu rechnen. Die höchsten Konzentrationen, die in Wasserproben aus Bohrungen im Hauptrogenstein-Aquifer gemessen wurden, betragen über 300 g/kg im Oberrheingraben (Abb. 2). Im Hauptrogenstein wurden somit deutlich höher mineralisierte Wässer angetroffen als im Oberen Muschelkalk - und Buntsandstein-Aquifer.

Die Tiefenabhängigkeit des Gesamtlösungsinhaltes lässt sich durch den nachstehenden Algorithmus (Gl. 1) beschreiben.

$$y = 0,77 \ln(x) - 0,96 \quad (R^2 = 0,34) \quad (\text{Gl. 1})$$

Darin sind x = Tiefe (m u.Gel.) und y = \log TDS (mg/kg).

Die Abbildung 3 zeigt als Schoeller-Diagramm die Hauptinhaltsstoffe der Analysen aus dem Hauptrogenstein-Aquifer. Auf der x-Achse sind jeweils die Hauptinhaltsstoffe abgetragen, die y-Achse zeigt die jeweiligen Konzentrationen (mmol(eq)/kg) in logarithmischem Maßstab. Das Schoeller-Diagramm verdeutlicht, dass im Aquifer des Hauptrogensteins zwei verschiedene Wassertypen vorliegen können. Die niedriger mineralisierten Wässer stammen aus geringeren Tiefen (z.B. VB3 Schliengen, TB3 Freiburg) und sind anteilmäßig reicher an Calcium, Sulfat und Hydrogenkarbonat. Die hydrochemischen Eigenschaften der Wässer aus geringer Tiefe werden im Wesentlichen durch das karbonatische Gestein, dem sie entstammen, geprägt. Die tiefer liegenden Wässer in der inneren Grabenzone sind höher mineralisiert und reich an Natrium und Chlorid (Bohrungen der Kohlenwasserstoff-Industrie). Der Übergang der beiden Wassertypen ist mehr oder weniger fließend (STOBBER & JODOCY 2011).

