

# Vurdering af risiko for udfældning af salt ved geotermisk udnyttelse af vand fra Bunter Sandsten Formationen ved Tønder

Troels Laier

DE NATIONALE GEOLOGISKE UNDERSØGELSER  
FOR DANMARK OG GRØNLAND,  
KLIMA-, ENERGI- OG BYGNINGSMINISTERIET



**GEUS**

# Vurdering af risiko for udfældning af salt ved geotermisk udnyttelse af vand fra Bunter Sandsten Formationen ved Tønder

Troels Laier

## **Forord**

Denne rapport er udarbejdet for Tønder Fjernvarme som led i en analyse af problemet med meget salt formationsvand fra Bunter Sandsten Formationen i Tønder området. Opgaven, som bl.a. omfatter denne rapport, blev aftalt i forbindelse med et møde afholdt hos Ross Engineering den 13. december. Den endelige udformning og omfang af opgaven blev efterfølgende skitseret i tilbud fra GEUS af 7. januar 2013, som blev accepteret af Tønder Fjernvarme den 11. januar 2013.

## **Baggrund**

Tønder Fjernvarme har ønsket at undersøge hvordan problemer med udfældning af salt som følge af køling kunne løses før en geotermisk udnyttelse af det ca. 73 grader varme vand fra Bunter Sandsten Formationen finder sted. Det varme vand, som befinder sig formationen i godt 1800 m dybde, er meget salt – sandsynligvis mættet med salt, og udfældning af salt (NaCl) vil derfor ske når vandet køles, som påpeget i et notat af GEUS (GEUS, 2010).

Tønder Fjernvarme har derfor aftalt et laboratorieundersøgelserprogram med Aalborg Universitet i Esbjerg (AUE) med henblik på at finde en løsning på problemet med saltudfældning. Planen for de forestående laboratorieforsøg blev fremlagt af AUE på et møde i Esbjerg den 20. december 2012. I mødet deltog Tønder Fjernvarmes konsulenter, GEUS og AUE. Fase 1 i planen omhandlede en sammenstilling af den eksisterende viden inden laboratorieundersøgelserne blev påbegyndt. Sammenfatning af eksisterende viden skulle omfatte nedenstående punkter:

- 1) Litteraturstudie
- 2) Lignende cases (State of the art)
- 3) Beregninger (PHREEQ)
- 4) Massebalancer

GEUS har foretaget en sådan sammenfatning af viden i forbindelse med tidligere geotermiske projekter i Danmark, og tilbød derfor at løse denne del af opgaven for Tønder Fjernvarme.

Nærværende rapport omhandler ovenstående 4 punkter fra Fase 1 i AUEs plan. En detaljeret gennemgang af de tre første punkter blev foretaget i forbindelse med etablering af det geotermiske anlæg på Margretheholm i København, og er gengivet uændret i nærværende rapport. Margretheholm anlægget udnytter også vand fra Bunter Sandsten Formationen, men i modsætning til situationen i Tønder området er formationen ikke under- og overlejet af saltlag. De specifikke forhold omkring geotermisk udnyttelse af varmt saltvand fra Bunter Sandstensformationen i Tønder området er behandlet i nedenstående afsnit med udgang i data fra Tønder-5 boringen.

## **Formationsvand fra Bunter Sandsten Formationen i Tønder-5**

Kendskabet til det varme vands saltindhold stammer fra undersøgelser udført af DONG A/S vedrørende mulighederne for etablering af et underjordisk naturgaslager i Bunter Sandsten Formationen over saltstrukturen ved Tønder. Vandprøver indsamlet i forbindelse med en airlift test af det nedre sandstenslag i Bunter Sandstensformationen i august 1983 indeholdt et mindre bundfald af salt og de kemiske analyser viste, at vandet var mættet eller næsten mættet med salt, se tabel 1.

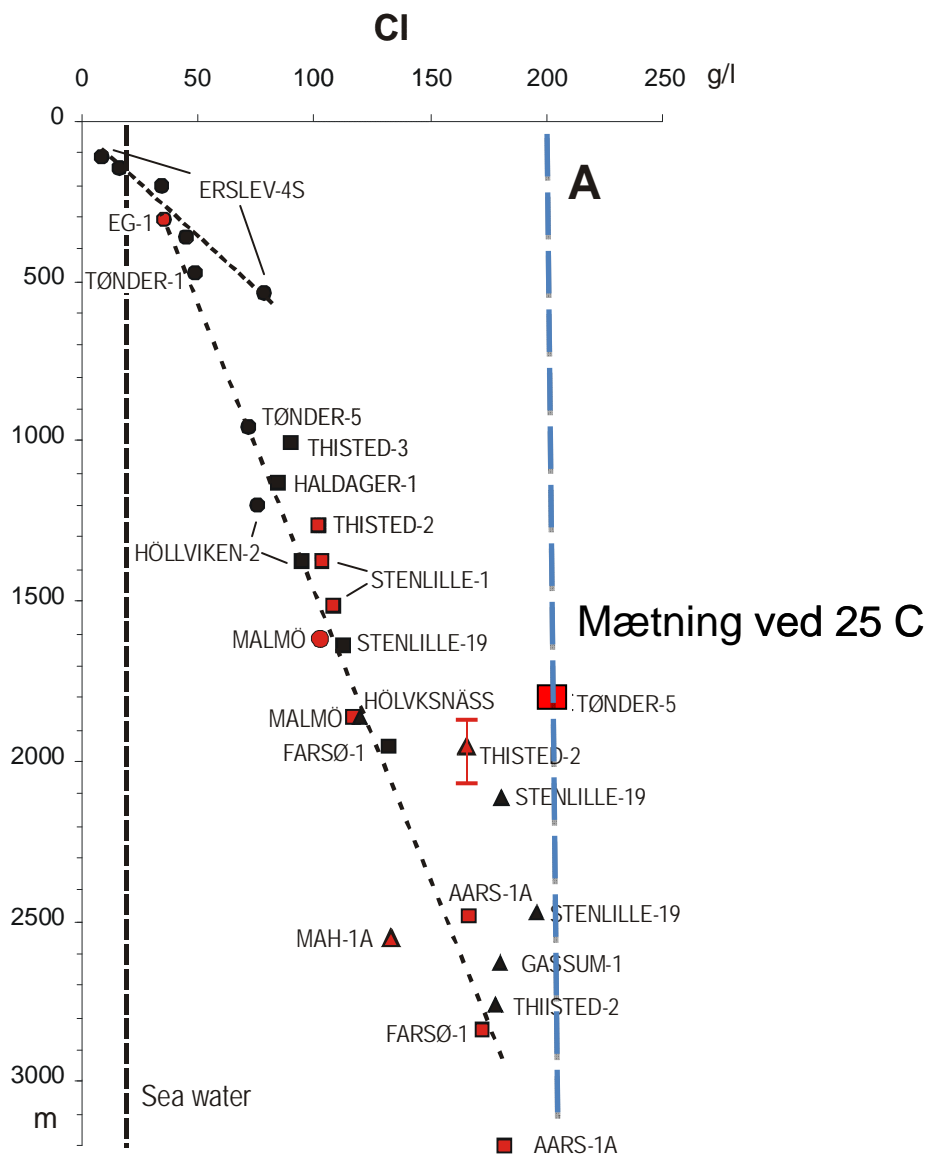
Tabel 1 Kemisk analyse af formationsvand fra Bunter Sandsten Formationen, Tønder-5

Na	Ca	Mg	K	Sr	Cl	SO4	HCO3	Densitet g/cm <sup>3</sup> (25 C)
120	7,5	1,2	1,5	0,38	201	0,48	0,036	1,205

Koncentrationerne er angivet i gram per liter

Tabel 1 sammenfatter analyserne af de vandprøver fra airlift testen, der ikke var kontamineret med completion fluid eller boremudder filtrat. Mængden af udfældet salt i vandprøverne svarende til ca. 5 g salt (NaCl) per liter, er indregnet i analysen i Tabel 1, så den repræsenterer formationsvand før køling.

Tønder-5 vandets saltholdighed er højere sammenlignet med det formationsvand man udnytter eller har forsøgt udnyttet til geotermisk formål andre steder, Aars, Farsø, Thisted og Margretheholm (MAH) se figur 1.



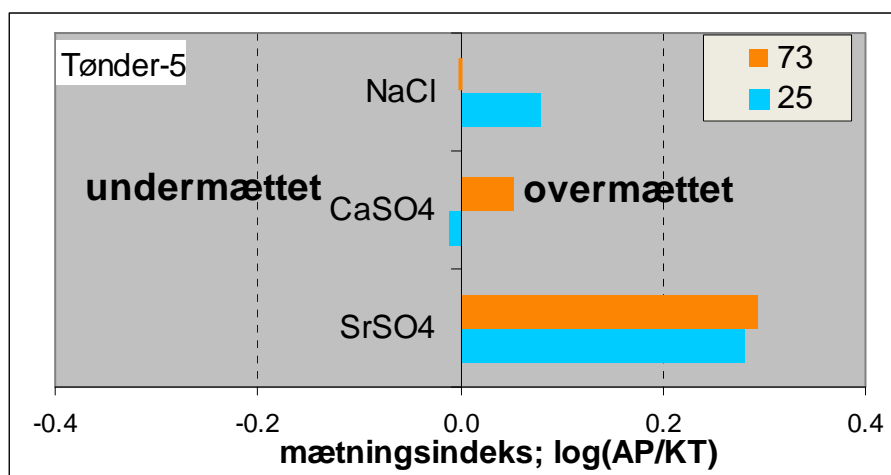
Figur 1. Saltholdighed (Cl) af formationsvand med stigende dybde

At formationsvandet er væsentlig mere salt i Tønder-5 sammenlignet med andre boringer/lokaliteter skyldes, at der findes massive lag af salt både under (Zechstein Salt) og over sandlaget (Röt Salt). For de fleste andre lokaliteter i Danmark findes der kun et saltlag nedenunder Bunter Sandsten Formationen (Zechstein Salt).

## Beregning af mætningsgrad

Beregningerne af mætningsgrad for forskellige salte er gennemført med software programmet PHRQPITZ, der senere er indføjet i det mere omfattende PHREEQ program. Begge programmer er udviklet af den amerikanske geologiske undersøgelse (USGS). PHRQPITZ med modifikationer blev også brugt til beregning af mætningsgrad af salte, der formodedes at kunne fælde ud ved udnyttelse af formationsvand ved andre geotermiske anlæg. Disse beregninger er vist i vedlagte Margretheholm rapport sammen med en gennemgang af de forskellige regneprogrammer, der er udviklet til beregninger af meget salt formationsvand. Margretheholm rapporten giver også et resumé af relevante laboratorieforsøg angående saltens opløselighed og viser, hvor godt eller dårligt de forskellige regneprogrammer matcher disse data.

Mætningsgraden for NaCl, CaSO<sub>4</sub> og SrSO<sub>4</sub> beregnet for Tønder-5 formationsvand (tabel 1) ved henholdsvis 73 og 25 °C er vist i figur 2. Alle andre salte viste undermætning ved begge temperaturer og er derfor ikke medtaget i figur 2.



Figur 2. Mætningsindeks beregnet for Tønder-5 formationsvand ved 73 og 25 °C.

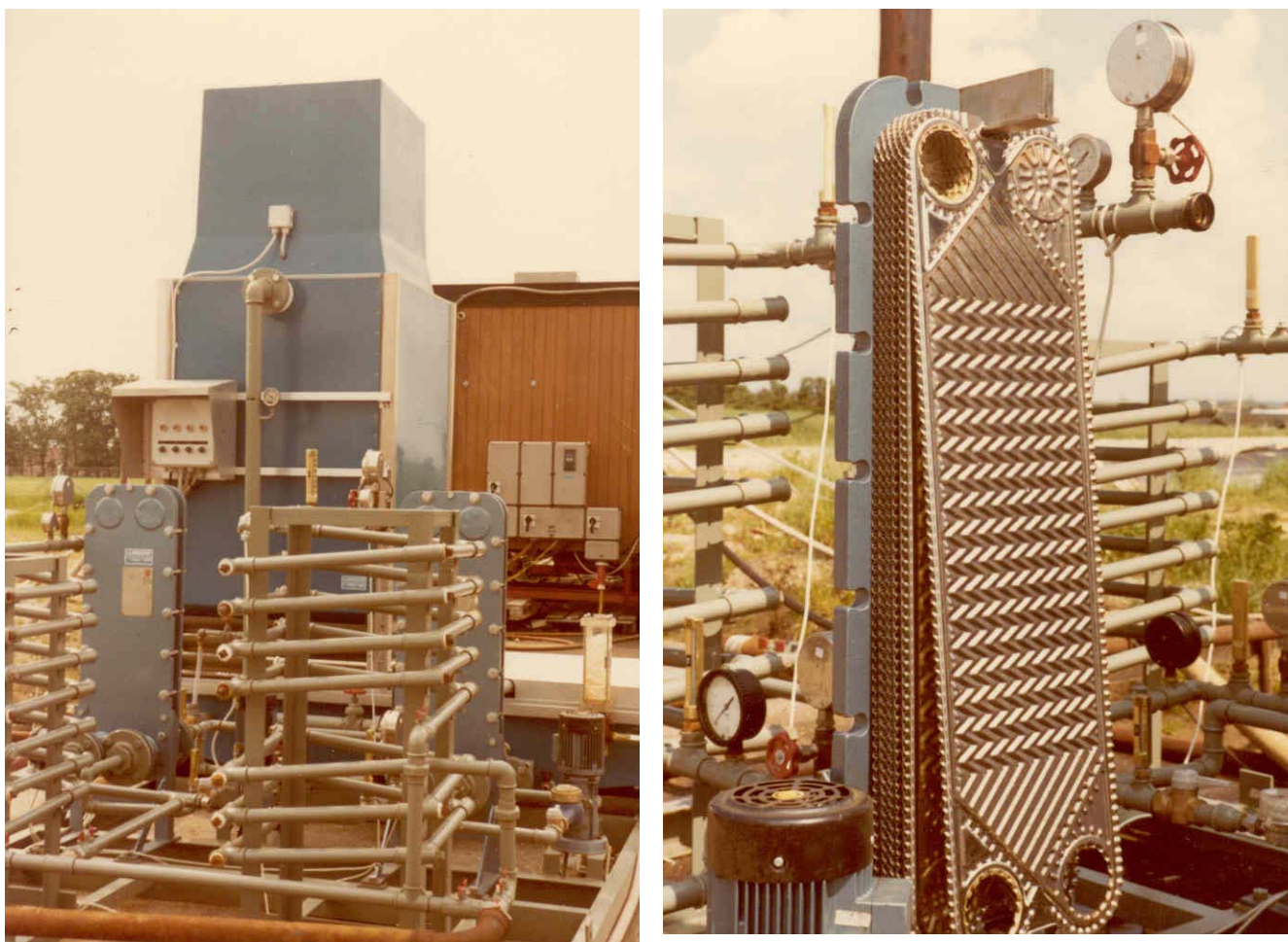
Overmætning mht. CaSO<sub>4</sub> og SrSO<sub>4</sub> er næppe reel, men skyldes sandsynligvis analyseusikkerhed på SO<sub>4</sub> og Sr bestemmelserne. De to saltens opløselighed stiger lidt (CaSO<sub>4</sub>) eller ganske lidt

( $\text{SrSO}_4$ ) med faldende temperatur, så det vurderes at der ikke er en reel risiko for udfældning af disse to salte.

Natriumklorids ( $\text{NaCl}$ ) opløselighed falder med faldende temperatur, og beregninger viser, at der er risiko for udfældning af godt 10 g  $\text{NaCl}$  per liter vand, ved køling fra 73 til 25 °C.

### Udfældningstests i geotermisk pilotanlæg

Beregninger af mætningsgrad i forbindelse med andre geotermiske projekter i Danmark, viste ingen sikre tegn på overmætning, men udfældning kunne ikke udelukkes pga. usikkerheder i såvel beregningerne, som i de kemidata, der indgik i beregningerne. Derfor blev der gennemført tests for eventuel mindre udfældningsrisiko samt for korrosion af diverse stallegeringer i forbindelse med 2 ugers pumpetests af de geotermiske reservoirer. Flowhastigheden var omkring 10 kubikmeter per time og vandet køledes til ca. 20 grader. Forsøgene, der er illustreret på nedenstående fotos, er nærmere omtalt i Margretheholm rapporten.



Figur 3. Pilotanlæg med varmevekslere, køletårn og korrosion-tests, se figur 4.



Figur 4. Korrosion-test kuponer af forskellige stållegeringer.

### Referencer

GEUS 2010. Vurdering af mulig saltudfældning ved geotermisk produktion i Tønder. GEUS Notat 08-EN-10-25, 10 pp.



# Vurdering af udfældningsrisici ved geotermisk produktion fra Margretheholmboringen

**MAH-1A**

Beregning af mætningsindeks for mineraler i  
saltvand fra Danmarks dybere undergrund

## Resumé

Analyse af bottom hole samples udtaget kort tid efter air-lift testen af Margretheholmboringen (MAH-1A) viste, at formationsvandet fra det testede interval (2489-2662 m b. KB) er meget saltholdigt, TDS= 215.000 mg/l. De opløste salte består hovedsagelig af natriumklorid, calciumklorid og magnesiumklorid i forholdet 2:1:0,2. Vandet indeholdt også lidt opløst gas, 14 volumenprocent ved 1 bar, bestående af nitrogen (88%), carbondioxid (7%), methan (3%) og helium (2%). Vandprøverne udtaget med bottom hole sampler anses for at være repræsentative for formationsvandet på grundlag af sammenligninger med en række prøver udtaget under air-lift testen. Analyseresultaterne er derfor anvendt til en bedømmelse af de mulige udfældningsrisici, der måtte være forbundet med udnyttelse af vandet til geotermisk varmeproduktion.

Mætningsindeks  $\log(AP/K_T)$ , dvs. forholdet mellem ionprodukt og opløslighedsprodukt, er beregnet for karbonat- og sulfatminerale ved hjælp af forskellige computerprogrammer for at bestemme hvilke salte, der kunne risikere at udfælde som følge af tryk- og temperaturfald ved geotermisk udnyttelse af vandet. De benyttede programmer, SOLMINEQ88, MULTISCALE og PHRQPITZ, viste relativ god overenstemmelse mellem de beregnede mætningsindeks, når Pitzer optionen blev anvendt i førstnævnte program. Resultaterne af beregningerne viste, at formationsvandet er overmættet med hensyn til karbonaterne dolomit og calcit, og mættet eller næsten mættet med hensyn til sulfatminerale anhydrit, celestit og baryt. Overmætning med hensyn til calcit og dolomit er ikke reel, men skyldes, at den til beregningerne anvendte pH værdi er for høj, fordi den er bestemt efter afgasning af carbondioxid fra vandet. De nævnte mineralers opløselighed, med undtagelse af baryts, stiger med faldende temperatur og de pågældende salte vil derfor ikke fælde ud ved køling af formationsvandet i et geotermisk anlæg. Overmætning med hensyn til bariumsulfat vil sikkert opstå, men saltet vil sandsynligvis ikke udfældes pga. af træg reaktionskinetik, som laboratorieundersøgelser har vist. Bariumsulfat er heller ikke påvist i de geotermiske pilotanlæg, der blev drevet under tests med lignende typer formationsvand i begyndelsen af 1980'erne.