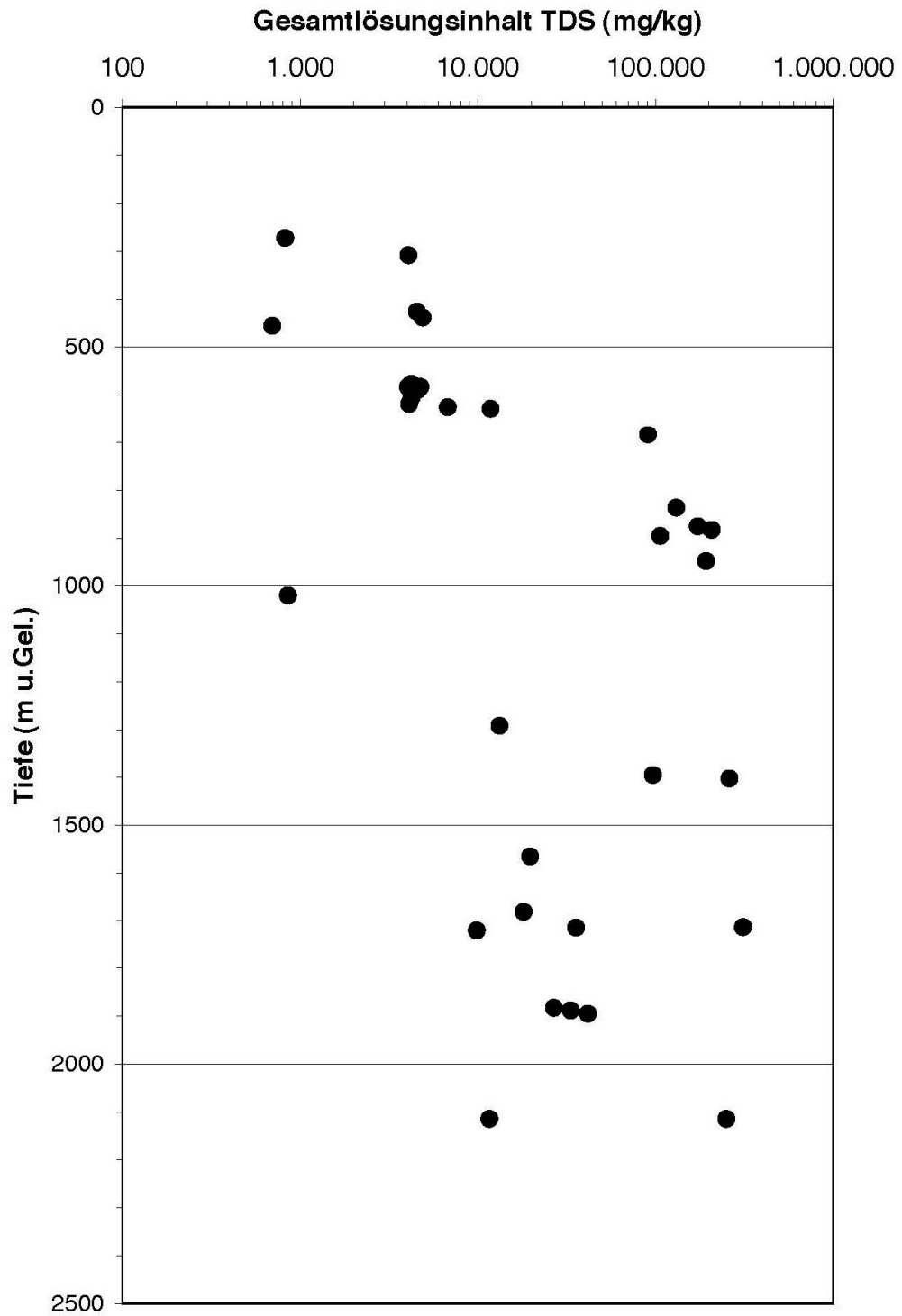


Abb. 2: Gesamtlösungsinhalt der Tiefenwässer im Hauptrogenstein-Aquifer des Oberrheingrabens in Abhängigkeit von der Tiefe