Trykfaldet i reservoiret omkring boringen som følge af sænkning af vandspejlet under produktion, kan muligvis forårsage udfældning af salte, fordi opløseligheden falder ganske svagt med faldende tryk. Der vil kun være tale om meget beskedne mængder, men fordi udfældningen, hvis den finder sted, sker på et kritisk sted kan det få alvorlige konsekvenser for indvindingen. Revurdering af årsagerne til det markante fald i transmissivitet (75 til 21 Darcy m) i Skagerrak formationen under testen i Thisted-2 boringen, viser at begyndende udfældning af calciumsulfat kan have været grunden. Beregningerne af mætningsindeks, der skal tages med et vist forbehold pga. usikkerhederne på analysedata og ved beregningerne selv, tyder på at der er mindre risiko for udfældning med hensyn til calciumsulfat, men større risiko for strontiumsulfat i Margretheholmboringen sammenlignet med Thisted-2 boringen. Rapporten anbefaler derfor, at trykforholdene under kommende tests af MAH-1A nøje følges med henblik på at fastslå om der sker et fald i transmissiviteten pga. af begyndende udfældning.

## Indholdsfortegnelse

Resumé .....	0
Baggrund og formål .....	2
Saltvandet i Danmarks dybere undergrund .....	4
Hvilke salte kan give udfældningsproblemer? .....	8
Udfældningsproblemer ved tidligere geotermiske anlæg.....	13
Computer simulering af udfældningsproblemer.....	14
<u>Ion-par modeller for moderat saltholdighed, Debye-Hückel ligningen</u> .....	15
<u>Sammenligning af beregninger med forskellige ion-par modeller</u> .....	16
<u>Ion-vekselvirknings modeller for høj saltholdighed, Pitzer ligningerne.</u> .....	17
<u>Modificering af computerprogrammer</u> .....	17
<u>Nøjagtighed af computerberegninger</u> .....	19
Beregning af opløselighed af salte i geothermalvand.....	21
<u>Margrethholm MAH-1A</u> .....	22
<u>Thisted-2, Skagerrak Fm.</u> .....	24
<u>Thisted-2, Gassum Fm.</u> .....	25
<u>Klaipeda</u> .....	26
<u>Sænkning af trykket mindsker opløseligheden af salte</u> .....	27
Langsom kinetik mindsker risikoen for udfældning i tilfælde af overmætning .....	30
Vurdering af udfældningsrisici ved Margrethholm geotermiske anlæg.....	32
Anbefalinger.....	32
Referencer .....	33
Bilag 1. Opløselighed af salte, datagrundlag og termodynamiske beregninger .....	36
Bilag 2. Kemisk sammensætning af saltvand fra MAH-1A boringen .....	45
Bilag 3. Simulering af anhydrit opløsning og genudfældning, Neustadt-Glewe.....	46

## Baggrund og formål

Dansk Olie og Naturgas A/S (DONG) har anmodet Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse (GEUS) om at foretage en bedømmelse af de mulige udfældningsrisici (scalingproblemer), der kunne opstå i forbindelse med indvinding af geotermisk energi fra det planlagte anlæg ved Amagerværket. Risikoen for udfældning af salte, der kan blokere forskellige dele af det geotermiske anlæg skyldes, at vandet i Danmarks dybere undergrund er meget salt og tæt på mætning for flere saltes vedkommende. Ændringer i tryk og temperatur under oppumpning, køling og reinjektion kan derfor medføre, at vandet bliver overmættet med hensyn til nogle salte, der derfor fælder ud. Da geotermisk produktion forudsætter oppumpning af store mængder vand af størrelsesordenen 2-300 kubikmeter per time vil udfældning af blot 1 milligram salt per liter vand være et alvorligt problem, hvis udfældningen sker et kritisk sted.

GEUS blev også bedt om at rådgive med hensyn til analyseprogram og forskellige typer prøvetagning for det oppumpede saltvand, samt vurdere BWG laboratoriets dokumentation med hensyn til analysemetoder. Sidstnævnte blev af DONG udpeget til at udføre analyser af forseglede prøver udtaget med Bottom Hole Sampler efter air-lift testen. De forseglede prøver skulle analyseres med hensyn til både opløste ioner og opløste gasser i vandet. Endvidere ønskede DONG en "bubble point" bestemmelse for vandet, dvs. bestemmelse af det tryk, hvor den opløste gas begynder at frigøres fra væsken og danner gasfase.

Rådgivning med hensyn til analyseprogram og prøvetagning er sket løbende i planlægningsfasen og ved brev af 12. juni i år. BWGs beskrivelse af analysemetoder er vurderet og fundet tilfredsstillende, dog manglede dokumentation for "bubble point" bestemmelsen. BWG har senere fremsendt dokumentation i form af et konferencebidrag, der beskriver metoden anvendt på geotermalvand i det nordtyske bassin (Seibt *et al.*, 2000). BWG bestemmer "bubble point" ved beregninger på grundlag af gasindholdet og gassammensætningen, og ikke direkte ved PVT målinger, som det blev gjort ved de tidligere geotermiske borer i Danmark. Gasindholdet og gassammensætningen i de omtalte typer af geotermalvand i Tyskland var ikke meget forskellig fra, hvad man har fundet i forbindelse med tidligere geotermiske efterforskningsboringer i Danmark, og hvad man kunne forvente at finde i Margretheholmboringen. BWGs metode til "bubble point" bestemmelse blev derfor fundet tilfredsstillende.

Af hensyn til de mulige udfældningsrisici for forskellige salte ønskede DONG at få så præcise oplysninger som muligt om disse saltes opløselighedsforhold ved forskellige tryk og temperaturer. Et givet salts opløselighed i vand er imidlertid påvirket af de andre salte i vandet og opløseligheden i rent vand, som er bestemt for de fleste saltes vedkommende ved 1 atmosfæres tryk og stuetemperatur kan derfor ikke bruges. Der er imidlertid kun foretaget et begrænset antal laboratorieforsøg med forskellige typer saltvand ved forskellige tryk og temperaturer, og det er derfor nødvendigt at interpolere/ekstrapolere på basis af disse relativt få eksperimentelle data.

Forskellige computerprogrammer er udviklet til formålet, men da programmerne er baseret på forskellige databaser for ligevægtskonstanter og opløselighedsprodukter og benytter forskellige modeller for saltes gensidige påvirkning fås lidt forskellige resultater, afhængig af hvilket program man benytter. I kritiske tilfælde kan selv små forskelle i den beregnede opløselighed af et givet salt være af stor betydning for en realistisk bedømmelse af udfældningsrisici ved et bestemt geotermisk anlæg. Det var f.eks. tilfældet ved det geotermiske anlæg i Klaipeda (Litauen), hvor der blev konstateret udfældninger af gips i anlægget. Her viste beregninger med ét computerprogram overmætning mht. gips mens et andet program viste undermætning. Begge programmer er kommercielt tilgængelige og har relativ stor udbredelse. DONG ønskede derfor en vurdering af forskellige computerprogrammernes egnethed med hensyn til beregning af forskellige saltes opløselighed i meget saltholdige vandtyper.

GEUS har foretaget analyser af boremudder-filtrat, ”clean-up fluid” og saltvand udtaget jævnlige under air-lift testen af boringen, for at dokumentere at de bottom hole samples, der blev udtaget repræsenterede ikke-forurenede formationsvand. Resultaterne af analyserne, Appendiks 2, tidligere fremsendt til DONG, viser at der blev produceret rent formationsvand før udtagning af bottom hole samples.

Nærværende rapport beskriver hvilke salte, der udgør den største risiko for udfældning ved udnyttelse af saltvand fra Danmarks dybere undergrund til geotermisk formål, samt resultaterne af undersøgelserne udført ved tidligere geotermiske efterforskningsboringer i Danmark. Derefter beskrives forskellige computer-programmer til simulering af udfældningsproblemer, og beregninger af forskellige sulfatsaltes opløselighed i relevante typer af geotermalvand er udført med de programmer som skønnedes bedst egnede. Overmætning med hensyn til et bestemt salt medfører ikke altid udfældning af det pågældende salt, som de omtalte laboratorieforsøg med bariumsulfat viser. ”Langsom” kinetik mindsker derfor risikoen for udfældning og dermed blokeringer i det geotermiske anlæg. På grundlag af de beregnede mætnings-indeks for forskellige salte sammenholdt med de tidligere undersøgelser ved danske geotermiske efterforskningsboringer giver rapporten en vurdering af udfældningsrisici for det planlagte geotermiske anlæg ved Amagerværket, samt anbefalinger til overvågning af anlægget i testfasen.

I Appendix 3 gives et resumé af nye undersøgelser vedr. simulering af opløsning og genudfældning af anhydrit i et 2300 m dybt reservoir fra Øvre Trias, udført i relation til det geotermiske anlæg i Neustadt-Glewe.

## Saltvandet i Danmarks dybere undergrund

Repræsentative prøver af formationsvand fra prøvepumpninger af dybe boringer i Danmark er kun udtaget fra 4 boringer, og resultaterne af de kemiske analyser af disse prøver, er vist sammen med resultaterne for MAH-1A boringen ved Amagerværket i tabel 1.

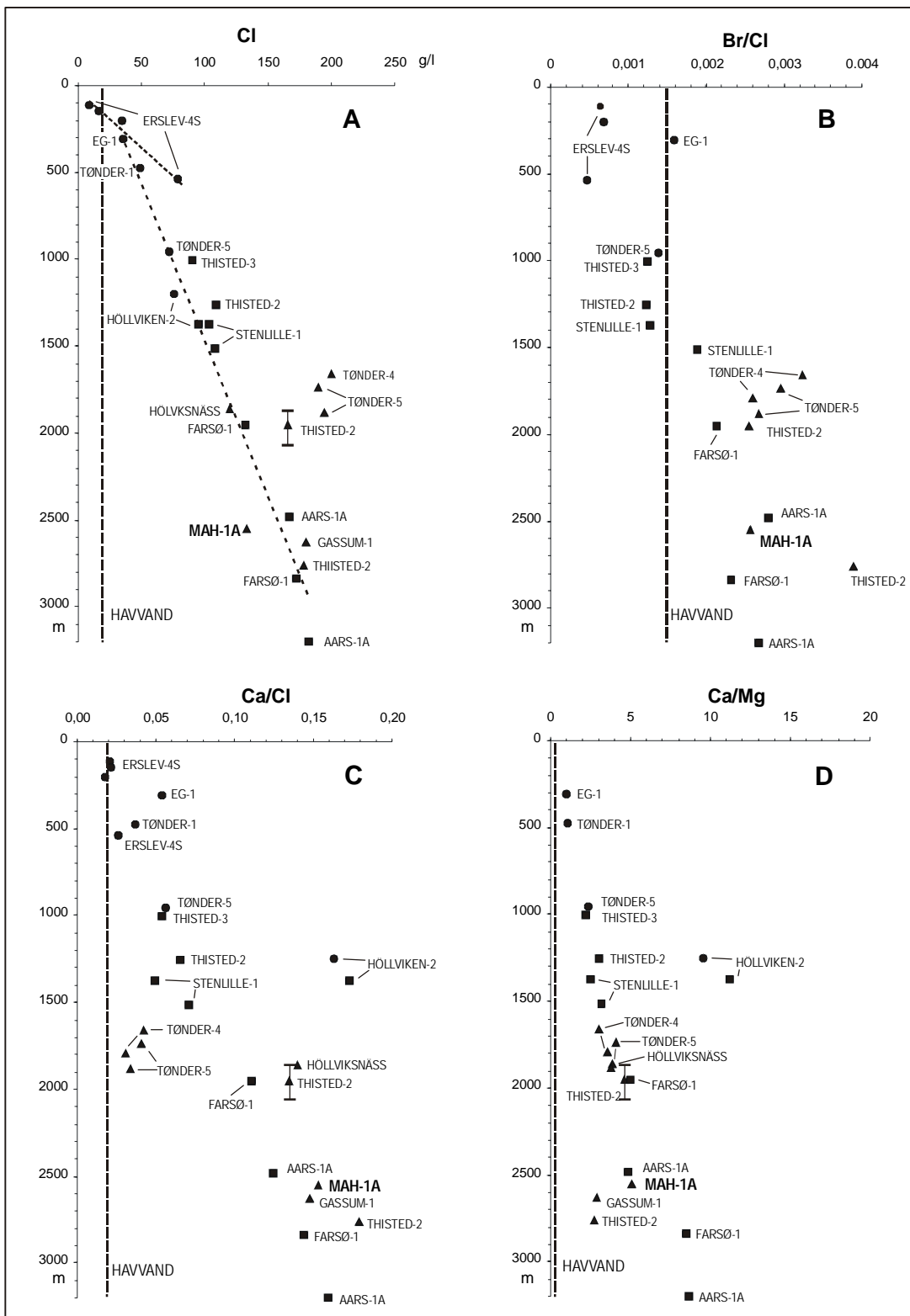
Tabel 1. Kemisk sammensætning af saltvand fra Danmarks dybere undergrund

Boring	Formation	Dybde m	g/l											mg/l					Densitet g/cm <sup>3</sup> 25 °C	
			pH	HCO <sub>3</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	Br	Na	Ca	Mg	K	Sr	Fe	NH <sub>4</sub>	Ba	Zn	SiO <sub>2</sub>	I		
MAH-1A	Bunter -	2575	6,6	0,033	136	0,250	0,87	54	24	2,91	0,69	i.a.	i.a.							1,150
(BHS#2)	Sand ST	2575	6,1	0,060	132	0,282	0,79	53	23	2,76	0,65	0,86	i.a.	21	3,8	5,7				1,145
Aars-1A	Haldager	2485	5,2	0,060	167	0,050	1,08	74	24	2,95	0,75	0,70	0,27	105	50	6	48	14		1,178
Farsø 1	Gassum	2840	5,9	0,128	172	0,010	0,92	73	28	2,00	1,60	0,92	0,50	105	20	37	32	15		1,185
Stenlille-1	Fjerritslev	1370	6,4	0,061	103	0,015	0,31	58	5,7	1,40	0,29	0,60		60	50	0,8	6	12		(1,095)
Stenlille-1	Gassum	1510	6,2	0,077	108	0,015	0,47	58	8,6	1,64	0,37	0,64		59	60	0,6	16	13		(1,110)
Thisted-2	Skagerrak	1950	6,6	0,030	166	0,290	0,98	70	24	3,34	1,88	0,62		1,5	5	16	9	6		1,180
Thisted-2	Gassum	1257	6,4	0,043	102	0,010	0,29	55	7,5	1,50	0,25	0,38		52		1	26			1,110

Øverste række refererer til prøver udtaget ved air-lift test af Margrethelimboringen. i.a. = ikke analyseret

Prøvepumpninger af dybe boringer er relativt dyre og foretages normalt kun, hvis det pågældende lag, efter de foreløbige undersøgelser, skønnes egnet til formålet, det være sig udnyttelse af geotermisk energi (Aars-1A; Farsø-1; Thisted-2) eller lagring af naturgas (Stenlille-1). De foreløbige undersøgelser kan være studier af kerner og/eller air-lift tests, der er gennemført for en række dybe boringer inklusive de i tabel 1 viste. Efter start af efterforskningen af geotermisk energi i Danmark (1979) har man benyttet disse forundersøgelser til at skaffe sig viden om saltvandet på flere lokaliteter i landet og i flere dybder. Vandprøver fra air-lift tests og fra centrifuge-ekstraktion af kernestykker giver ikke så pålidelige informationer angående vandkemi (særlig ikke for stoffer i lave koncentrationer) i de pågældende geologiske lag, som hvis prøverne var udtaget ved prøvepumpning. Usikkerheden med hensyn til makroioner er dog ikke større end at resultaterne godt kan anvendes til at give et nogenlunde sikkert landsdækkende overblik over variationerne i formationsvandets kemi, se figur 1.

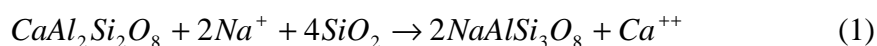
Formationsvandets saltholdighed stiger næsten lineært med dybden til nær mætning i 3000 m dybde (figur 1A), undtagen hvor lagene ligger tæt på saltaflejringer, som f.eks. i Erslev-4S og i Tønder-4 & -5. Den jævnt stigende saltholdighed skyldes sandsynligvis diffusion af salt fra de udbredte Zechstein saltaflejringer, men de relativt høje bromid:klorid forhold i formationsvandet i de dybere lag (figur 1B) tyder imidlertid ikke primært på genopløsning af stensaltet, der er kendetegnet ved markant lavere bromid:klorid forhold, end havvandet hvorfra det udfældedes. Der er snarere tale om bidrag fra en resterende residual brine efter saltudfældningerne. Det lave bromid:klorid forhold i Erslev-4S boringen viser tydeligt et bidrag fra genopløsning af stensaltet i horsten under boringen. Toppen af Erslev salthorsten, der befinder sig ca. 500 m under terræn,



Figur 1. Ændringer i vandkemi med dybden i det danske subbassin. Trekkanter = Trias, firkanter = Jura og cirkler = Kridt-Tertiær. Ion-forholdene er angivet i mol enheder. MAH-1A = Margretheholmboringen.

består hovedsagelig af tungtopløselige bestanddele mest anhydrit, fordi de letopløselige salte, først og fremmest halit, er fjernet af perkolerende grundvand. Deuterium analyser af formationsvandet viser et markant større bidrag af meteorisk vand i Erslev-4S boringen sammenlignet med vand fra de øvrige dybe boringer (Laier, 1989).

Det relative calciumindhold i formationsvandet stiger generelt med dybden (figur 1C), sandsynligvis pga. diagenese, albitisering af plagioklas, hvor anorthit omdannes til albit, (lign. 1).



Omdannelsesgraden afhænger af temperatur og tid, derfor stiger det relative calciumindhold med dybden dvs. med stigende temperatur og med alderen af de pågældende lag, som det ses af figur 1C.

Calcium:magnesium forholdet stiger generelt med dybden (figur 1D), primært pga. den omtalte diagenese af anorthit, men også fordi den relative magnesium koncentration i formationsvandet mindskes i forhold til havvand, sandsynligvis pga. dolomitisering af calcit. I Thisted-2 ses kun en mindre forøgelse af Ca:Mg forholdet fra 1260 m til 1950 m, og fra 1950 m til 2760 m ses et svag fald. Forklaringen kan være et relativt højere indhold af en magnesium-rig residual-brine i det dybeste niveau, indikeret ved det markant højere bromid:klorid forhold, sammenlignet med de højere liggende niveauer.

Et andet generelt træk ved forholdet mellem formationsvand og havvand, er det markant lavere sulfatindhold i førstnævnte (tabel 1), der højst udgør en tiendedel af sulfatindholdet (2,8 g/l) i havvand. Det lave sulfatindhold i formationsvandet skyldes primært den mikrobielle reduktion af sulfat ved tilstedeværelse af organisk stof, en proces der finder sted blot få cm under havbunden, når ilten er brugt op. De laveste sulfatindhold i formationsvand (50 mg/l eller derunder) findes i de aflejringer, der har et vist indhold af organisk materiale, mens noget højere sulfatindhold findes i organisk fattige aflejringer, som kalk og de røde og brune terrigene Trias aflejringer.

Sammensætningen af opløste gasser i formationsvandet påvirkes også af det organiske indhold i lagene, idet methan primært findes i de organiskholdige, men ikke, eller næsten ikke, i de organisk fattige lag. Sidstnævnte, repræsenteret ved Trias aflejringerne, er vist i de øverste to rækker af tabel 2. Isotopanalyse af methanen fra Gassum formationen (1257m) i Thisted-2 boringen, viste et relativt lavt indhold af kulstof-13 isotopen,  $\delta^{13}C = -65\%$ , og dermed at gassen sandsynligvis er dannet lokalt, enten mikrobielt eller termisk ved moderate temperaturer. Der er derfor næppe tale om migration af naturgas fra termisk modne kildebjergarter.



Tabel 2 Opløste gasser i formationsvand

Boring	Formation	Dybde m	Gas:Væske	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
MAH-1A	Bunter SSt	2575	0,15	88	2	7
Thisted-2	Skagerrak	1950	0,1	96	1,4	1,2
Thisted-2	Gassum	1257	0,1	38	58	2,1
Farsø-1	Gassum	2840	0,2	17	52	25
Aars-1A	Gassum	3200	0,5	28	51	21
Aars-1A	Haldager	2485	0,2	37	47	12
Stenlille-1	Gassum	1510	0,1	62	33	1,5
Stenlille-1	Fjerritslev	1370	0,1	39	54	4,4

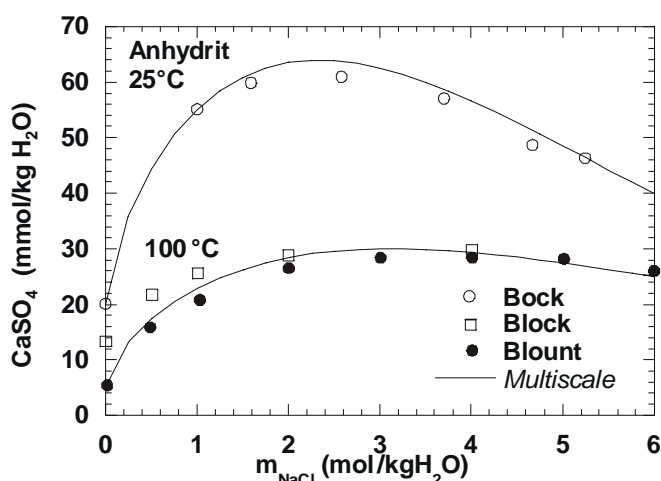
Årsagen til det markant højere CO<sub>2</sub> indhold i formationsvandet fra Aars og Farsø borerne er sandsynligvis begyndende termisk omdannelse af det organiske indhold i lagene pga. de noget højere temperaturer 75 – 100 °C i disse lag, sammenlignet med de organisk holdige lag i de øvrige borerne.

Margrethelmboringen nåede grundfjeldet uden at være stødt på Zechstein saltforekomster, alligevel er saltholdigheden og den kemiske sammensætning af formationsvandet i Bunter sandstens formationen ikke meget forskellig fra formationsvandet i de øvrige borerne i Det danske Subbassin, der rummer mægtige saltforekomster. Formationsvandet fra de svenske borerne, Höllviken-2 og Hölviksnäss, viser også stigende saltholdighed med dybden, selvom der angiveligt heller ikke der findes saltaflejringer. Det relativt høje Br:Cl forhold i formationsvandet fra Margrethelmboringen kunne tolkes som påvirkning fra en residualbrine efter de massive saltudfældninger i Zechstein. Det er dog ikke muligt at afgøre om indflydelsen fra residualen fra Zechstein er foregået ved migration af brines eller om der er tale om udveksling via diffusion.

## Hvilke salte kan give udfældningsproblemer?

Næsten alle høj-enthalpi geotermiske anlæg har problemer med udfældning af forskellige former for kisel  $\text{SiO}_2$  som følge af den kraftige køling af vandet. I lav-enthalpi anlæg ( $<100\text{ }^\circ\text{C}$ ) optræder kisel-udfældninger ikke fordi vandet er undermættet mht. til kisel. I formationen er vandet mættet mht. til kvarts, der er væsentlig mindre opløselig end kisel, men udfældningen af kvarts foregår så langsomt, at der ikke sker nogen udfældning af dette under den relativ korte opholdstid i det geotermiske anlæg. Først når opløseligheden af kisel overskrides, sker der udfældning, men det forekommer kun når vandet køles fra formationstemperaturer, der ligger væsentlig over  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

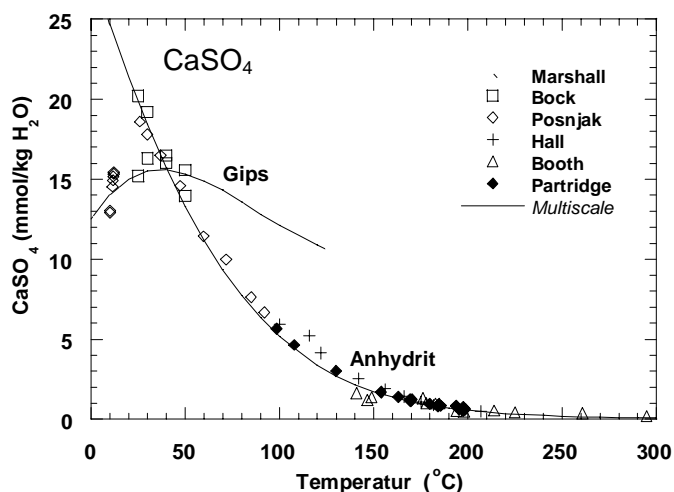
I lav-enthalpi geotermiske anlæg er det først og fremmest de relativt tungtopløselige salte af sulfat og karbonat, der kan give problemer med udfældning. Som det fremgik af det foregående kapitel stiger det relative calciumindhold med dybden, og dermed muligheden for overmætning mht. anhydrit under formationsbetingelser. Sulfatindholdet er dog meget lavt i de fleste geologiske lag pga. sulfatreduktion, som nævnt ovenfor, så anhydritudfældning sker sandsynligvis kun i de organisk fattige Trias aflejringer, hvor sulfatindholdet generelt er lidt højere end i de organisk holdige aflejringer. Om formationsvandet er mættet mht. til anhydrit kan undersøges på to måder enten ved at studere mineralogien i det pågældende lag og/eller ved at sammenligne produktet af calcium- og sulfatkoncentrationerne med opløselighedsproduktet for anhydrit ved den pågældende temperatur og saltholdighed. Det sidste er hvad de forskellige computerprogrammer benytter sig af ved beregningen af mætningsindekset. De forskere, der har udviklet computerprogrammerne har desværre sjældent foretaget direkte sammenligninger med eksperimentelle bestemmelser af saltene/mineralernes opløselighed ved forskellige temperaturer og saltholdigheder. En undtagelse er Kaasa (1998), der har sammenlignet beregninger foretaget med MULTISCALE med eksperimentelle bestemmelser af anhydrit, figur 2.



Figur 2. Opløselighed af anhydrit som funktion af saltholdighed, ved  $25\text{ }^\circ\text{C}$  og ved  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Beregninger med Multiscale er taget fra Kaasa (1998).  $1\text{ }m_{\text{NaCl}} \sim 50\text{ }000\text{ mg/l TDS}$ .

Opløseligheden stiger markant med saltholdigheden indtil vandet er halv mættet mht. natrium klorid, for derefter at falde igen. Dette fænomen iagttages generelt for alle salte, og skyldes at aktiviteterne af calcium og sulfat, dvs. de "effektive" koncentrationer, nedsættes ved tilstedeværelse af ioner fra et andet salt i vandet. Ved meget høje koncentrationer af det andet salt sker der en udsaltnings-effekt pga. nedsættelse af vandets aktivitet. Fænomenerne er nøjere forklaret i Appendiks 1, som også beskriver hvordan man kan beregne reduktionen af ionaktiviteterne og de gensidige ion-påvirkninger i saltvand ved hjælp af Debye-Hückel og Pitzer ligningerne.

Som det fremgår af figur 2 stiger opløseligheden af anhydrit med faldende temperatur og køling af formationsvand, der oprindeligt var mættet mht. anhydrit, burde derfor ikke medføre udfældning af  $\text{CaSO}_4$  i form af anhydrit. Udfældning af  $\text{CaSO}_4$  i form af gips vil heller ikke finde sted, hvis formationstemperaturen er tilpas høj ( $>60^\circ\text{C}$ ), selvom vandet er mættet mht. anhydrit i reservoiret, som det ses af figur 3.



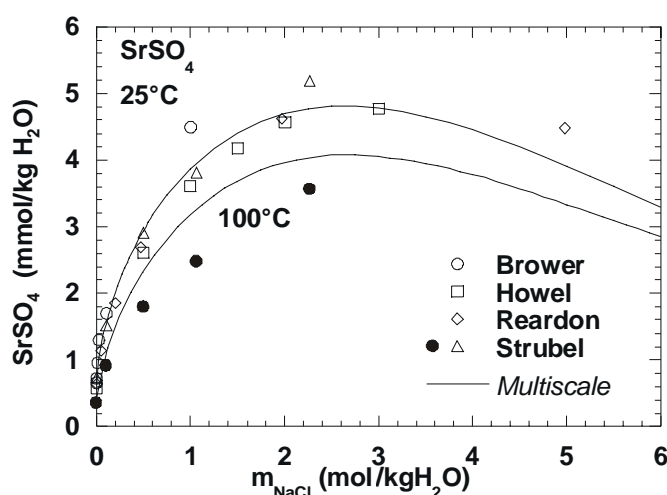
Figur 3. Opløselighed af anhydrit og gips i rent vand som funktion af temperaturen. Beregninger med Multiscale stammer fra Kaasa (1998). Skæringspunktet mellem de kurver ligger ved  $41^\circ\text{C}$  for rent vand, men rykker mod lavere temperatur med stigende saltholdighed.

Ved  $41^\circ\text{C}$  er opløseligheden den samme for anhydrit som for gips i rent vand, men med stigende saltholdighed rykker ligevægtspunktet mellem de to salte mod lavere temperatur, er f.eks.  $25^\circ\text{C}$  i en 5 molal NaCl opløsning (TDS = 250 000 mg/l). Det skyldes vandets faldende aktivitet med stigende saltholdighed, der betyder at gips, som indeholder 2 mol krystalvand for hvert mol calciumsulfat, bliver mindre stabilt i forhold til anhydrit, der er vandfrit.

Saltes opløselighed afhænger ikke kun af temperatur og saltholdighed, men også af trykket, som dog har en langt mindre indflydelse end de to førstnævnte parametre. Opløselighedsproduktet af et

salt stiger med stigende tryk, men ionaktiviteterne i opløsningen stiger også, om end i mindre grad, så resultatet bliver en lille stigning i opløseligheden af det pågældende salt. Der er kun foretaget ganske få bestemmelser af opløselighedens trykafhængighed, så det er ikke muligt at sammenholde computersimuleringer direkte med eksperimentelle data, som det var tilfældet for variationerne med temperatur og saltholdighed. Ligevægtskonstanter og aktivitetskoefficienters trykafhængighed er beregnet på grundlag af volumenændringer for relevante kemiske reaktioner ved hjælp af klassiske termodynamiske ligninger, da Pitzer-parametres trykafhængighed kun er bestemt for et meget begrænset antal systemer (Kaasa, 1998).

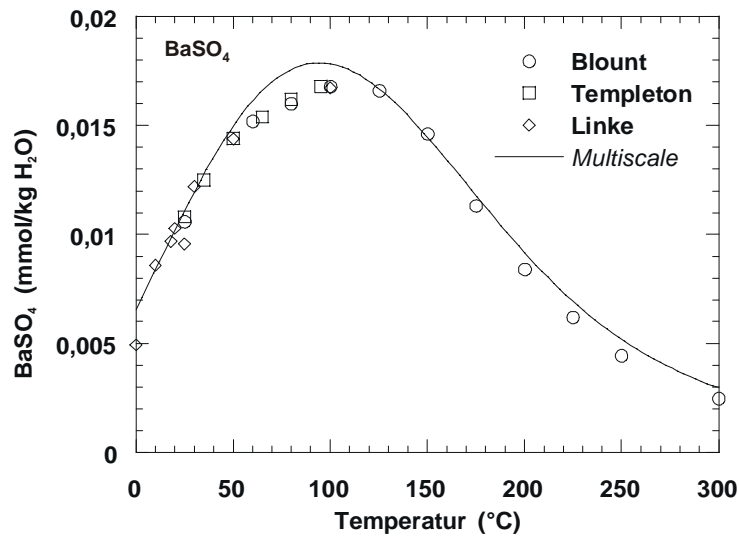
Strontiumsulfat er mindre opløseligt end anhydrit, men viser næsten samme afhængighed mht. temperatur og saltholdighed som anhydrit, omend temperaturafhængigheden er mindre markant, figur 4.



Figur 4. Opløselighed af strontiumsulfat som funktion af saltholdighed ved 25 °C og ved 100 °C. Beregninger med Multiscale stammer fra Kaasa (1998).

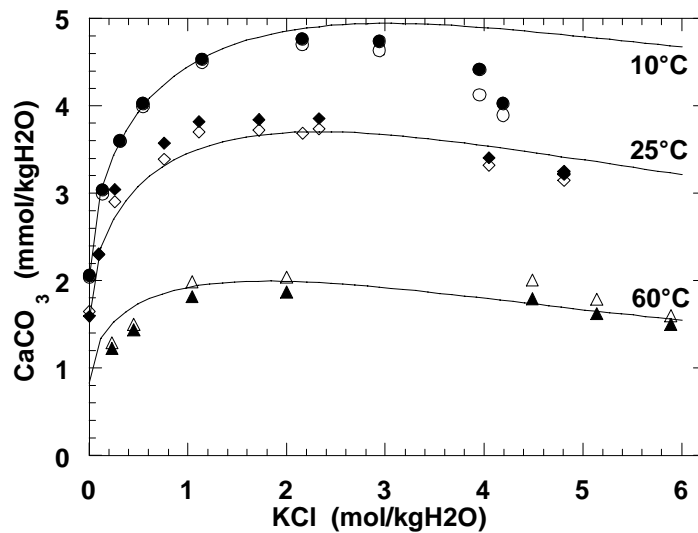
Bariumsulfats opløselighed falder derimod med faldende temperatur, og bariumsulfat vil derfor kunne udfældes ved køling, såfremt der hersker mættede forhold mht. baryt i den pågældende formation (figur 5).

Mængden af bariumsulfat, der kan udfældes vil under alle omstændigheder være meget beskedent pga. de meget små mængder af barium eller sulfat, der er tilstede i formationsvandet, se tabel 1. Når bariumsulfat af og til skaber store problemer ved olieindvinding, skyldes det primært, at man pumper havvand ned i reservoiret for at øge indvindingsgraden. Når det sulfatholdige havvand (2770 mg/l) blandes med det bariumholdige formationsvand (op til 300 mg/l) fås overmætning mht. bariumsulfat, som derfor fælder ud.



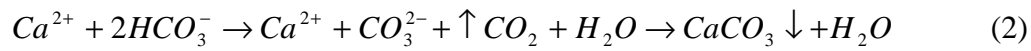
Figur 5. Opløselighed af bariumsulfat i rent vand som funktion af temperaturen. Beregninger med Multiscale stammer fra Kaasa (1998).

Opløseligheden af calcit stiger med faldende temperatur og med stigende saltholdighed (figur 6), og der burde derfor ikke ske udfældning af calcit ved køling af formationsvandet under geotermisk produktion.



Figur 6. Opløselighed af calcit som funktion af saltholdighed ved forskellige temperaturer. Eksperimentelle data baseret på calciumanalyser er vist med fuldt optrukne signaturer, data baseret på karbonatanalyser er vist med åbne signaturer (Wolf et al., 1989). Beregninger med Multiscale stammer fra Kaasa (1998).

Udfældning kan dog forekomme, hvis der som følge af trykfaldet frigøres CO<sub>2</sub> fra vandet, så ligevægten mellem karbonat, bikarbonat og carbondioxid forrykkes, jfr. lign. (2).



Ved CO<sub>2</sub> afgang stiger pH og dermed karbonatindholdet. Det har i praksis vist sig meget vanskeligt at foretage realistiske beregninger af mætningsindeks for karbonatminerale som calcit og dolomit, hvis opløselighed afhænger af pH. pH måles i reglen efter CO<sub>2</sub> afgang og viser derfor normalt for høje værdier i forhold til det oprindelige pH i formationsvandet. Hvis ikke man ved beregningerne tager højde for tabet af CO<sub>2</sub> viser disse derfor så godt som altid overmætning mht. dolomit og calcit.

## Udfældningsproblemer ved tidligere geotermiske anlæg

Vurderinger af hvilke salte, der kunne tænkes at give problemer pga. udfældning, som omtalt i foregående kapitel, blev foretaget i forbindelse med hver af de tidligere geotermiske efterforskningsboringer, Aars-1A, Farsø-1 og Thisted-2. De kemiske analyser (tabel 1) tydede ikke på, at der ville opstå alvorlige problemer som følge af udfældning ved udnyttelse af formationsvandet fra de nævnte boringer til geotermisk formål. Usikkerhederne på de kemiske analyser af formationsvandet sammenholdt med usikkerheden ved interpolation/ekstrapolation ud fra de eksperimentelt bestemte opløseligheder (hvoraf en del er vist i figur 3-6) betød at udfældning af karbonater og bariumsulfat ikke helt kunne udelukkes på forhånd. Der blev derfor opstillet et geotermisk pilotanlæg ved hver af de fire produktionstest, for at studere forholdene omkring mulig udfældning og korrosion ved køling af formationsvandet. Detaljerede studier af metal-kuponer og varmeveksler-plader afslørede imidlertid ingen tegn på udfældning i nogen af tilfældene (Laier & Riislund 1982; Laier, 1982a; 1982b; 1983;).

Faldende transmissivitet, fra 75 Darcy m til 21 Darcy m, i løbet af produktionstesten af den øvre del af Skagerrak formationen (1849 – 2114 m b R.T.) gav anledning til spekulationer angående mulig udfældning pga. trykfaldet, som følge sænkningen af vandspejlet i boringen. Der blev derfor gennemført flere undersøgelser for at opklare årsagen til den faldende transmissivitet, men nogen endelig konklusion nåede man ikke, og reservoiret måtte opgives. Detaljerede undersøgelser af det i vandet suspenderede materiale (0,1-0,3 mg/l) gav heller ingen indikationer af hvad årsagen til den faldende transmissivitet kunne være. Materialet syntes udelukkende at bestå af naturlige mineraler fra formationen samt lidt rester af boremudder. Sidstnævnte forekom især kort efter start af pumpen, hvor mængden af suspenderet materiale var noget højere. Da der ikke blev fundet spor af udfældede salte blev det konkluderet, at den faldende transmissivitet ikke skyldtes kemisk udfældning pga. trykfaldet under pumpningen (Laier, 1982c).