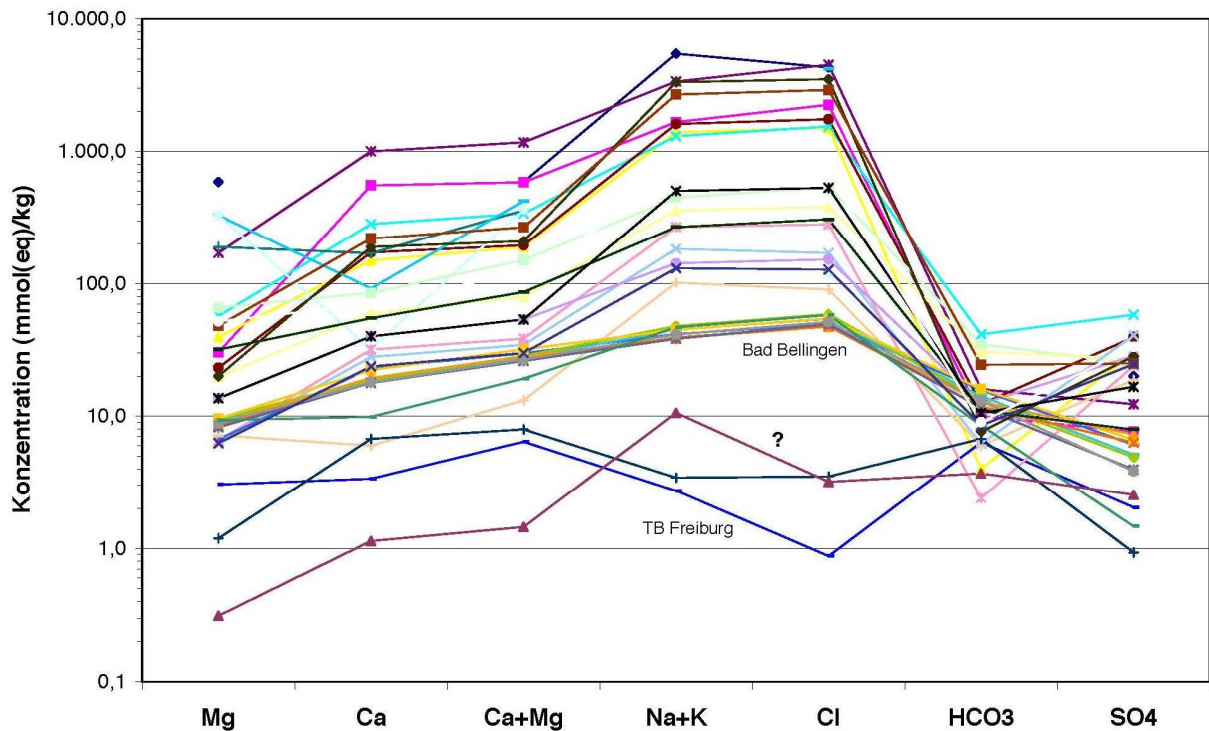


Abb. 3: Schoeller-Diagramm der Wässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer im Oberrheingraben.

Unterhalb von etwa 500 m u.Gel. ist im Hauptrogenstein-Aquifer Chlorid das dominante Anion, oberhalb ist es oftmals Hydrogenkarbonat (Abb. 4). Ab etwa 700 m u.Gel. nimmt der Sulfat-Anteil in den Wässern von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen sehr stark ab. In diesem Tiefenbereich reduziert sich auch der Anteil an Hydrogenkarbonat auf Werte von unter 20 Äqu.%. Entsprechend verhalten sich die Kationen. Oberhalb von etwa 500 m u.Gel. können die Calcium-Anteile z.T. deutlich über 30 Äqu% betragen. Unterhalb dieses Tiefenbereichs werden in den Tiefenwässern i.d.R. keine erhöhten Calcium-Anteile beobachtet. In diesen Tiefen ist Natrium das dominierende Kation. In Abbildung 4 sind die entsprechenden Trendlinien eingetragen, die bei vorgegebener Tiefenlage eine grobe Abschätzung des Wassertyps im Hauptrogenstein-Aquifer des Oberrheingrabens ermöglichen.

Für den Hauptrogenstein-Aquifer im Oberrheingraben ergaben sich keine eindeutigen Hinweise auf regionale hydrochemische Trends. Obwohl die größte Tiefenlage des Hauptrogenstein im Bereich Mulhouse, Müllheim und Offenburg erreicht wird, werden die höchsten Gesamtlösungsinhalte eher im nördlichen Bereich des Hauptrogenstein-Aquifers (Offenburg - Straßburg) beobachtet und nicht im Umfeld von Mulhouse oder Müllheim.