Måling af suspenderet materiale ved perkulations-forsøg med kerner gav formodning om at faldet i transmissivitet kunne skyldes "fines migration", der gav anledning til tilstopning af porehalsene i reservoiret, især tæt på boringen, hvor vandet bevægede sig hurtigt (Priisholm *et al.*, (1987). Laboratorieforsøgene blev gennemført med kerner fra andre boringer og andre formationer, fordi der ikke var blevet udtaget kerner fra den øvre del af Skagerrak formationen, der blev testet i 1982.

Problemerne med den faldende transmissivitet fremhæves i denne rapport, fordi de testede lag i MAH-1A boringen ved Amagerværket repræsenterer samme type aflejringsmiljø i Trias perioden som Skagerrak formationen i Thisted-2 boringen, og fordi der ikke er blevet givet nogen helt overbevisende forklaring på problemerne i Thisted-2.

## Computer simulering af udfældningsproblemer

Ingen af de tilgængelige computermodeller er udviklet primært til det formål at beregne udfældningsrisici for lav-enthalpi geotermiske anlæg, der udnytter meget saltholdigt formationsvand. Men modeller som SOLMINEQ88 (Kharaka *et al.*, 1988) og MULTISCALE (Kaasa, 1998), der er udviklet til olieindustrien med henblik på at forudsige ”scaling” problemer ved beregning af mætningsindeks for en række salte ved forskellige temperaturer og tryk, er også velegnede til geotermiske formål da ”oil field brines” og geotermalvand, geologisk og geokemisk set er ens bortset fra det markant større gasindhold i vandet i oliefelterne. Sidstnævnte gør beregningerne for olie/gas indvinding mere komplicerede end for geotermisk produktion hvad angår forholdene i produktionsboringen. Ved olieindvinding betyder det imidlertid ikke så meget, hvad der sker når formationsvandet køles efter det er nået overfladen, fordi vandet hurtigt skilles fra olien/gassen. De producerede vandmængder i forbindelse med olieindvinding er normalt også beskedne sammenlignet med mængderne produceret ved et geotermisk anlæg. De større vandmængder og den kendsgerning, at geotermalvandet efter køling skal re-injiceres stiller større krav til præcisionen af beregningerne af mætningsindeks af forskellige salte ved geotermisk produktion end tilfældet er for olieindvinding. Formålene med udviklingen af de to nævnte computerprogrammer var ikke blot udfældningsproblemer ved direkte olieindvinding, men også de problemer der måtte opstå ved med injektion af vand i reservoiret i forbindelse med enhanced oil recovery, da mange scalingproblemer skyldtes blanding af ikke kompatible vandtyper. Brugen af programmerne kunne give olieindustrien mulighed for at vurdere udfældningsproblemerne og dermed beslutte hvilken type injektion man skulle vælge ved enhanced recovery. SOLMINEQ88 er primært egnet til sidstnævnte formål, mens MULTISCALE også kan simulere forholdene omkring direkte indvinding fordi programmet er udbygget til beregninger af et flerfase system: vand-gas-olie.

For nylig har University of California lagt en program-pakke ud på internettet, med det formål at give producenter af geotermisk energi mulighed for at optimere udnyttelsen af deres anlæg (Moller *et al.*, 2000). Pakken består af 3 programmer, hvoraf det ene TEQUIL anvendes til at beregne opløselighedsforhold for en række salte ved forskellige temperaturer og tryk.

EQ3/6 (Wolery, 1979) er først og fremmest udviklet til beregninger af de geokemiske forandringer som følger af deponering af radioaktivt affald i geologiske formationer, særlig opløsnings- og udfældningsreaktioner som følge af varmepåvirkningen. Mht. beregning af opløselighedsforhold ved forskellige temperaturer byder EQ3/6 på de samme muligheder som de to førstnævnte programmer beregnet for olieindustrien, men opløselighedernes trykafhængighed kan ikke beregnes med EQ3/6.

Foruden de nævnte computerprogrammer findes der et stort antal programmer udviklet til forskellige miljøformål, og som derfor primært behandler de geokemiske forhold omkring



opløsning og udfældning af mineraler i grundvandsreservoirer. Disse programmer kan ikke foretage realistiske beregninger på meget salte vandtyper og kan derfor ikke anvendes til beregning af forholdene i geotermalvand i Danmark. Et af programmerne, PHRQPITZ (Plummer *et al.*, 1988), er udviklet til også at beregne opløselighedsforholdene i meget salte vandtyper. Det pågældende program er freeware og kan downloades fra U.S. Geological Surveys hjemmeside. Programmet giver de samme muligheder for at beregnes saltets mætningsindeks som funktion af temperaturen som MULTISCALE, men ikke deres funktion af trykket. De databaser som PHRQPITZ benytter ved beregningerne ligger uden for selve programmet, dvs. brugeren har mulighed for selv at opdatere databaserne efterhånden som nye og bedre data foreligger. Det kræver dog, at man sætter sig godt ind den teoretiske baggrund for beregningerne, som forfatterne gør opmærksom med et eksempel der viser hvor stor fejl man kan begå ved blande data fra forskellige publikationer, der tilsyneladende handler om det samme.

### Ion-par modeller for moderat saltholdighed, Debye-Hückel ligningen

De første computermødelles var af denne type, og miljømodellerne er stadig af denne type selvom disse er videreudviklet i betydelig grad. SOLMINEQ88 er også af denne type, selvom programmet har en option, der tilnærmer beregningerne Pitzer modellen.

Opløseligheden af et givet salt påvirkes ved tilstedeværelse af andre salte i opløsningen, fordi ionerne fra de andre salte skærmer ionerne fra de pågældende salt så "tiltrækningen" mellem dem mindskes. Derved mindskes ion-aktiviteterne, dvs. de "effektive" koncentrationer, for det pågældende salt, hvis opløselighed derfor stiger, se f.eks. figur 2. Nedsættelsen af den ion-aktiviteten for forskellige ioner i opløsning kan beregnes ved hjælp af Debye-Hückels ligning for aktivitetskoefficienterne ( $\gamma$ ) (lign. 3) hvis koncentrationer af alle ionerne i opløsningen er kendt.

$$\log \gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B_\gamma \sqrt{I}} \quad (3)$$

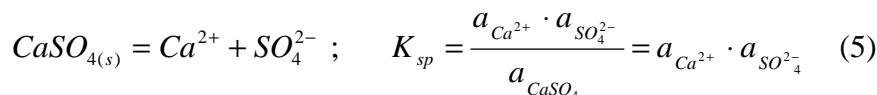
$I$  er ionstyrken, der beregnes ud de samlede ionkoncentrationer og deres ladning, og  $A_\gamma$  og  $B_\gamma$  er konstanter.  $a_i^\circ$  er ionradius for den pågældende ion. Aktivitetskoefficienter for forskellige ioner som funktion af ionstyrken i en NaCl opløsning ( $I = m_{\text{NaCl}}$ ) er vist i figur 7.

Debye-Hückel ligningen gælder kun for fortyndede opløsninger og ved noget højere koncentrationer er det også nødvendig at tage højde for ion-par dannelsen mellem forskellige ioner. Ionpar dannelsen mellem calcium og sulfat er vist lign. 4, hvor  $K_{eq}$  betegner ligevægtskonstanten for ion-par dannelsen.

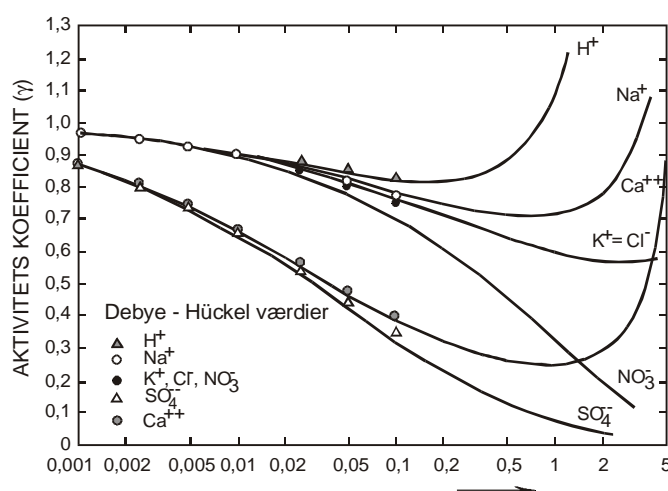


Ligevægtskonstanter for adskillige ionpar, neutrale som  $\text{CaSO}_4$  eller ladede som f.eks.  $\text{CaHCO}_3^+$  indgår i de databaser, som de forskellige modeller benytter til beregning af den kemiske sammensætning i opløsningen. I beregningerne løses ligningerne for alle ionpar samtidigt ved

iteration, herved beregnes aktiviteterne, de effektive koncentrationer, for alle ioner. Produkterne af aktiviteterne (AP) for de ioner, der indgår i et givet salt sammenlignes derefter med opløselighedsproduktet for det pågældende salt ( $K_{sp}$ ), se eksemplet i lign. (5), herved bestemmes mætningsindekset  $\log(AP/K_{sp})$ , der negativt ved undermætning og positivt, hvis opløsningen er overmættet mht. det pågældende salt.



Aktiviteten af det rene salt sættes per definition lig med 1.



Figur 7. Aktivitetskoefficienter for forskellige ioner som funktion af ionstyrken  $I$ , i en NaCl opløsning, efter Garrels & Christ (1965).  $I=1 \sim TDS = 50\ 000\ mg/l$

### Sammenligning af beregninger med forskellige ion-par modeller

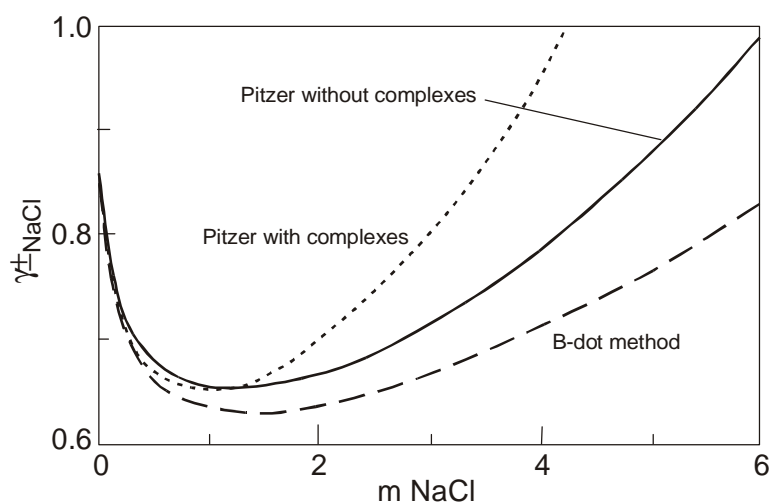
Nordstrom *et al.* (1979) har foretaget sammenligninger af beregningerne for to forskellige vandtyper ved hjælp af mere end 30 modeller. Beregningerne af ion-aktiviteter, ionpar-aktiviteter og mætningsindeks viste god overensstemmelse for flodvand og rimelig god overensstemmelse for havvand, når det drejede sig om makroioner, men ret stor spredning når det drejede sig om sporstoffer. SOLMNEQ (forløberen for SOLMINEQ88) og EQ3 var blandt de undersøgte programmer.

Det har ikke været muligt at finde nyere sammenligninger af de senere generationer af programmer i den videnskabelige litteratur. Plummer (1992) omtaler den videre udvikling af en række programmer og deres formål, men foretager ikke direkte sammenligninger af de beregnede værdier. Det samme gælder en ekspertgruppe nedsat af Nuclear Energy Agency (NEA, 1994). Heller ikke Kaasa, der har deltaget i udviklingen af MULTISCALE, et af de seneste programmer inden for

området, har fortaget direkte sammenligninger mellem egne og andres beregninger (Kaasa, *pers. comm.*)

#### Ion-vekselvirknings modeller for høj saltholdighed, Pitzer ligningerne.

I ion-vekselvirknings modellen, foreslået af Pitzer (1973; 1995), er den kollektive parameter ionstyrken og ligevægtskonstanterne for forskellige ionpar, erstattet af vekselvirkningerne mellem de individuelle ioner. Naturligvis er det ikke muligt at måle alle typer af vekselvirkninger mellem de forskellige ioner i opløsningen, men efter et større teoretisk udredningsarbejde er kombinationer af forskellige typer af vekselvirkninger blevet udtrykt i en række samleparametre, der kan tilpasses eksperimentelle data, se Appendiks 1. Pitzer modellen har vist sig velegnet til beregninger saltes opløselighed i meget saltholdige væsker (Harvie og Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984) og modellen er siden indarbejdet i en række af de tidlige computerprogrammer: SOLMINEQ88, EQ3/6 og PHREEQ. Pitzer versionen af sidstnævnte blev døbt PHRQPITZ. MULTISCALE benytter udelukkende Pitzer modellen. SOLMINEQ88 er stadig baseret på ionpar konceptet, men har en option som tilpasser beregningerne til Pitzer modellen, og forfatterne anbefaler at man benytter denne option ved højere saltholdigheder, over 1 m<sub>NaCl</sub> (TDS > 50 000 mg/l) og/eller hvis indholdet af divalente ioner, f.eks. Ca<sup>2+</sup> og Mg<sup>2+</sup> udgør mere end 20 pct. af de samlede ionkoncentrationer. Årsagen hertil er at de beregnede ionaktiviteter vha. Debye-Hückel ligningen bliver for lave ved høje saltholdigheder, se figur 8, og derfor "overvurderes" opløseligheden af forskellige salte generelt.

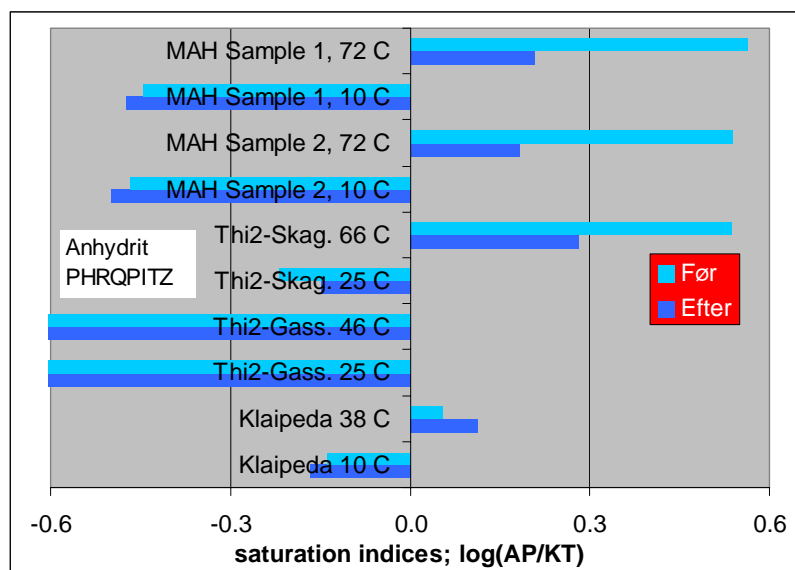


Figur 8. Pitzer og ion-pair aktivitetskoefficienter for en NaCl opløsning som funktion af ionstyrken beregnet ved de to optioner i SOLMINEQ88 (Kharaka *et. al.*, 1988). B-dot metoden refererer til en let modificeret version af Debye-Hückel ligningen. "Complexes" er lig ion-par.

#### Modificering af computerprogrammer

De første beregninger af mætningsindeks for forskellige typer af formationsvand afslørede, at PHRQPITZ beregnede væsentlig højere overmætning mht. anhydrit ved høje temperaturer (>50 °C) end de andre programmer gjorde. Forfatterne gjorde i vejledningen udtrykkelig opmærksom på at

beregningerne ved høje temperaturer kunne være usikre, fordi man primært benyttede Pitzer parametre beregnede ved 25 °C fra Harvie og Weare (1980) og Harvie *et al.* (1984), og endnu ikke havde inkluderet de på den tid nye data for højere temperaturer (Møller, 1988). Da Plummer *et al.* (1988) benyttede samme type parameter-fit til de eksperimentelle data som Kaasa (1998), se Appendiks 1, var det oplagt at forsøge at erstatte parametrene for anhydrits opløselighedsprodukt med de parametre som Kaasa (1998) havde beregnet. Resultaterne af PHRQPITZ beregningerne før og efter modificeringen er vist i figur 9 og tabel 3.



Figur 9. Beregning af mætningsindeks for anhydrit vha. PHRQPITZ, Før = oprindelige parametre for opløselighedsproduktet  $K_{sp}(\text{anhydrit})$ ; efter = Kaasa (1998) parametre for  $K_{sp}(\text{anhydrit})$ .

Tabel 3. Mætningsindeks for anhydrit beregnet med to forskellige sæt parametre for  $K_{sp}(\text{anhydrit})$ , før = Plummer *et al.* (1988) oprindelige sæt; efter = data fra Kaasa (1998).

ID	Før	Efter
Klaipeda 10 °C	-0.137	-0.168
Klaipeda 38 °C	0.056	0.114
Thi2-Gass. 25 °C	-2.322	-2.246
Thi2-Gass. 46 °C	-2.024	-2.022
Thi2-Skag. 25 °C	-0.219	-0.150
Thi2-Skag. 66 °C	0.537	0.281
MAH Sample 2, 10 °C	-0.468	-0.498
MAH Sample 2, 72 °C	0.539	0.183
MAH Sample 1, 10 °C	-0.446	-0.475
MAH Sample 1, 72 °C	0.564	0.208

Erstatning af de oprindelige  $K_{sp}$  anhydrit parametre i PHRQPITZ har ikke ændret beregningerne ved lave temperaturer i nævneværdig grad, men ved høje temperaturer er overmætningen mindsket

signifikant og viser omtrent samme værdier som beregningerne med de andre programmer. Plummer *et al.*, (1988) havde ikke inkluderet parametre for Baryts og Celestits opløselighedsprodukter, og i betragtning af den relativt vellykkede modificering mht.  $K_{sp}$ (anhydrit), blev det besluttet at føje Kaasas (1998) parametre for de to mineraler til PHRQPITZ programmet.