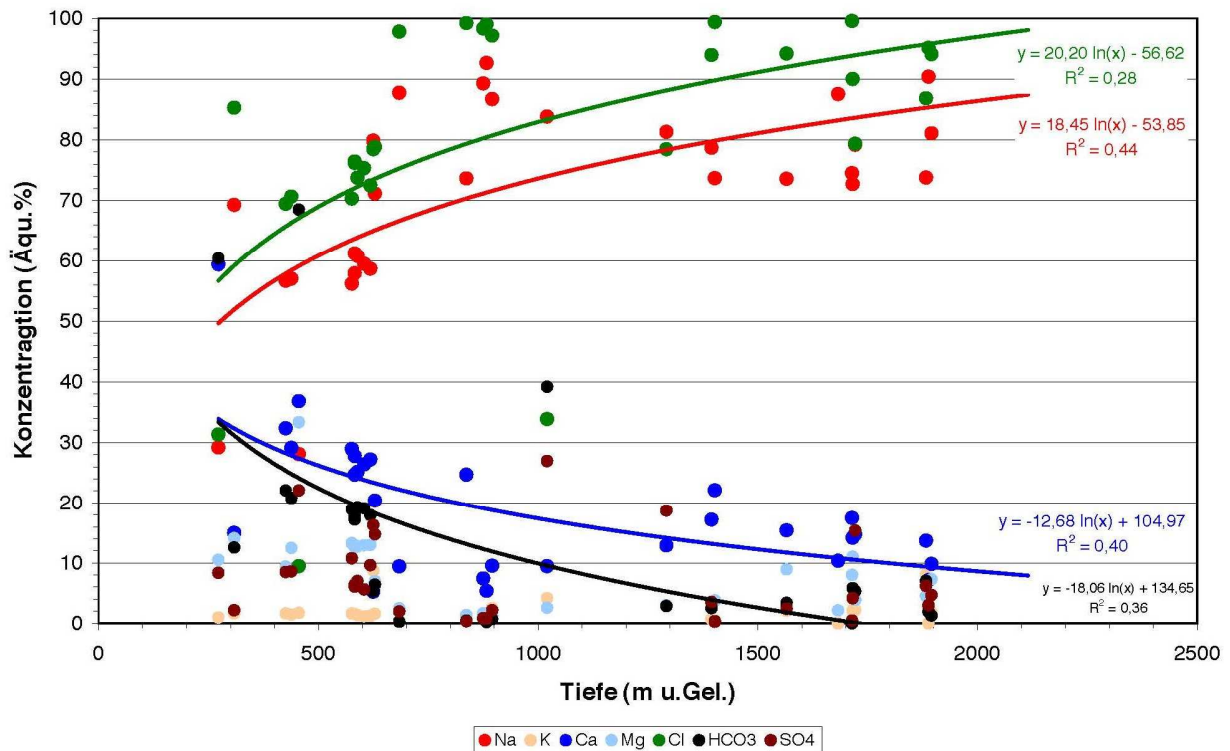


Abb. 4: Änderung des Wassertyps mit zunehmender Tiefenlage im Hauptrogenstein-Aquifer des Oberrheingrabens. Für die einzelnen Inhaltsstoffe sind entsprechende Trendlinien eingetragen.

3 Gasgehalte

Leider gibt es nur sehr selten Untersuchungen auf Gasgehalte in den Tiefenwässern des Hauptrogenstein-Aquifers. Die wenigen vorliegenden Analysen beschränken sich ausschließlich auf CO₂- und H₂S-Messungen von Wässern aus Thermalwasserbohrungen. Von den Wässern der Kohlenwasserstoff-Bohrungen liegen nur vereinzelt Messungen auf Gasgehalten vor.

Die CO₂-Gehalte der Wässer in flachen Bohrungen sind sehr niedrig. In den tieferen Thermalwasserbohrungen wurden in der Regel CO₂-Gehalte von ca. 600 mg/kg bis zu knapp über 1000 mg/kg angetroffen. Die wenigen gemessenen H₂S-Gehalte lassen auf sehr geringe Vorkommen von H₂S in den Tiefenwässern des Hauptrogenstein-Aquifers im Oberrheingrabens schließen (Messwerte: < 1,3 mg/kg).

4 Sättigungszustände der Tiefenwässer

Mit Hilfe des Computerprogramms PHREEQC Interactive, Version 2.12.5, (PARKHURST et al. 1980) wurde auf der Basis der Datenbank der LLNL (Laurence Livermore National Laboratory, WOLERY 1979) der chemische Ist-Zustand der Tiefenwässer mit dem theoretischen Gleichgewichtszustand verglichen. Auf diese Weise wurde untersucht, inwieweit die Konzentration einzelner Inhaltsstoffe in den Wässern durch

die Löslichkeit von Primär- und Sekundärmineralen kontrolliert wird. Der Zustand einer chemischen Reaktion wird durch den Logarithmus des Verhältnisses von Reaktionsquotient und Gleichgewichtskonstanten beschrieben. Negative Werte bedeuten eine Untersättigung des Wassers in Bezug auf das entsprechende Mineral, was impliziert, dass die feste Phase gelöst werden kann. Positive Werte beschreiben eine Übersättigung mit potentiell Ausfällen der festen Phase. Wird der Wert „0“ erreicht, so ist das Wasser gesättigt.

Nicht von allen Analysendaten lagen „vor Ort“ sondern „im Labor“ gemessene Temperaturen vor. Für die mit dem Programm PHREEQC durchgeführten Berechnungen wurden grundsätzlich die aus geophysikalischen Bohrlochvermessungen ermittelten Aquifertemperaturen benutzt (Abb. 5).

Abbildung 5 zeigt die in den einzelnen Bohrungen anhand von geophysikalischen Bohrloch-Logs zusammengestellten Aquifertemperaturen in Abhängigkeit von der Tiefenlage. Die Abbildung veranschaulicht, dass meistens erhöhte mittlere Temperaturgradienten ($\text{gradT} > 3^\circ\text{C}/100\text{m}$) vorliegen. Die meisten Temperaturgradienten liegen zwischen $\text{gradT} = 3^\circ\text{C}/100\text{m}$ und $\text{gradT} = 6^\circ\text{C}/100\text{m}$, einige liegen sogar darüber. Erhöhte Temperaturgradienten können verschiedene Ursachen haben, wie beispielsweise aufsteigende Tiefenwässer, günstige Wärmeleitfähigkeiten in der durchteuften Schichtenabfolge u.a.