#### Nøjagtighed af computerberegninger

Det er indlysende, at nøjagtigheden af computerprogrammernes beregninger i høj grad afhænger af nøjagtigheden af de analysedata som ligger til grund for beregningerne. Jo lavere koncentration af en given ion, jo større usikkerhed vil der normalt være på analysedata for den pågældende ion. Barium og sulfat forekommer i lave koncentrationer i mange typer af formationsvand, og derfor kan der være stor usikkerhed på analyseresultaterne. Saltholdigheden af den pågældende vandtype har også betydning idet beregning af aktivitetskoefficienter vha. Debye-Hückel ligningen fører til generel overestimering af opløseligheden af salte når opløsningen indeholder mere end 50 000 mg/l TDS (total dissolved solid), se figur 8. Men selvom nøjagtigheden af analysedata optimeres og selvom computerprogrammet anvender den rigtige model for beregning af aktivitetskoefficienter, dvs. Pitzer modellen, vil der stadig være usikkerhed på beregningerne. Denne usikkerhed skyldes unøjagtighederne på opløselighedsmålingerne af forskellige salte og unøjagtighederne i bestemmelse af de variable Pitzer-parametre, se Appendix 1. Plummer *et al.* (1988) der stod for udviklingen af den første offentligt tilgængelige model PHRQPITZ, der bygger på Pitzermodellen, gjorde udtrykkelig opmærksom på at deres Pitzerparametre og opløselighedsparametre byggede på datasæt, der kun var nøjagtige omkring 25 °C. MULTISCALE udviklet 10 år senere, benytter samme beregningsprocedurer som PHRQPITZ, men inkluderer nyere data for Pitzerparametre, der tillader beregninger ved højere temperaturer op til 150 °C (Kaasa, 1998), det samme gælder SHEMAT (Kühn, *et al.* 2002). Sidstnævnte program er så nyt, at beregningerne med dette er kun udført for Neustadt-Glewe formations vandet, se Appendix 3. De eksperimentelle målinger, der ligger til grund for Pitzerparametrene og opløselighedsparametrene i MULTISCALE hhv. SHEMAT er stort set de samme, som det fremgår af forfatterens referencer, men alligevel er der forskelle i de beregnede mætningsindeks for forskellige sulfatsalte, se tabel A3.1 og figur A3.2. SHEMAT beregner lidt lavere mætningsindeks end MULTISCALE, hvilket kan skyldes at SHEMAT opererer med  $\text{CaSO}_4^\circ$  ionpar, ligesom Greenberg & Møller (1989). Ionpar dannelse medfører lavere koncentration af fri sulfat og kan være årsag til forskellen i de beregnede mætningsindeks. Kaasa (1998) sammenlignede sine beregninger af bla. anhydrits opløselighed med Greenberg & Møllers (1989) og fandt at hans egne beregninger synes at stemme bedre med de publicerede data jfr. figur 2, end sidstnævntes forfatteres beregninger.

Det er indlysende at formationsvandet ikke kan være overmættet mht. til anhydrit under reservoirbetingelser over geologiske tidsrum, som flere af de nedenstående resultater viser. Om "overmætningen" skyldes usikkerhed på de analyserede ioner eller usikkerhed i computerberegningerne er det ikke muligt at afgøre. Opløseligheden af flere mineraler stiger med stigende tryk, og den beregnede "overmætning" kan muligvis skyldes, at der ikke er taget højde for trykpåvirkning ved de fleste beregninger. Effekten af trykpåvirkning er dokumenteret ved meget få

målinger, men det stadig uklart om trykpåvirkningen er den samme i hele trykintervallet fra 1 - 1000 bar, sådan som det forudsættes i programmerne SOLMINEQ88 og MULTISCALE.

## Beregning af opløselighed af salte i geothermalvand

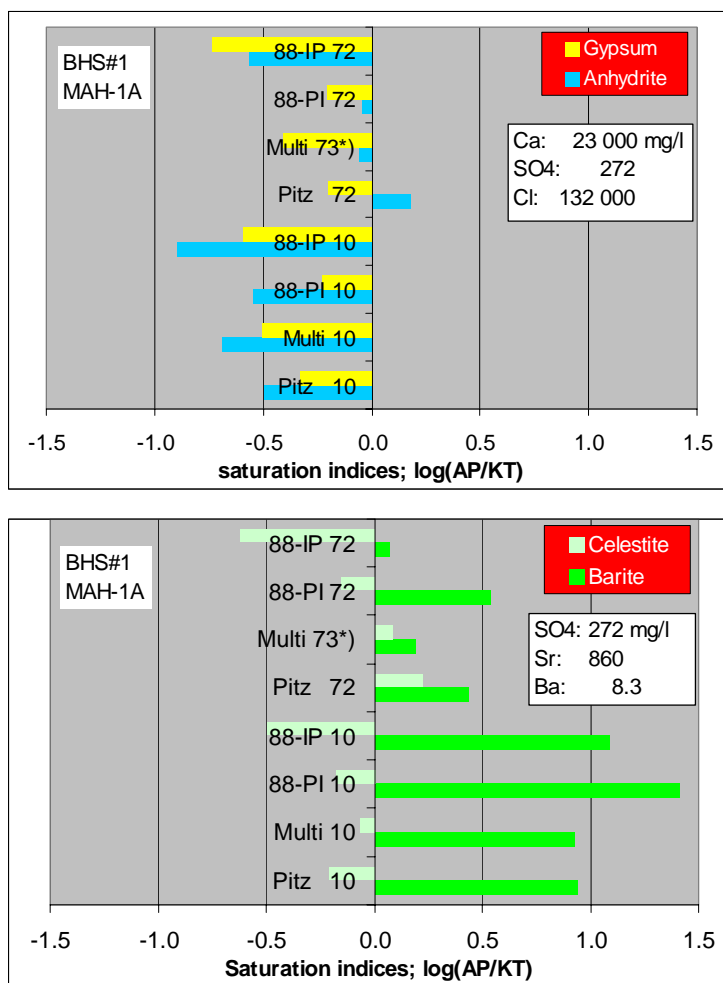
Da opløseligheden af salte er meget mere følsom overfor ændringer i temperaturen end ændringer mht. trykket, og da det ene af programmerne (PHRQPITZ) ikke giver mulighed beregne virkningerne af trykændringer er de fleste af beregningerne udført ved 1 bar. GEUS har foretaget beregninger af mætningsindeks vha. PHRQPITZ og SOLMINEQ88, for sidstnævntes vedkommende både med og uden Pitzer option. DONG har foretaget beregninger for MAH-1A vha. MULTISCALE, og har også fremsendt de tidligere MULTISCALE beregninger for Klaipeda anlægget i Litauen.

Beregningerne af mætningsindeks er gennemført for formationsvandet i de to bottom hole samples (figur 10a-b; tabel 4a-b), der blev udtaget efter air-lift testen af MAH-1A boringen. Beregningerne er også gennemført for formationsvandet i Skagerrak formationen i Thisted-2 boringen (figur 11; tabel 5), der gav problemer med faldende transmissivitet under produktionstesten af endnu ukendte årsager. Endvidere er beregningerne udført på formationsvandet i Gassum formationen i samme boring (figur 12; tabel 7). Formationsvand fra Gassum har været udnyttet til geotermisk formål gennem 18 år uden problemer. Endelig er beregningerne udført for formationsvandet, der anvendes i det geotermiske anlæg i Klaipeda (figur 13; tabel 8), og som har givet problemer pga. udfældning af gips.

De forskellige programmer beregner mætningsindeks for op til 40 forskellige mineraler for hvert nyt datasæt (vandtype, temperatur og tryk), men i nedenstående figurer vises kun mætningsindeks for de mineraler der er tæt på mætning, dvs. sulfaterne af calcium, strontium og barium. Karbonatmineralerne viste overmætning mht. dolomit og calcit, men er ikke medtaget i figurerne fordi beregningerne er urealistiske, da de er udført med for høje pH værdier. pH er bestemt efter CO<sub>2</sub> afgang og derfor for høje, jfr. lign. 2 ovenfor. Beregningerne viser, at mætningsindekset falder med faldende temperatur for anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) og celestit (SrSO<sub>4</sub>), som man ville vente ud fra de eksperimentelle data (figur 2 og 4), mens mætningsindekset for baryt (BaSO<sub>4</sub>) stiger med faldende temperatur, også som ventet (figur 5).

Den mest markante forskel mellem mætningsindeks beregnet med de forskellige programmer ligger mellem SOLMINEQ88 standardberegningerne med ion-par modellen og de øvrige beregninger. Anvendes Pitzer optionen i SOLMINEQ88, fås væsentlig bedre overensstemmelse mellem de tre programmer. Ion-par modellen beregner for lave ion-aktiviteter og dermed for lave mætningsindeks sammenlignet med Pitzer modellen (figur 8). I tilfældet Klaipeda, som DONG tidligere har rettet forespørgsel om, viser ion-par modellen undermætning mht. til gips, mens Pitzer modellen viser overmætning. Det er hovedårsagen til forskellen mellem de af GTN (GTN, 2001) foretagne beregninger med SOLMINEQ88 og beregningerne foretaget med MULTISCALE. GTN har ikke anvendt Pitzer optionen, muligvis fordi man mener at, datagrundlaget for denne model er for spinkelt (Seibt *et al.*, 2000).

Margretheholm MAH-1A



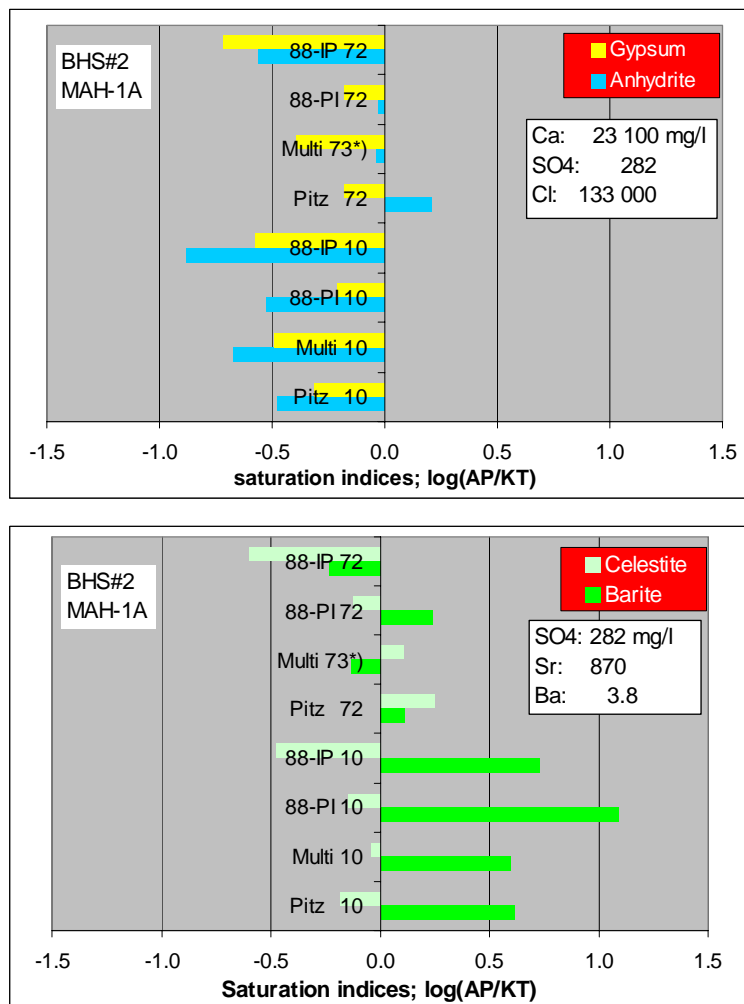
Figur 10a Beregnede mætningsindeks mht. 4 sulfatmineraller for MAH-1A formationsvand i Bottom Hole Sample #1

Tabel 4a. Beregnede mætningsindeks for sulfatmineraller; MAH-1A Bottom Hole Sample #1

ID	Anhydrit	Gips	Baryt	Celestit	temp	Model type
Pitz 10	-0.498	-0.333	0.942	-0.206	10	PHRQPITZ
Multi 10	-0.688	-0.506	0.925	-0.064	10	MultiScale
88-PI 10	-0.544	-0.232	1.409	-0.174	10	SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 10	-0.899	-0.594	1.086	-0.497	10	SOLMINEQ.88 ION-PAIR
Pitz 72	0.183	-0.198	0.436	0.225	70	PHRQPITZ
Multi 73*)	-0.058	-0.411	0.191	0.085	73	MultiScale
88-PI 72	-0.042	-0.204	0.537	-0.153	72	SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 72	-0.562	-0.738	0.071	-0.619	72	SOLMINEQ.88 ION-PAIR

\*) Beregningerne udført for tryk = 230 bar. Øvrige beregninger for tryk = 1 bar. De med gult markerede beregninger er udført med modificeret version af PHRQPITZ.





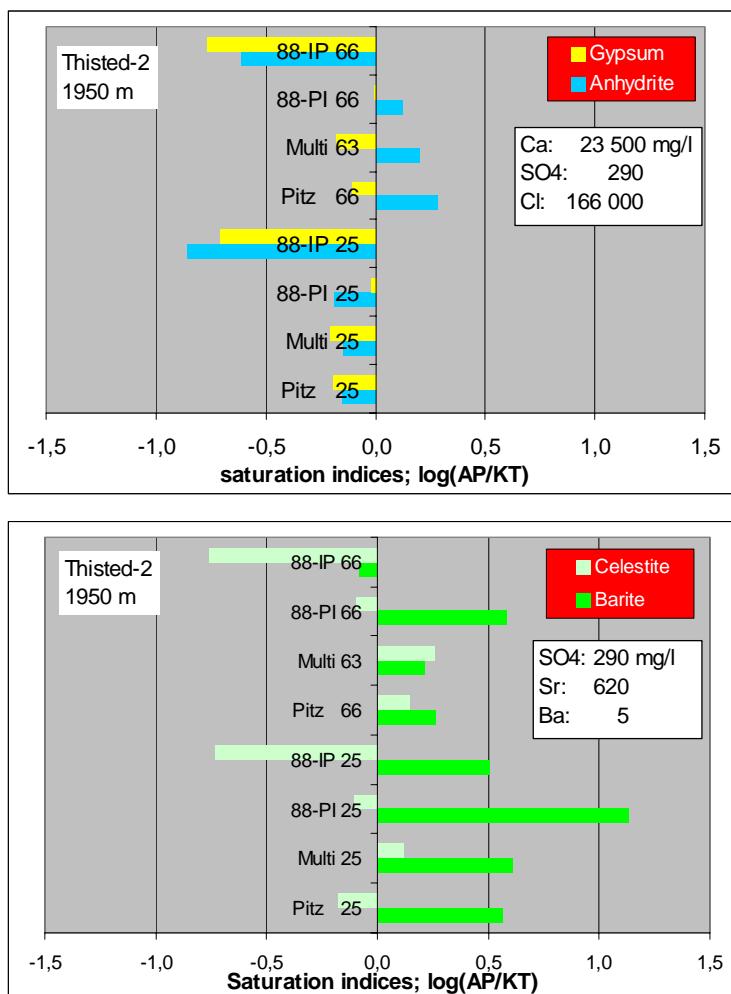
Figur 10b Beregnede mætningsindeks mht. 4 sulfatmineraller for MAH-1A formationsvand i Bottom Hole Sample #2

Tabel 4b. Beregnede mætningsindeks for sulfatmineraller; MAH-1A Bottom Hole Sample #2

ID	Anhydrit	Gips	Baryt	Celestit	temp	Model type
Pitz 10	-0.476	-0.312	0.617	-0.184	10	PHRQPITZ
Multi 10	-0.670	-0.488	0.599	-0.042		MultiScale
88-PI 10	-0.521	-0.210	1.092	-0.147		SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 10	-0.881	-0.578	0.731	-0.476		SOLMINEQ.88 ION-PAIR
Pitz 72	0.208	-0.176	0.114	0.250	70	PHRQPITZ
Multi 73*)	-0.038	-0.393	-0.133	0.109	73	MultiScale
88-PI 72	-0.028	-0.175	0.242	-0.125	72	SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 72	-0.557	-0.719	-0.232	-0.600	72	SOLMINEQ.88 ION-PAIR

\*) Beregningerne udført for tryk = 230 bar. Øvrige beregninger for tryk = 1 bar. De med gult markerede beregninger er udført med modificeret version af PHRQPITZ.

Thisted-2, Skagerrak Fm.



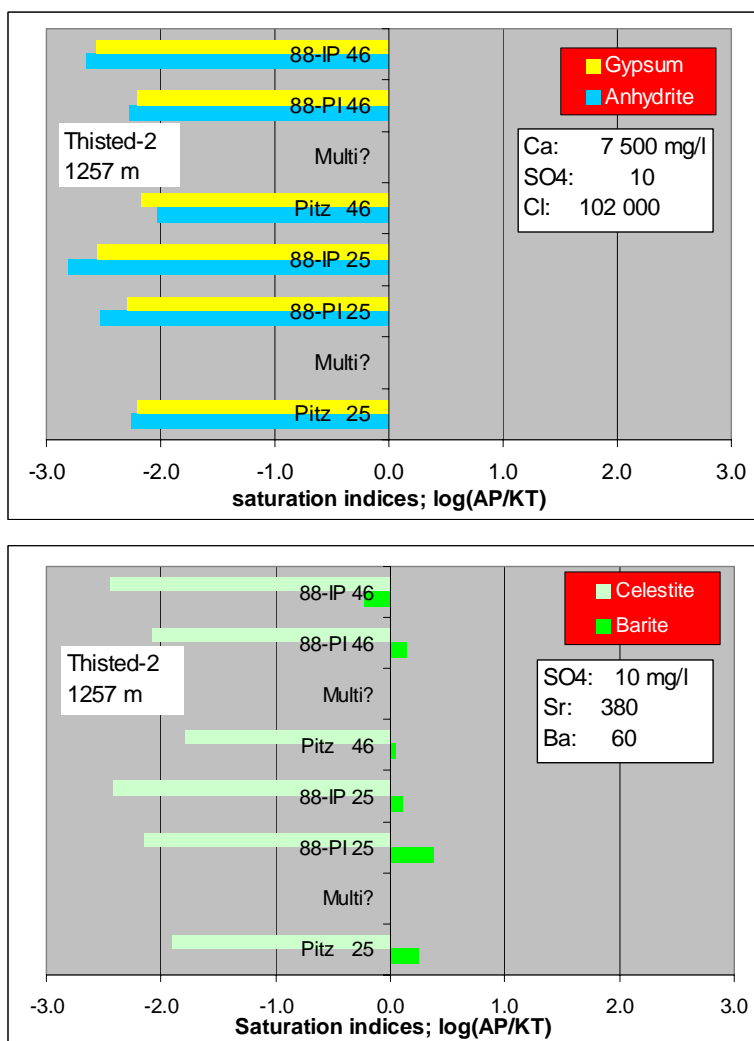
Figur 11. Beregnede mætningsindeks mht. 4 sulfatmineraller for Thisted-2 formationsvand udtaget under produktionstest (10 m<sup>3</sup>/h) af Skagerrak Fm. Maj-juni 1982.

Tabel 5. Beregnede mætningsindeks for sulfatmineraller Thisted-2, Skagerrak Fm. Vand

ID	Anhydrite	Gypsum	Barite	Celestite	temp	Model type
Pitz 25	-0,150	-0,191	0,565	-0,180	25	PHRQPITZ
Multi 25	-0,148	-0,204	0,605	0,120		MultiScale
88-PI 25	-0,188	-0,018	1,135	-0,106		SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 25	-0,854	-0,704	0,510	-0,731		SOLMINEQ.88 ION-PAIR
Pitz 66	0,281	-0,105	0,265	0,148	66	PHRQPITZ
Multi 63	0,198	-0,177	0,213	0,261	63	MultiScale
88-PI 66	0,122	-0,005	0,582	-0,096	66	SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 66	-0,611	-0,768	-0,085	-0,763	66	SOLMINEQ.88 ION-PAIR

De med gult markerede beregninger er udført med modificeret version af PHRQPITZ.

Thisted-2, Gassum Fm.