Ändert sich die Temperatur, so verschiebt sich auch der pH-Wert. Der neutrale Punkt sinkt mit zunehmender Temperatur von $\text{pH} = 7$ auf den Wert $\text{pH} = 5,5$ bei Temperaturen um 200°C ab. Der pH-Wert beeinflusst den Sättigungszustand bezüglich verschiedener Minerale. Beispielsweise ist der Sättigungsindex in Bezug auf Calcit stark pH-Wert abhängig. Mit zunehmendem pH-Wert steigt dieser an. Der Sättigungsindex bezüglich Quarz ist dagegen relativ unempfindlich bei Änderungen des pH-Wertes im Bereich unter $\text{pH} = 8$. In Bezug auf Gips nimmt der Sättigungsindex bei Änderungen des pH-Werts erst im Bereich unter $\text{pH} = 3,5$ stark ab. Da bei einigen der vorliegenden Analysen der pH-Wert nicht „vor Ort“ sondern „im Labor“ bei Zimmertemperatur gemessen wurde, musste dieser Wert für die Berechnung mit PHREEQC auf die jeweils vorliegenden Aquifertemperaturen korrigiert werden.

Die Tiefenwässer aus dem Haupttrogenstein-Aquifer scheinen demnach unter Aquiferbedingungen in Bezug auf Quarz und Chaledon gesättigt bis leicht übersättigt zu sein (Abb. 6). Aus kinetischen Gründen sind jedoch keine wesentlichen Ausfällungen von Quarz im relevanten Temperaturbereich zu erwarten. Werden die Wässer auf die Karbonate untersucht, so ergibt sich folgendes Bild: Bezüglich Calcit und Aragonit sind die Wässer quasi gesättigt. Bezüglich Dolomit sind die Tiefenwässer leicht übersättigt und bezüglich Magnesit leicht untersättigt. Sämtliche Wässer sind bezüglich Gips und Anhydrit gesättigt bis leicht untersättigt. Bei Temperaturen unter 40°C , ist die Untersättigung der Haupttrogenstein-Wässer stärker und der Sättigungsindex bezüglich Gips liegt erwartungsgemäß über demjenigen von Anhydrit. Bezüglich Fluorit sind die Wässer leicht bis deutlich untersättigt.

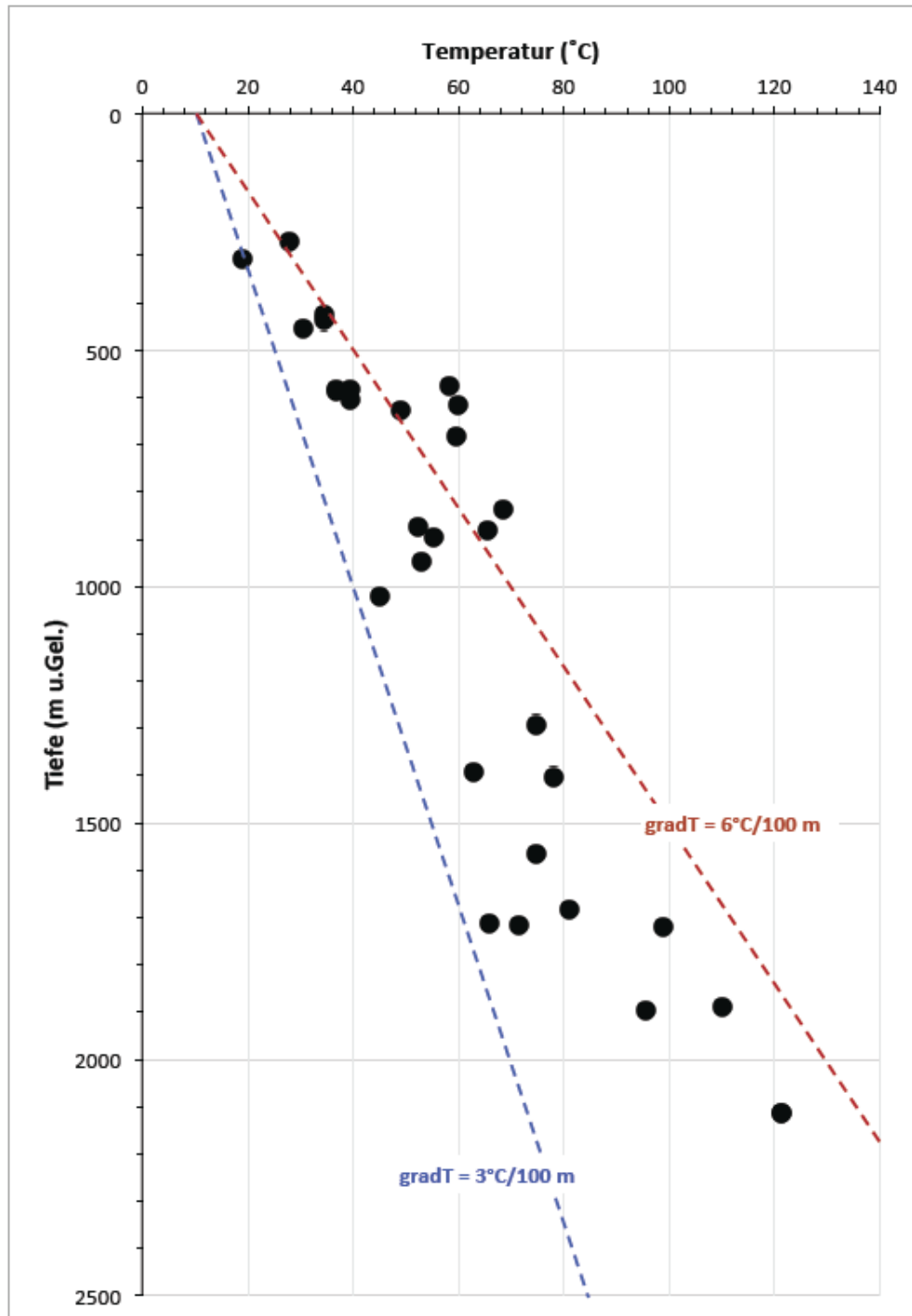


Abb. 5: In den Bohrungen des Hauptrogenstein-Aquifers im Oberrheingraben gemessene Temperaturen.

Auffallend ist die Sättigung bis hin zur leichten Unter- aber auch Übersättigung bezüglich Baryt (Abb. 6). Bei Erniedrigung der Temperatur, z.B. durch Wärmeentzug, erhöht sich der Grad der Sättigung. Ausfällungen von Baryt in Geothermieanlagen können Probleme verursachen.

In über Tage geschlossenen Zirkulations-Systemen sind die Sättigungszustände bezüglich vieler Minerale von den physikalischen Eigenschaften abhängig, denen die Tiefenwässer unterliegen. Sie werden von den jeweils herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen bestimmt. Bereits bei der Förderung von Tiefenwässern nehmen der Druck stark und geringfügig auch die Temperatur ab. Bei der Passage durch das oft verwinkelte Leitungssystem (z.B. Wärmetauscher bei Geothermieanlagen) an der Erdoberfläche bilden sich immer wieder Druckschatten.