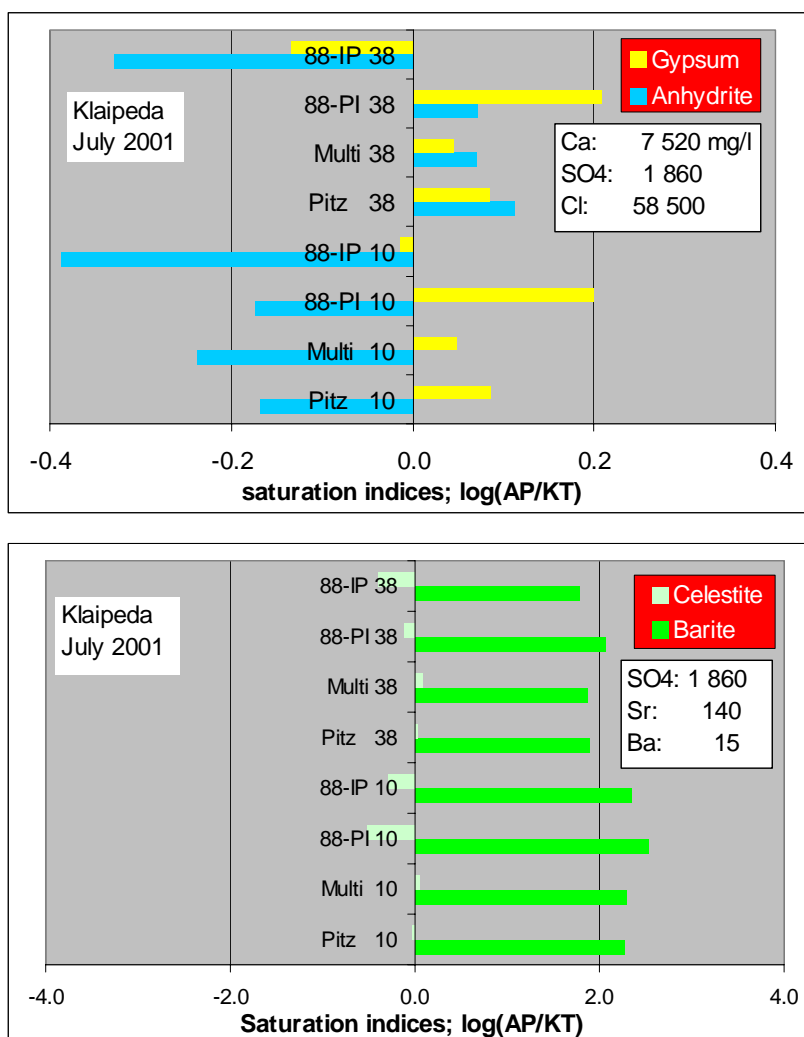
Figur 12. Beregnede mætningsindeks mht. 4 sulfatmineraller for Thisted-2 formationsvand udtaget under produktionstest (10 m<sup>3</sup>/h) af Gassum Fm. januar 1983.

Tabel 6. Beregnede mætningsindeks for sulfatmineraller Thisted-2, Gassum Fm. vand

ID	Anhydrit	Gips	Baryt	Celestit	temp	Model type
Pitz 25	-2.248	-2.202	0.252	-1.907	25	PHRQPITZ
Multi?						MultiScale
88-PI 25	-2.536	-2.284	0.381	-2.152		SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 25	-2.811	-2.559	0.107	-2.426		SOLMINEQ.88 ION-PAIR
Pitz 46	-2.023	-2.169	0.053	-1.782	46	PHRQPITZ
Multi?						MultiScale
88-PI 46	-2.283	-2.201	0.143	-2.074		SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 46	-2.654	-2.572	-0.228	-2.444		SOLMINEQ.88 ION-PAIR

De med gult markerede beregninger er udført med modificeret version af PHRQPITZ

## Klaipeda



Figur 13. Beregnede mætningsindeks mht. 4 sulfatmineraller for Klaipeda formationsvand udtaget under produktionstest af Devon sandstens formation. juli 2001.

Tabel 7. Beregnede mætningsindeks for sulfatmineraller Klaipeda Devon sandsten Fm. vand

ID	Anhydrit	Gips	Barit	Celstit	temp	Model type
Pitz 10	-0.168	0.087	2.266	-0.032	10	PHRQPITZ
Multi 10	-0.238	0.048	2.289	0.048		Multiscale
88-PI 10	-0.174	0.199	2.532	-0.511		SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 10	-0.387	-0.014	2.341	-0.285		SOLMINEQ.88 ION-PAIR
Pitz 38	0.111	0.085	1.887	0.038	38	PHRQPITZ
Multi 38	0.070	0.045	1.881	0.082		Multiscale
88-PI 38	0.072	0.209	2.059	-0.102		SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 38	-0.330	-0.135	1.775	-0.386		SOLMINEQ.88 ION-PAIR

De med gult markerede beregninger er udført med modificeret version af PHRQPITZ

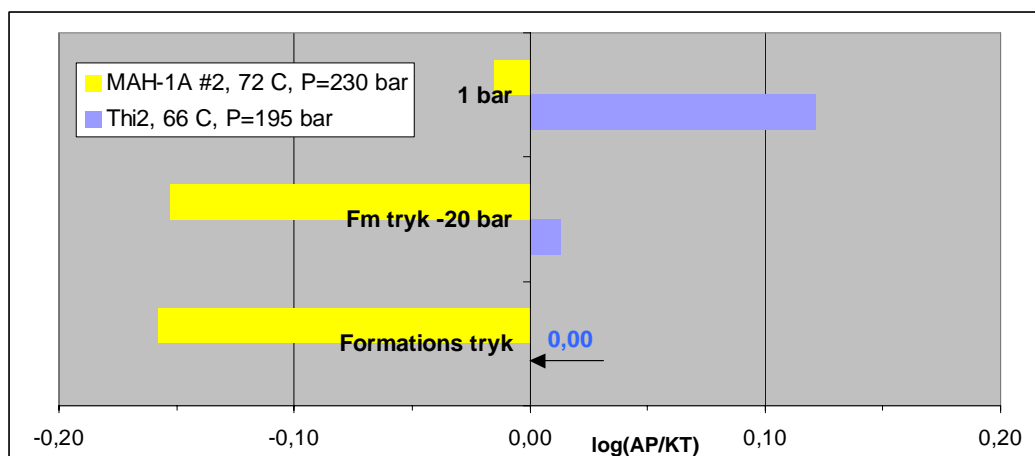
Når Pitzer modellen anvendes er overensstemmelsen mellem de tre programmer så god, som man kan forvente, usikkerhederne i de eksperimentelle data, der ligger til grund for parametervalgene, taget i betragtning.

Umiddelbart synes overmætning mht. baryt, at være det største problem for alle typer af formationsvand (figur 10-13), men den meget lave koncentration af enten barium eller sulfat i formationsvandet betyder, at der er relativ stor usikkerhed på bestemmelsen af den ene af de to ioner i vandet og dermed større usikkerhed på beregningen af mætningsindekset. Det er ikke realistisk at forestille sig overmætning under reservoirbetingelser over geologiske tidsrum, så koncentrationerne må justeres så de viser mætning under formationsbetingelser. Sænkning af temperaturen vil medføre overmætning mht. baryt, men dels er det meget beskedne mængder, der skal udfældes før der igen er ligevægt, og dels er det ikke sikkert, at der overhovedet udfældes baryt, pga. langsom kinetik, se nedenfor.

Formationsvandet i MAH-1A og i Thisted-2 Skagerrak formationen er mættet eller tæt på mætning mht. både anhydrit og celestit ved formationstemperatur. Til alt held stiger opløseligheden når vandet køles så udfældning af de to mineraler/salte skulle ikke udgøre noget problem ved geotermisk produktion.

#### Sænkning af trykket mindsker opløseligheden af salte

Beregninger af mætningsindeks for anhydrit under formationsbetingelser er foretaget med SOLMINEQ88 for MAH-1A boringen og Thisted-2 boringen, Skagerrak formationen, sammen med beregninger ved lavere tryk, og samme temperatur (figur 14; tabel 8)



Figur 14. Mætningsindeks for anhydrit beregnet ved formations tryk og temperatur, og ved formationstryk minus 20 bar, og ved 1 bar.

Tabel 8; Mætningsindeks for anhydrit beregnet ved formations temperatur og forskellige tryk.

Boring	Formations tryk	Fm. tryk ÷20 bar	1 bar
Thisted-2, 66 °C, P=195 bar	0,000	0,013	0,122
MAH-1A #2, 72 °C, P=230 bar	-0,158	-0,153	-0,015

Mætningsindekset stigning ved et trykfald på 20 bar svarer til ca. 3 pct. fald i opløseligheden for Thisted-2 og ca. 1,5 pct. for MAH-1A. Ion-aktivitetsproduktet (AP:  $a_{Ca} \cdot a_{SO_4}$ ) skal med andre ord reduceres med op til 3 pct. før der igen er ligevægt. I beregningerne er det forudsat at ændring i opløselighed som følge af trykændringer den samme uanset størrelsen af det absolutte tryk. Denne antagelse er muligvis ikke korrekt i hele trykintervallet fra 1-1000 bar (Kühn *et al.*, 2002)

Da der stadig ikke er fundet en tilfredsstillende forklaring på årsagerne til det markante fald i transmissiviteten under prøvepumpningen af Skagerrak formationen vil de mulige følger af trykfald mht. udfældning af anhydrit blive vurderet i det følgende. På grund af den meget store forskel i koncentrationerne af calcium (23000 mg/l) og sulfat (290 mg/l) betyder en reduktion af opløseligheden med 3 pct. i praksis kun reduktion i sulfatkoncentrationen (til 281 mg/l), hvis anhydrit udfældes. De 3 pct. svarer derfor til udfældning af ca. 12 mg anhydrit per liter. Et trykfald på 20 bar svarer til en sænkning af vandspejlet på 170 m (densitet = 1,18 g/cm<sup>3</sup>) under pumpning. Ved prøvepumpningen af Thisted-2 boringen var flowraten kun 10 m<sup>3</sup>/t, så sænkningen har næppe været så stor. Hvis det antages, at sænkningen af vandspejlet svarede til blot nogle få bar var der mulighed for udfældning af ca. 1 mg/l, hvis formationsvandet var mættet med hensyn til anhydrit under formationsbetingelser. At SOLMINEQ88 beregningen viser ligevægt  $\log(AP/K_T) = 0,00$  (tabel 9) for anhydrit i Thisted-2 er ikke i sig selv et bevis på, at der med milligrams nøjagtighed er ligevægt i reservoiret, idet såvel beregningerne som analyseresultaterne for formationsvandet er behæftet med en vis usikkerhed. Anhydrit er imidlertid nævnt i beskrivelsen af skylleprøver fra det pågældende interval, så det er sandsynligt at formationsvandet er mættet mht. anhydrit. Der blev produceret ca. 20.000 m<sup>3</sup> under testen af Skagerrak formationen, hvilket gav mulighed for udfældning af ca. 20 kg anhydrit, såfremt ovennævnte forudsætninger er opfyldt og hvis ikke udfældningen "sinkes" pga. af langsom kinetik. Udfældning af 20 kg anhydrit er ikke meget, men sker udfældningen i porehalsene kan det muligvis være årsagen til det observerede fald i transmissiviten.

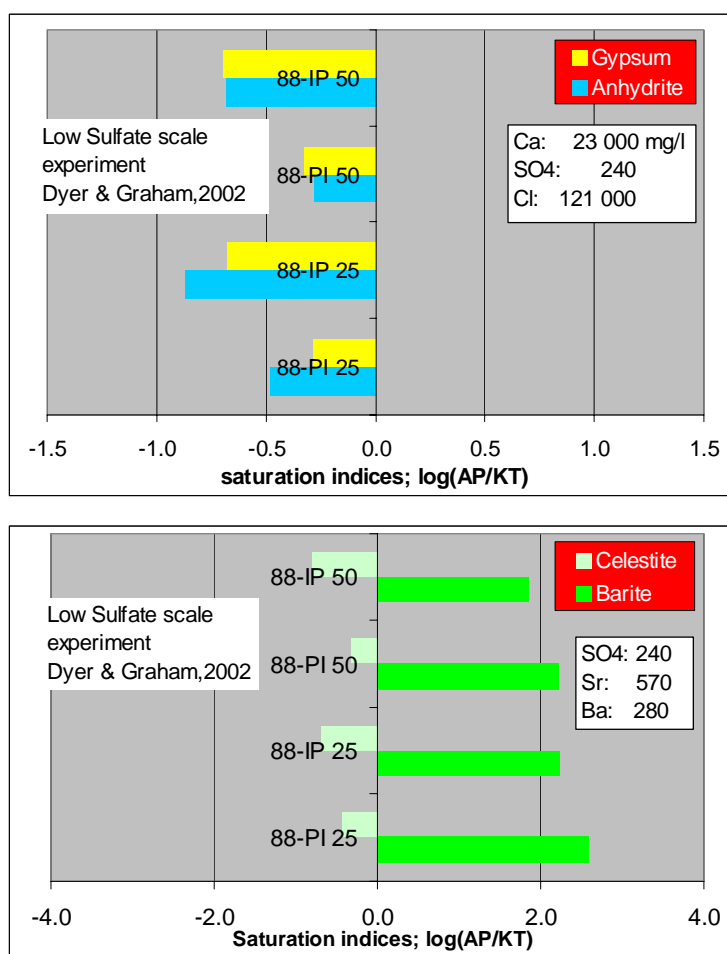
#### Beregninger med andre programmer

EQ3/6 programmet er fremskaffet via Nuclear Energy Agency, der tilbyder det gratis, men kun i en UNIX version, der ikke uden videre kan benyttes på en PC. En nyere version beregnet for PC, og som kan erhverves mod et mindre gebyr af forskningsinstitutioner, er endnu ikke anskaffet. Den udførlige manual, der følger EQ3/6 lader formode, at beregninger foretaget med dette program vil ligge tæt ved beregninger foretaget med de ovenfor anvendte tre programmer, og derfor næppe vil bidrage med afgørende nye oplysninger.

Beregninger foretaget med TEQUIL, der kommunikerer via University of Californias hjemmeside (Moller, 2000), kunne ikke bruges da beregninger ved forskellige temperaturer gav eksakt samme resultat. Vejledning i anvendelse af programmet findes kun i en kort udgave på nettet, så muligheden for fejlbetjening af programmet er tilstede, især da brugerfladen er ændret i forhold til vejledningen. Dataudskrifter med beregninger for MAH-1A er sendt til de for programmet ansvarlige, der har fået forelagt problemet, men svar er endnu ikke modtaget 3 uger efter henvendelsen. TEQUIL består af 3 delprogrammer, hvoraf kun det ene ifølge overskriften dækker et temperaturinterval fra 25 til 250 °C, mens de to andre foretager beregninger ved henholdsvis 25 °C og i intervallet  $\pm 50 - +25$  °C. Ifølge overskriften indgår magnesium i formationsvandet ikke i beregninger foretaget med delprogrammet for de høje temperaturer, derfor blev data for MAH-1A formationsvandet “sendt” til delprogrammet “25 °C”, der medtager magnesium i beregningerne. Indtastnings-menuen til sidstnævnte delprogram har også et temperatur-felt, der lader formode, at programmet foretager beregningerne ved den temperatur brugeren angiver, men det synes altså ikke at være tilfældet. Det blev ikke forsøgt at foretage beregninger med højtemperatur-programmet, fordi udeladelse af magnesium, der er en af makroionerne, vil give fejl ved beregning af mætningsindeks for de forskellige salte. TEQUIL blev forsøgt anvendt fordi det ifølge omtale er dedikeret geokemiske problemer omkring udnyttelse af geotermisk energi (Moller, 2000), og fordi forskergruppen bag programmet er hyppigt citeret i forbindelse med beregninger af opløseligheds forhold i meget salt formationsvand.

## Langsom kinetik mindsker risikoen for udfældning i tilfælde af overmætning

På grund af problemerne med "scaling" i forbindelse med injektion af havvand i oliefelter for at øge indvindingsgraden er der gennemført flere forsøg med blanding af formationsvand med havvand. Dyer og Graham (2002) udførte en række forsøg for at bestemme, hvilke scale-inhibitorer der er de bedst egnede til at hindre udfældning af baryt, og hvor meget der i givet fald skal tilsættes af de pågældende inhibitorer. Forfatterne konstaterede at baryt først udfældedes når overmætningen var betydelig og at selv ved relativ høj overmætning skete udfældningen kun langsomt som en række tids studier viste. Mætningsindeks for de "mindst overmættede" af Dyer og Graham (2002) forsøgsblandinger er beregnet (figur 15; tabel 9) med henblik på at relatere laboratorieforsøgene til forholdene under geotermisk produktion med de nærværende rapport beskrevne vandtyper. Som det ses er overmætningen i forsøgsblandingerne meget større end den overmætning der vil være en følge af afkølingen af formationsvandet i de ovenfor omtalte borer. På trods af den store overmætning viste målingerne i forsøgsblandingerne efter 2 og 22 timer, at overmætningen kun var reduceret med hhv. 15 og 32 pct. og derfor stadig lå et godt stykke over den overmætning, der vil opstå som følge af køling af formationsvandet.



Figur 15. Beregnede mætningsindeks mht. 4 sulfatmineraller for Low sulfate scaling test.



Tabel 9. Beregnede mætningsindeks for sulfatmineraler Low sulfate scaling test (Dyer and Graham, 2002).

ID	Anhydrit	Gips	Baryt	Celestit	temp	Model type
88-PI 25	-0,482	-0,284	2,593	-0,433	25	SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 25	-0,865	-0,675	2,240	-0,683		SOLMINEQ.88 ION-PAIR
88-PI 50	-0,276	-0,325	2,231	-0,325	50	SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 50	-0,685	-0,693	1,857	-0,799		SOLMINEQ.88 ION-PAIR

## Vurdering af udfældningsrisici ved Margretheholm geotermiske anlæg

Beregning af mætningsindeks for sulfat- og karbonatmineraler har vist at formationsvandet i MAH-1A (2489-2662 m b. KB) er mættet eller tæt på at være mættet med hensyn til anhydrit, celestit, baryt og overmættet med hensyn til dolomit og calcit. Overmætning med hensyn til karbonatmineraler skyldes, at de ved beregningerne benyttede pH værdier er målt efter afgasning af CO<sub>2</sub> fra formationsvandet, og derfor er for høje. Det er derfor rimeligt at antage, at formationsvandet er mættet eller tæt på mætning mht. dolomit og calcit. Ved køling af formationsvandet er der imidlertid kun risiko for udfældning af BaSO<sub>4</sub>, fordi de øvrige salte/mineralers opløselighed stiger med faldende temperatur. Laboratorieforsøg har vist, at kinetikken for udfældning af BaSO<sub>4</sub> er langsom, så det ikke sandsynligt, at man vil få problemer med udfældning af dette salt. Undersøgelser af pilotanlæg ved tidligere geotermiske prøvepumpninger afslørede heller ingen udfældninger af BaSO<sub>4</sub>, selv om formationsvandet ved de pågældende tests ifølge beregningerne skulle have været overmættet mht. dette.

Beregninger over opløselighedens trykafhængighed gav anledning til fornyede overvejelser angående årsagerne til den faldende transmissivitet observeret under prøvepumpningen af Skagerrak formationen i Thisted-2 boringen. Saltens opløselighed falder med faldende tryk om end der kun er tale om beskedne fald i opløseligheden. Der kunne ikke påvises spor af udfældede salte ved undersøgelserne af det suspenderede materiale i formationsvandet fra Thisted-2 boringen, derfor blev det den gang konkluderet, at årsagen til faldet i transmissiviteten ikke kunne være udfældning. De nye beregninger viser imidlertid, at man ikke kan udelukke, at årsagen er udfældning af anhydrit.

Beregningerne af mætningsindeks for MAH-1A formationsvandet viser, at det er svagt undermættet mht. anhydrit men mættet mht. celestit. Anhydrit er ikke omtalt ved beskrivelse af skylleprøver fra MAH-1A, så vandet kan godt være undermættet mht. anhydrit. Da der er en vis usikkerhed både på de kemiske analyser og på beregningerne af mætningsindeks, er beregningerne ikke et bevis på at vandet er mættet mht. celestit, men man bør være opmærksom på, at der kan være mulighed for udfældning i reservoiret ved trykfald som følge af sænkning af vandspejlet under pumpning.

## Anbefalinger

Da udfældning af strontiumsulfat og muligvis calciumsulfat pga. trykfald i reservoiret omkring produktionsboringen ikke kan udelukkes, anbefales det at følge trykforholdene i boringen nøje under prøvepumpningen med henblik på at spore, om der sker begyndende tilstopning af reservoiret. Vi har umiddelbart ingen løsningsforslag, hvis et problem af den art skulle opstå. Om brugen af inhibitorer kan mere end blot afhjælpe problemet midlertidigt er det ikke muligt at afgøre med vores nuværende viden.

## Referencer

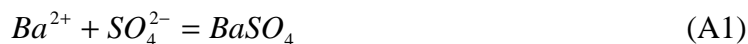
- Bartels, J., Pape, H., Clauser, C and Meyn, V. (2002) Core flooding experiment validates numerical simulation of induced permeability change in reservoir sandstone *Wgeophys. Res. Lett* **29**, 147-169.
- Bock, E. On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25 °C, 30 °C 40 °C and 50 °C. *Canadian Journal of Chemistry*, **39**, 1746-1751.
- Blount, C. W. (1977) Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300 °C and 1400 bars. *American Mineralogist* **62**, 942-957.
- Blount, C. W. and Dickson (1969) The solubility of anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) in NaCl-H<sub>2</sub>O from 100 to 450 °C and 1 to 1000 bars bars. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **33**, 227-245.
- Blount, C. W. and Dickson (1973) Gypsum-anhydrite equilibria in systems CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, CaCO<sub>3</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O. *American Mineralogist* **58**, 323-331.
- Dyer, S.J. and Graham, G.M (2002) The effect of temperature and pressure on oil filed scale formation *J.Pet.Sci.Eng.* **35**, 95-107.
- Garrels, R. M., and Christ, C. L., (1965) Solutions, Minerals and Equilibria: Freeman, Cooper and Company.
- Greenberg J.P. and Møller, N. (1989) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from 0° to 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2503-2518.
- GTN (2001) Chemical investigations for the Klaipeda geothermal heating plant, Part I: Surface thermal Loop. Geothermie Neubrandenburg GmbH, Neubrandenburg, report August 2001, pp. 22
- Harvie C.E. and Weare J.H. (1980) The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 981-997
- Helgeson, H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures. *Amer. J. Sci.*, **267**, 729-804.
- Helgeson, H.C., Kirkham, D.H. and Flowers, G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high temperatures and pressures: IV. Calculation of activity coefficients and osmotic coefficient and apparent molal properties to 600 °C and 5 kb. *Am. J. Sci.* **278A**, 229 p.

- Harvie C.E., Møller, N., and Weare J.H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 723-751.
- Kharaka, Y.K., Gunter, W.D., Aggerwal, P.K., Perkins, E.H. and DeBraal, J.D. (1988) SOMINEQ.88: A computer program for geochemical modeling of water-rock interactions. U. S. Geological Survey Water Resour. Invest. Rept. 88-4227; Menlo Park, pp. 207.
- Kühn, M., Bartels, J., Pape, H., Schneider, W., and Clauser, C. (2002) Modeling of brine-Rock interaction in geothermal reservoirs. In: *Water-Rock Interaction*, I. Stober and K. Bucher (Eds.) pp. 149-169. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Kühn, M., Vernoux J.F., Kellner, T., Insenbeck-Schröter and Schulz, H.D. (1998) Onsite experimental simulation of brine injection into a clastic reservoir as applied to geothermal exploitation. *Appl. Geochem.*, **13**, 477-490.
- Kaasa, B. (1998) Prediction of pH, mineral precipitation and multiphase equilibria during oil recovery Ph.D. thesis, Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet, pp. 228
- Laier, T., 1982a: Fluid analysis and scaling investigation of the Gassum Formation water of Farsø-1. DGU report, 27 pp.
- Laier, T., 1982b: Fluid analysis and scaling investigations of the Skagerrak Formation water of Thisted-2. DGU report, 46 pp.
- Laier, T., 1982c: Suspended particles in the Thisted-2 formation water. DGU report, 33 pp.
- Laier, T., 1983: Fluid analyses and scaling investigations of the Gassum Formation water of Thisted-2. DGU report, 22 pp.
- Laier, T. (1989) Mapping of low enthalpy brines in Denmark for geothermal exploitation. In: *Water-Rock Interaction*, Miles (Ed.) Balkema, Rotterdam pp. 409-412.
- Laier, T. og Rislund, E., 1982: Geothermal Energy: Investigation of scaling and corrosion in a geothermal pilot test plant, Aars-1a Haldager Formation. Dansk Olie- og Naturgas A/S report, 61 pp.
- Maier, C.G. and Kelly, K.K (1932) An equation for the representation of high temperature heat content data. *J. Am. Chem Soc.* **54**, 3243-3246.
- Marshall, W.L. and Shlusher, R. (1966) Thermodynamics of calcium sulfate dihydrate in aqueous sodium chloride solutions, 0-100 °C, *J. Phys. Chem.* **70**, 4015-4027.
- Møller, N., (1988) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 821-837.

- Menzel, H., Seibt, P. and Kellner, T. (2000) Five years of experience in the operation of the Neustadt-Glewe geothermal project. *Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu – Tohoku, Japan, May 28 – June 10, 2000*, 3501-3504.
- Nordstrom, D. K., Plummer, L.N., Wogely, T. M. L., Wolery, T. J., Ball, J. W., Jenne, E. A., Bassett, R. L., Crerar, D. A., Florence, T. M., Fritz, B., Hoffman, M., Holdren, G. R., Lafon, G. M., Mattigod, S. V., McDuff, R. E., Morel, F. Reddy, M. M., Sposito, G. & Thraillkill, J. (1979) Comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. In: Jenne, E. A (ed.). *Chemical Modeling of Aqueous Systems*. ACS Symposium Series **93**, 857-892.
- Pabalan, R.T. and Pitzer, K.S. (1987) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **51**, 829-837
- Pitzer K.S. (1973) Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* **77**, 268-277.
- Pitzer K.S. (1975) Thermodynamics of electrolytes: V. Effects of higher-order electrostatic terms.. *J. Solution. Chem.* **4**, 249-265
- Pitzer K.S. (1987) Thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. *Reviews in Mineralogy* **17**, 97-142.
- Pitzer, K.S. (1995) *Thermodynamics*, 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw-Hill,
- Pitzer, K.S and Silvester, L.F. (1978) The thermodynamics of electrolytes: XI. Properties of 3:2, 4:2 and high valence types. *J. Phys. Chem.* **82**, 1239-1242.
- Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Fleming, G.W. and Dunkle, S.A. (1988) A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines, *US Geological Survey, Water Resources Investigation Report* 88-4153.
- Seibt, A. Hoth, P. and Naumann, D. (2000) Gas solubility in formation waters of the North German Basin – Implications for geothermal energy recovery. *Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu – Tohoku, Japan, May 28 – June 10, 2000*, 1713-1718.
- Tempelston C.C. (1960) Solubility of barium sulfate in sodium chloride solutions from 25 °C to 95 °C. *J. Chem. Eng. Data* **5**, 514-516.
- Wolery, T.J. (1979) Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: the EQ3/6 software package, Lawrence Livermore Laboratory UCRL-52658.

## Bilag 1. Opløselighed af salte, datagrundlag og termodynamiske beregninger

Opløselighed af et salt f.eks. bariumsulfat kan udtrykkes ved ligevægten mellem barium- og sulfationer i opløsning og fast bariumsulfat (lign. A1)



Ved ligevægt er forholdet mellem koncentrationerne, eller mere korrekt forholdet mellem de kemiske aktiviteter af reaktanter og produkt(er) konstant og afhænger kun temperatur og tryk. Aktiviteten af det faste bariumsulfat sættes per definition til 1 så ligevægtskonstanten (opløselighedsproduktet) kan udtrykkes som

$$a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = \gamma_{Ba^{2+}} m_{Ba^{2+}} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}} m_{SO_4^{2-}} = K_{sp}(BaSO_4) \quad (A2)$$

Hvor  $a$  betegner aktiviteten,  $m$  den molale koncentration, og  $\gamma$ , aktivitetskoefficienten. Sidstnævnte udtrykker afvigelsen fra idealitet, hvor den kemiske aktivitet er lig koncentrationen af den pågældende ion. Dette er kun tilfældet for uendeligt fortyndede opløsninger. Ved termodynamiske beregninger er det praktisk at udtrykke koncentrationen som molalitet, mol per kilo  $H_2O$ , da molaliteten er uafhængig af tryk og temperatur. Formationsvandsanalyserne er som regel angivet i mg/l, der let omregnes til molalitet vha. oplysninger om densitet og molvægte.

Forskellen mellem koncentration og aktivitet for en given ion er større jo højere saltholdigheden er i den pågældende opløsning, og saltholdigheden har dermed betydning for hvor meget der kan opløses af et bestemt salt f.eks. bariumsulfat. Opløseligheden af bariumsulfat i rent vand ved stuetemperatur er 2,3 mg per liter, mens den i en 1 molær natriumklorid opløsning (TDS=58 000 mg/l) er mere end 100 gange så stor.

De forskellige computermodeller beregner aktiviteterne for alle ioner i opløsning på basis af de indtastede koncentrationer og densiteten af formationsvandet. Herefter beregnes aktivitetsproduktet (AP) for de relevante ioner, f.eks.  $a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$ , som sammenlignes med det eksperimentelt bestemte opløselighedsprodukt  $K_{sp}(BaSO_4)$  for at afgøre om opløsningen er under- eller overmættet mht. det pågældende salt. Såvel opløselighedsprodukt som aktivitetskoefficienter afhænger af tryk og temperatur, men mest markant af temperaturen. Mætningsindeks (saturation index, SI) beregnes af de fleste computermodeller som logaritmen til forholdet mellem aktivitetsproduktet og opløselighedsproduktet,  $\log(AP/K_{sp})$ , fordi der ofte er meget stor spredning i  $(AP/K_{sp})$  forholdene for de mange salte modellerne behandler.

### Opløselighedsprodukters temperaturafhængighed

For at kunne beregne mætningsindeks ved de ønskede temperaturer er det nødvendigt at kende  $K_{sp}$ 's temperaturafhængighed. Denne kan bestemmes ved interpolation mellem eksperimentelt bestemte værdier, hvis der er data nok, som f.eks. for  $BaSO_4$ , se figur 5. Hvis der kun er få bestemmelser af opløseligheden af det pågældende salt kan temperaturafhængigheden bestemmes vha. relevante termodynamiske data, idet man benytter sammenhængen mellem ligevægtskonstanten (opløselighedsproduktet) og ændringen i Gibbs fri energi,  $\Delta G$ , for den pågældende reaktion (lign. A3)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K^\circ \quad (A3)$$

Ændringen i Gibbs fri energi kan igen udtrykkes ved ændringen i enthalpi,  $\Delta H$  og entropi  $\Delta S$  ved ligningen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (A4)$$

Ved temperaturen  $T$  og trykket  $P_0$  kan ligevægtskonstanten derfor skrives som:

$$\ln K_{T,P_0}^\circ = \frac{-\Delta G_{T,P_0}^\circ}{RT} = \frac{-\Delta H_{T,P_0}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{T,P_0}^\circ}{R} \quad (A5)$$

Temperaturafhængigheden af  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  er givet ved

$$\Delta H_{T,P_0}^\circ = \Delta H_{T_0,P_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (A6)$$

$$\Delta S_{T,P_0}^\circ = \Delta S_{T_0,P_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (A7)$$

hvor  $\Delta C_p$  er ændringen i varmekapaciteten for den pågældende reaktion. Der gives ingen eksakt løsning for de to integraler, men ofte kan varmekapacitetens temperaturafhængighed for komponenten  $i$  udtrykkes på formen:

$$C_{p,i} = \alpha_i + \beta_i T + \frac{\gamma_i}{T^2} \quad (A8)$$

hvor  $\alpha$ ,  $\beta$  og  $\gamma$  er karakteristiske parametre for det pågældende stof (Maier & Kelly, 1932). Ændringen i varmekapaciteten kan derfor skrives som:

$$\Delta C_p = \Delta\alpha + \Delta\beta T + \frac{\Delta\gamma}{T^2} \quad (A9)$$

hvor  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$  og  $\Delta\gamma$  udtrykker differencerne mellem produkternes og reaktanternes  $\alpha$ ,  $\beta$  og  $\gamma$  værdier.

Kombineres ligningerne (A5) til (A9) kan temperaturafhængigheden af ligevægtskonstanten, opløselighedsproduktet, skrives som:

$$\log K_{T,P_0}^o = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log T + \frac{A_5}{T^2} \quad (\text{A10})$$

Koefficienterne  $A_{1-5}$  beregnes ved at benytte tabeldata for enthalpi, entropi og varmekapacitet sammen med den eksperimentelle bestemmelse af ligevægtskonstanten ved en reference temperatur.

Både Plummer *et al.* (1988) og Kaasa (1998) benytter en rækkeudvikling som vist i lign. (A10) til beregning af ligevægtskonstanter temperaturafhængighed, hvad enten det sker ved hjælp af termodynamiske data eller ved tilpasning til opløselighedsmålinger. Plummer *et al.* (1988) har hentet mange af sine termodynamiske data fra Harvie *et al.* (1984), der ikke inkluderer strontiumsulfat og bariumsulfat. Da databaserne for PHRQPITZ er placeret uden for programmet, der udfører beregningerne, er det muligt at tilføje parametrene for opløselighedsprodukterne for disse to mineraler. I nærværende undersøgelse er det gjort ved at benytte samme parametre, som anvendes i MULTISCALE (Kaasa, 1998).

#### *Beregning af aktivitetskoefficienter*

Beregning af aktivitetskoefficienter og disses temperaturafhængighed kan gøres enten ved hjælp af Debye-Hückel ligningen eller ved hjælp af Pitzer ligningerne. Sidstnævnte indeholder en række komplicerede udtryk, som forudsætter brug af computer.

#### Debye-Hückel ligningen

I SOLMINEQ88 benyttes den udvidede Debye-Hückel ligning med tilføjelse af et empirisk led (lign. A11), den såkaldte B-dot method (Helgeson, 1969), til at beregne aktivitetskoefficienterne, der indgår ind beregningerne af aktivitetsproduktet (lign. A2).

$$\log \gamma_i = \frac{\div A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B_\gamma \sqrt{I}} + B^\bullet I \quad (\text{A11})$$

hvor  $I$  er ionstyrken,  $A_\gamma$  og  $B_\gamma$  er Debye-Hückel parametre,  $a_i^\circ$  er ionradius (justerbar parameter, ikke krystallografisk ionradius),  $z_i$  er ladningen af ionen  $i$ , og  $B^\bullet$  en empirisk afvige-funktion. Ionstyrken er defineret ved:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (\text{A12})$$



og Debye-Hückel parametrene er givet ved

$$A_{\gamma} = \frac{N_A^2 \cdot e^3 \cdot \sqrt{2 \cdot \rho \cdot 10^{-3}}}{2,303 \cdot (R \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot T)^2} = \frac{1,8248 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{\rho}}{(\epsilon T)^2} \quad (\text{A13})$$

og

$$B_{\gamma} = N_A \cdot e \frac{\sqrt{2 \cdot 10^3 \cdot \rho}}{\sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot R \cdot T}} = \frac{50,29 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{\rho}}{\sqrt{\epsilon T}} \quad (\text{A14})$$

hvor  $\rho$  og  $\epsilon$  er henholdsvis densitet og dielektricitetskonstant af væsken ved temperaturen  $T$ .  $N_A$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$  og  $R$  betegner konstanterne: Avogadros tal, elementarpartiklens ladning, dielektricitetskonstanten for vakuum og gaskonstanten. Værdier for afvige-funktionen  $B^*$  er bestemt af Helgeson *et al.* (1981).

I Debye-Hückels model antages ionerne kun at påvirke hinanden elektrostatiske via en skærmende ion-atmosfære, en antagelse der kun gælder i stærkt fortyndede opløsninger. Ved højere koncentrationer er man nødt til at regne med ionernes individuelle karakter, der kan resultere i ion-par dannelse f.eks.:



Koncentrationen af det uladete ion-par  $CaSO_4^0$  kan beregnes ved hjælp af ligevægtskonstanten  $K_{eq}$ :

$$K_{eq} = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4^0}} \quad (\text{A16})$$

SOLMINEQ88 databasen medtager ligevægtskonstanter for mere end 200 ion-par. Påvirkninger mellem ioner af samme fortegn regnes for elektrostatiske selv ved højere koncentrationer, som foreslået af Brønsted (1922)

Dannelsen af ion-par mindsker koncentrationerne, og dermed aktiviteterne, af de "fri" ioner og øger dermed opløseligheden af de salte hvori ionerne indgår. Beregning af koncentrationerne foregår ved en iterativ process "continued fraction method" (Nordstrom *et al.*, 1979), hvor der ved beregning af de "fri" ion koncentrationer indgår alle de ion-par, hvori de pågældende ioner er med.

### Pitzer ligningerne

For meget salte opløsninger (TDS > 50 000 mg/l) giver de med Debye-Hückel ligningen beregnede aktivitetskoefficienter for lave ion-aktiviteter i forhold til de målte værdier, se figur 8. Pitzer

ligningerne er baseret på en ion-vekselvirkningsmodel eller virial-koefficient model, hvor virkningerne af ion-par dannelse implicit indgår i de støkiometriske aktivitetskoefficienter, der beregnes vha. en virialudvikling af Debye-Hückel modellen (Pitzer, 1973). En række undersøgelser har vist, at brugen af Pitzerligningerne giver ret nøjagtige forudsigelser mht. udfældningsrækkefølgen (ved indampning) fra havvand ved lave temperaturer omkring 25 °C (Harvie & Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984). Pitzer modellen er derfor velegnet for meget saltholdige opløsninger, men kun hvis opløsningen indeholder få ioner, f.eks. makroionerne i havvand. Er antallet af forskellige ioner større er modellen ikke velegnet fordi kompleksiteten hurtigt øges med antallet af ioner, som det vil fremgå af nedenstående redegørelse.