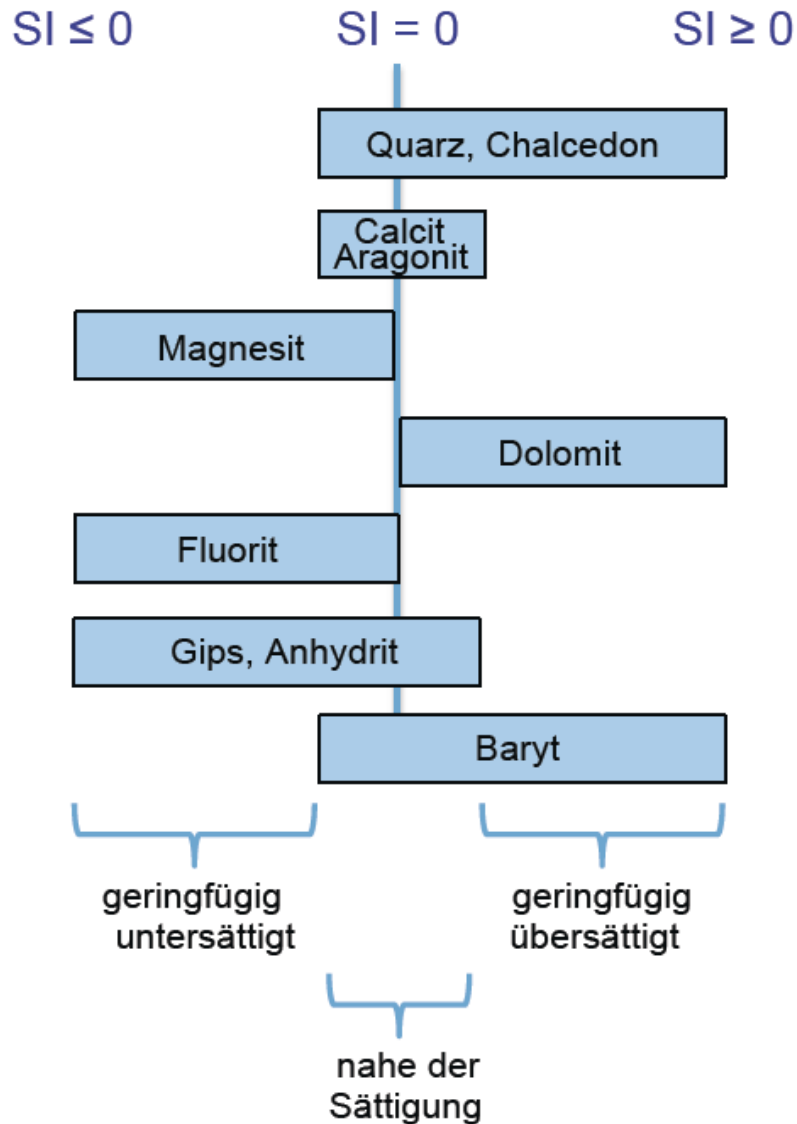


Abb. 6: Schematische Darstellung der Sättigungszustände der Wässer bezüglich ausgewählter Minerale im Haupttrogenstein-Aquifer des Oberrheingrabens.

Durch den Temperaturentzug beim Durchströmen des Wärmetauschers an der Erdoberfläche erfolgt die wesentliche Temperaturabnahme des Tiefenwassers. Bei Reduktion der Temperatur im relevanten Temperaturbereich von 160°C bis auf 70°C

nehmen beispielsweise die Sättigungszustände von Anhydrit, Gips und Calcit ab, d.h. rein auf der Basis der Temperaturabnahme wären keine Ausfällungen dieser Minerale zu erwarten. Da sich jedoch auch der Druck auf das Fluid reduziert, und dieser Effekt z.B. bei Calcit dominiert, sind Calcitausfällungen zu erwarten. Völlig anders verhält sich Quarz. Im Niedertemperaturbereich nimmt der Sättigungszustand bezüglich Quarz mit sinkender Temperatur zu. Ausfällungen sind hier jedoch aus kinetischen Gründen kaum zu erwarten.

5 Zusammenfassung

Die Tiefenwässer weisen einen hohen Gesamtlösungsinhalt von einigen 10er z.T. auch 100er g/kg auf, wobei sich der Wassertyp mit zunehmender Tiefenlage des Aquifers durch hohe Natrium- und Chloridgehalte auszeichnet. Zur Abschätzung der Gesamtmineralisation (TDS) der Tiefenwässer im Hauptrogenstein-Aquifer des südlichen Oberrheingrabens konnte ein Algorithmus (Gl. 1) entwickelt werden, ebenso für die Hauptinhaltsstoffe der Wässer (Abb. 4). Damit ist es möglich, in Abhängigkeit von der Tiefenlage überschlägig den Gesamtlösungsinhalt abzuschätzen sowie die Größe der Hauptinhaltsstoffe.

Die hydrochemischen Eigenschaften der Wässer im Hauptrogenstein-Aquifer werden nicht nur durch die karbonatischen Gesteine vorgegeben. Die erhöhte Salinität dürfte weitgehend durch Halitlösung möglicherweise aus dem Tertiär verursacht sein. Eine zusätzliche salinare Komponente fossilen Meerwassers kann nicht ausgeschlossen werden. Grundsätzlich ist mit dem Vorkommen von erhöhten CO₂-Gehalten zu rechnen.

6 Dank

Dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) recht herzlichen Dank für die Unterstützung des Projekts. Ebenfalls vielen Dank dem „Service Géologique Régional Alsace“ des „Bureau des Recherches Géologiques et Minières“ (BRGM) in Straßburg für die freundliche Unterstützung und die Freigabe der französischen Analysendaten. Recht herzlichen Dank den Kohlenwasserstofffirmen (ExxonMobil Production Deutschland GmbH, Gaz de France Suez Produktion Exploration Deutschland GmbH, RWE Dea AG, Wintershall Holding GmbH) für die Erlaubnis zur Dateneinsicht und Datennutzung sowie dem WEG (Wirtschaftsverband Erdöl- und Erdgasgewinnung e.V.) für die freundliche Unterstützung.

Literatur

CARLÉ, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. - Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 643 S., Stuttgart.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (CEC) (1979): Geothermische Synthese des Oberrheingrabens. - BRGM Alsace & Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Strasbourg Freiburg.

- COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (CEC) (1981): Geothermische Bestandsaufnahme des Oberrheingrabens. - Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg.
- FOURNIER, R.O. (1977): Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. - *Geothermics*, 5, 41 – 50, Amsterdam/NL.
- FOURNIER, R.O. & TRUESDELL, A.H. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1255 – 1277, Amsterdam/NL.
- FOURNIER, R.O. (1981): Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering.– In: Rybach, L. & Muffler, L.I.P. (eds.): *Geothermal Systems: Principles and case histories*, Wiley & Sons, p.109-143, New York.
- GEYER, O.F., GWINNER, M.P. (1991): *Geologie von Baden-Württemberg*. - 4. Auflage, Springer Verlag, 482 S., Stuttgart.
- GIGGENBACH, W.F. (1981): Geothermal mineral equilibria. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 393 – 410, Amsterdam/NL.
- HE, K. & STOBER, I. & BUCHER, K. (1999): Chemical Evolution of Thermal Waters from Limestone Aquifers of the Southern Upper Rhine Valley. - *Applied Geochemistry*, 14, 223 – 235, Exeter/UK.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C., PLUMMER, L.N. (1980): PHREEQE – a computer program for geochemical calculations. - U.S. Geological Survey, *Water Resources Investigations* 80 - 96, 210 S., Boulder/USA.
- SCHLOZ, W. & STOBER, I. (2006): Mineral-, Heil- und Thermalwässer, Solen und Säuerlinge in Baden-Württemberg. - LGRB-Fachbericht 1 (überarbeitete Fassung), 20 S., Freiburg i. Br..
- STOBER, I. (1995): *DIE Wasserführung des kristallinen Grundgebirges*.- Enke Verlag, 191 S., Stuttgart.
- STOBER, I. & BUCHER, K. (2000): Herkunft der Salinität in Tiefenwässern des Grundgebirges – unter besonderer Berücksichtigung der Kristallinwässer des Schwarzwaldes. - *Grundwasser*, 3, 125 – 140, Berlin Heidelberg.
- Stober, I. (1986): Strömungsverhalten in Festgesteinsaquiferen mit Hilfe von Pump- und Injektionsversuchen. - *Geologisches Jahrbuch*, Reihe C, Heft 42, 204 S., Hannover.
- STOBER, I. & JODOCY, M. (2009): Eigenschaften geothermischer Nutzhorizonte im baden-württembergischen und französischen Teil des Oberrheingrabens. – *Grundwasser*, 14, 127-137, Berlin Heidelberg.

STOBER, I. & JODOCY, M. (2011): Hydrochemie der Tiefenwässer im Oberrheingraben - eine Basisinformation für geothermische Nutzungssysteme. – Z. geol. Wiss., 39, 1, S. 39 - 57.

WALTHER, J.V. & H.C. HELGESON (1977): Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. - American Journal of Science, 277, 1315 – 1351, Stanford/USA.

WOLERY, T. J. (1979): Calculation of Chemical Equilibrium between Aqueous Solutions and Minerals: The EQ3/6 Software Package: UCRL-52658. - Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.