De tre modeller, som er anvendt til beregning af mætningsindeks i nærværende undersøgelse bruger alle Pitzer modellen, SOLMINEQ88 dog kun som korrektion til ion-par modellen (Kharaka *et al.*, 1988). Teoretisk set er Pitzer modellen nøjagtigere end ion-par modellen, men anvendelsen af Pitzer modellen støder på praktiske problemer fordi den kræver et stort antal eksperimentelt bestemte parametre. I erkendelse heraf valgte Plummer *et al.* (1988) at placere databaserne for hhv. Pitzer-parametrene og opløselighedsprodukterne uden for programkoden, således at brugeren kunne opdatere databaserne efterhånden som nye data forelå. Plummer *et al.* (1988) understreger vigtigheden af, at datasættet af Pitzer-parametre skal være konsistent, og viser et eksempel på hvor galt det kan gå hvis man ukritisk "blander" talværdier fra forskellige publikationer. Antallet af tilgængelige Pitzer-parameter datasæt som er gennemprøvet er stadig ret begrænset og omfatter de samme ioner (Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>) som beskrevet af Harvie & Weare (1980) plus Sr og Ba. De nyeste datasæt anvendt i programkoderne MULTISCALE (Kaasa, 1998) og SHEMAT (Kühn *et al.*, 2002) kan anvendes i temperaturintervallet 25 °C -150 °C, hvor de første datasæt kun gav rimeligt nøjagtige resultater ved lave temperaturer, omkring 25 °C (Harvie & Weare, 1980; Harvie *et al.*, 1984).

Pitzers beregninger af aktivitetskoefficienterne begynder med en virialudvikling af den ekstra termodynamiske (Gibbs) fri energi  $G^{ex}$  som en real opløsning af elektrolytter besidder i forhold til en ideal opløsning med samme sammensætning:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w \left[ f(I) + \sum_i \sum_j \mathbf{I}_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mathbf{m}_{ijk} m_i m_j m_k \right] \quad (\text{A17})$$

Debye-Hückel leddet  $f(I)$  udtrykker de langtrækkende elektrostatiske kræfter og afhænger kun af ionstyrken. De korttrækkende kræfter udtrykkes ved andenordens leddet  $\mathbf{I}_{ij}(I)$  og tredjeordens leddet  $\mathbf{m}_{ijk}$ .  $n_w$  er antal kg H<sub>2</sub>O og  $m_i$  molaliteten af ionen  $i$ . Hver enkelt af koefficienterne  $\mathbf{I}_{ij}(I)$  og  $\mathbf{m}_{ijk}$ , der udtrykker den specifikke vekselvirkning mellem hhv. ion-dubletter og ion-tripletter, kan ikke bestemmes direkte ved eksperimenter, men bestemte summer og differenser af hhv.  $\mathbf{I}_{ij}(I)$ 'er og  $\mathbf{m}_{ijk}$ 'er kan måles, som påvist af Pitzer (1973). Sammenhængen mellem ekstra fri energi  $G^{ex}$  og aktivitetskoefficient er bestemt ved differentilligningen:

$$\ln g_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \quad (\text{A18})$$

Ved kombinere ligningerne for de afledede af  $G^{ex}/RT$  i summer og differencer af  $I$ 'er og  $m$ ier som er direkte målelige kan aktivitetskoefficienterne for hhv. kationer ( $\gamma_M$ ) og anioner ( $\gamma_X$ ) bestemmes vha. ligningerne:

$$\begin{aligned} \ln g_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca}) \\ + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Psi_{aa'M} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}, \end{aligned} \quad (\text{A19})$$

og

$$\begin{aligned} \ln g_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{Xac}) \\ + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}, \end{aligned} \quad (\text{A20})$$

I ligningerne (A19) og (A20) er anvendt samme notation som Harvie og Weare (1980) benytter, subskripts M, c og c' står for kationer og X, a og a' for anioner.

$$\begin{aligned} F = -A^f \left[ \frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\ + \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'}, \end{aligned} \quad (\text{A21})$$

hvor  $b = 1,2$  og

$$A^f = \frac{\ln(10)}{3} A_g = \frac{2,303}{3} A_g \quad (\text{A22})$$

$B'$  og  $F'$  er de af  $B$  og  $F$  afledede mht. til ionstyrke.  $A_g$  er defineret i lign. (A13).

De variable  $B$  og  $C$  defineres ved et sæt parametre:  $b^{(0)}$ ,  $b^{(1)}$ ,  $b^{(2)}$  og  $C^f$ , der tilpasses eksperimentelle målinger på opløsninger af enkelt-salte. For et salt bestående af monovalente ioner fås

$$B_{MX} = b_{MX}^{(0)} + b_{MX}^{(1)} g(a\sqrt{I}) \quad (\text{A23})$$

$$B'_{MX} = b_{MX}^{(1)} g'(a\sqrt{I}) / I \quad (\text{A24})$$

hvor  $\alpha = 2$  (Pitzer, 1973) og funktionerne  $g$  og dens afledede  $g'$  er bestemt ved:

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)e^{-x}]}{x^2} \quad (\text{A25})$$

$$g'(x) = -2 \frac{1 - (1 + x + \frac{1}{2}x^2)e^{-x}}{x^2} \quad (\text{A26})$$

hvor  $x = \mathbf{a}\sqrt{I}$ . For salte af divalente ioner og ioner med højere ladning fås

$$B_{MX} = \mathbf{b}_{MX}^{(0)} + \mathbf{b}_{MX}^{(1)}g(\mathbf{a}_1\sqrt{I}) + \mathbf{b}_{MX}^{(2)}g(\mathbf{a}_2\sqrt{I}) \quad (\text{A27})$$

$$B'_{MX} = \frac{\mathbf{b}_{MX}^{(1)}g'(\mathbf{a}_1\sqrt{I}) + \mathbf{b}_{MX}^{(2)}g'(\mathbf{a}_2\sqrt{I})}{I} \quad (\text{A28})$$

for divalente ioner er  $\alpha_1 = 1,4$  og  $\alpha_2 = 12$  og for 3-2 og 4-2 elektrolytter er  $\alpha_1 = 2,0$  og  $\alpha_2 = 50$  (Pitzer og Silvester, 1978). Den anden variabel,  $C$ , der benyttes til at definere de termodynamiske egenskaber af en opløsning af et enkelt-salt er bestemt ved:

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^f}{2 \sqrt{|z_M z_X|}} \quad (\text{A29})$$

og koefficienten til  $C_{MX}$ ,  $Z$ , i ligningerne (A19) og (A20) er bestemt ved:

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (\text{A30})$$

De to andre variable,  $\Phi$  og  $\Psi$ , i ligningerne (A19) og (A20) bestemmes ved hjælp af målinger i vandige opløsninger af to forskellige salte.  $\Phi$  afhænger kation-kation og anion-anion vekselvirkningerne mens  $\Psi$  definerer kation-kation-anion og anion-anion-kation vekselvirkningerne.  $\Phi_{ij}$  er givet ved:

$$\Phi_{ij} = \mathbf{q}_{ij} + {}^E\mathbf{q}_{ij}(I) \quad (\text{A31})$$

og dennes afledede:

$$\Phi'_{ij} = {}^E\mathbf{q}'_{ij}(I) \quad (\text{A32})$$

$\mathbf{q}_{ij}$  er den eneste justerbare parameter og defineres for hvert par kationer og hvert par anioner. Leddene  ${}^E\mathbf{q}_{ij}(I)$  og  ${}^E\mathbf{q}'_{ij}(I)$  afhænger af de elektrostatiske påvirkninger mellem usymmetriske kation-kation og anion-anion par som defineret af Pitzer (1975). Størrelsen af  ${}^E\mathbf{q}_{ij}(I)$  og  ${}^E\mathbf{q}'_{ij}(I)$  afhænger kun af ionladning og den samlede ionstyrke, og antager værdierne nul når ij kation-par eller anion-par har samme ladning.

Størrelsen af parametrene  $\Psi_{ijk}$  bestemmes for alle mulige kombinationer af to kationer og en anion eller to anioner og en kation.  $\Psi$  bestemmes normalt for de samme to-salts blandinger som bruges til at bestemme  $\theta_{ij}$  og er derfor konsistent med denne værdi af  $\theta_{ij}$ , samt de individuelle enkelt-salts vekselvirknings parametre.

Det samlede sæt parametre i Pitzer databasen ser herefter ud som følger:

- $\mathbf{b}_{MX}^{(0)}, \mathbf{b}_{MX}^{(1)}, \mathbf{b}_{MX}^{(2)}$  og  $C_{MX}^f$  for hver af de mulige anion-kation par
- $\mathbf{q}_{MN}$  og  $\mathbf{q}_{XY}$  for hver af de mulige anion-anion hhv. kation-kation par
- $\mathbf{y}_{MNX}$  og  $\mathbf{y}_{MXY}$  for hver mulig anion-anion-kation hhv. kation-kation-anion triplet
- $\mathbf{l}_{NI}$  for hvert neutralt ion par
- $\mathbf{x}_{Nca}$  for hver neutral-kation-anion triplet

$\mathbf{b}_{MX}^{(0)}, \mathbf{b}_{MX}^{(1)}, \mathbf{b}_{MX}^{(2)}$  og  $C_{MX}^f$  er hoved elektrolyt parametrene,  $\mathbf{q}_{MN}$  og  $\mathbf{y}_{MNX}$  er parametre for "blandede" elektrolytter.

Aktivitetskoefficienternes temperaturafhængighed beregnes ved at bestemme temperaturafhængigheden af hver enkelt led i ligningerne (A19) og (A20). Både Plummer *et al.* (1988) og Kaasa (1998) benytter nedenstående temperaturfunktion som også anvendtes af Rogers & Pitzer (1981):

$$f(T) = a + b(T - T_r) + c(T^2 - T_r^2) + d\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) + e \ln\left(\frac{T}{T_r}\right) + f\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2}\right) \quad (\text{A33})$$

hvor  $T$  er temperaturen i kelvin  $T_r$  er reference temperaturen, 298.15 K. Parameteren  $a$  svarer derfor til værdien bestemt ved 25°C. Hoved elektrolyt parametrene for makroionerne i havvand er bestemt ved højere temperaturer end 25°, og lign. (A33) kan derfor tilpasses de eksperimentelle data. For de

blandede elektrolyt parametre er antallet af data stadig ret begrænset selv ved 25°C. Pablan & Pitzer (1987) har imidlertid beregnet opløseligheder i blandinger indeholdende KCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O og KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, og fundet meget beskedne temperaturafhængigheder for de blandede elektrolyt parametre.

## Bilag 2. Kemisk sammensætning af saltvand fra MAH-1A boringen

Tabel A2.1. Kemisk analyse af saltvandsprøver fra MAH-1A

Prøve type	Dato (dybde)	Kl.	pH	HCO <sub>3</sub>	Cl	Br	I	SO <sub>4</sub>	Na	K	Mg	Ca	Sr	NH <sub>4</sub>	Ba	Zn
				----- mg/l -----				----- mg/l -----								
Mud. filtrat	2400 m		7.56	307	117400	150		430	4710	60400	80	1080				
Mud. filtrat	2686 m		7.73	341	124600	140		400	4990	66500	170	1070				
Clean up	01-08-02	23.00	6.63	76	6210				3170	520	260	700				
Clean up	02-08-02	0.10	6.86	60	130300	830		260	51430	1140	2810	22470				
Clean up	02-08-02	1.20	6.78	50	129900	820		260	53900	2470	3212	22980				
Clean up	02-08-02	2.55	6.65	46	133500	840		240	54710	1300	2910	23470				
Clean up	02-08-02	3.50	6.79	50	133100	870		240	53510	790	2880	23400				
Air Lift Test	02-08-02	20.30	6.58	46	133500	900		260	54300	1040	2880	23080				
Air Lift Test	02-08-02	22.30	6.39	35	136700	840		240	56400	700	3090	24600				
Air Lift Test	03-08-02	0.30	6.49	34	133100	850		240	53400	710	2960	24300				
Air Lift Test	03-08-02	2.30	6.51	32	136300	870		240	52290	640	2810	22800				
Air Lift Test	03-08-02	4.30	6.52	33	135700	870		260	52980	720	2940	23240				
Air Lift Test	03-08-02	6.30	6.55	33	137000	870		240	53650	690	2910	23480				
BHS#1			6.05	60	132000	790	7.0	272	52900	650	2760	23000	860	21	8.3	5.7
BHS#2			6.05	50	133000	750	7.0	282	54000	650	2550	23100	870	21	3.8	4.7

Prøver af boremudder blev filtreret på GEUS tryk-filtreringsudstyr. Bottom Hole Samples (BHS) udtaget efter air lift test blev analyseret af BWG, Tyskland, de øvrige analyser er udført af GEUS.

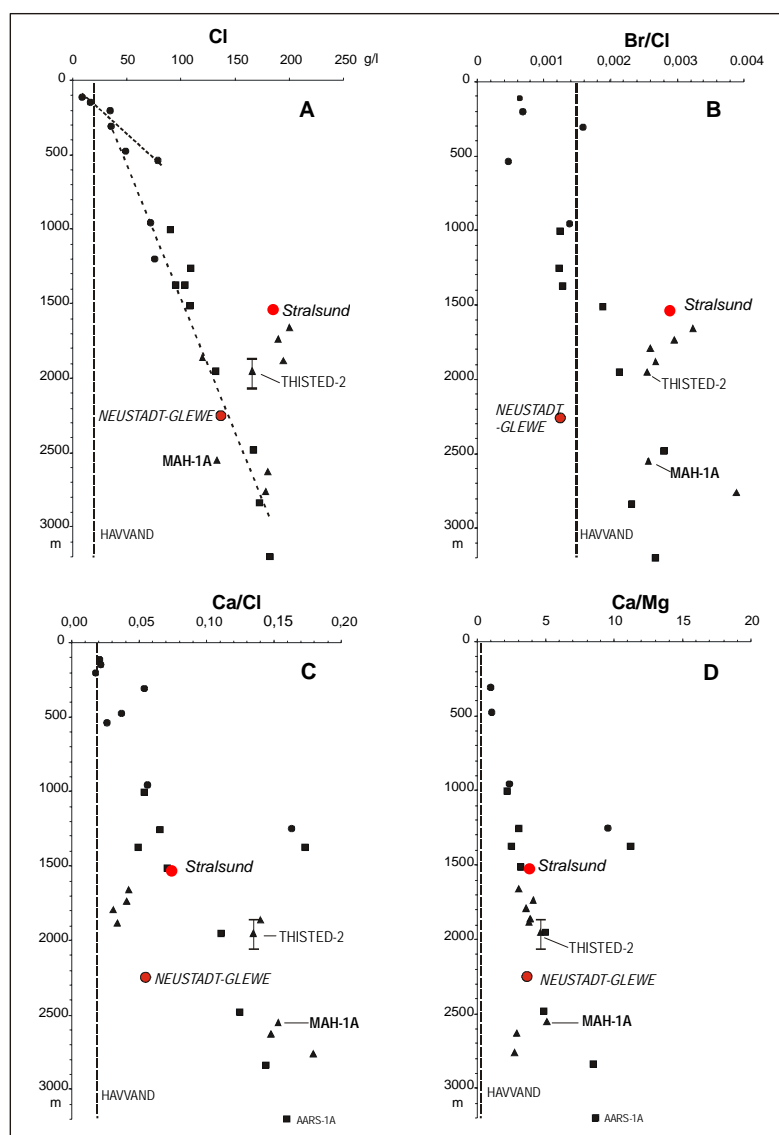
Tabel A2.2. Analyse af gasindhold i formationsvand udtaget med Bottom Hole Sampler

Prøve	G:W ratio	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He	Ar
	vol/vol	----- vol% -----					
BHS#1	1:7	84	7	7	<0.01	1.3	0.5
BHS#2	1:7	88	3	7	<0.01	1.7	0.5

Ekstraktionen og analyse af gas blev udført af BWG, Tyskland.

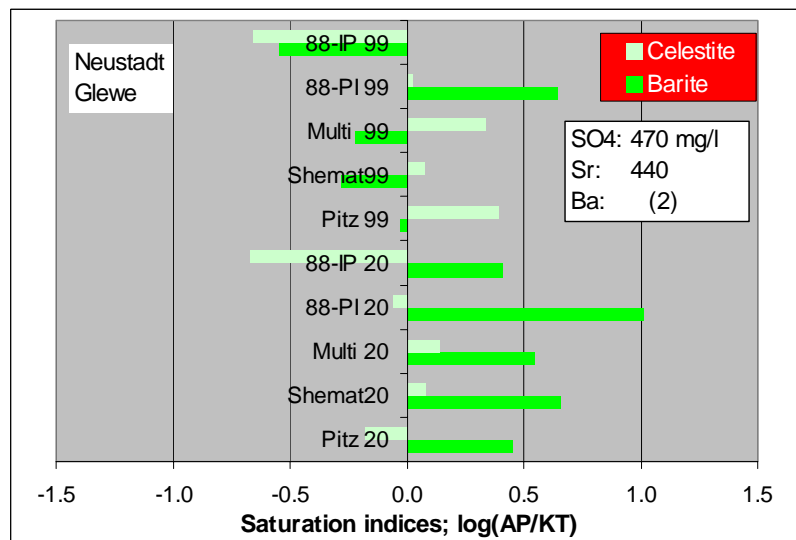
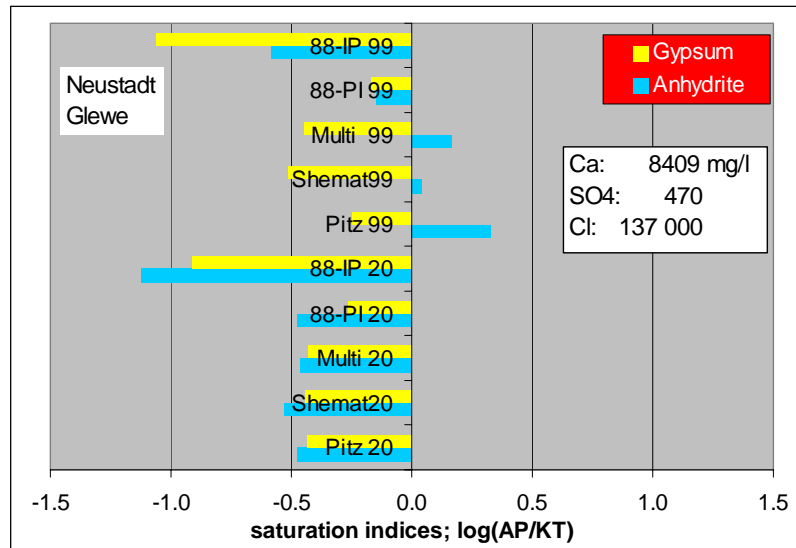
### Bilag 3. Simulering af anhydrits opløsning og genudfældning

Anhydrits opførsel i forbindelse re-injektion er fornylig blevet undersøgt ved computer simuleringer og laboratorieforsøg i forbindelse med opstart af geotermiske anlæg i Nordøsttyskland. Simuleringerne viste at anhydrit i første omgang ville opløses omkring injektionsboringen, fordi geothermalvandet efter afkøling kan opløse mere anhydrit (Kühn *et al.*, 2002), men senere ville genudfældes når vandet opvarmedes længere ude i reservoiret. Et 21 dage langt laboratorieforsøg med en 0,5 m lang anhydrit-cementeret kerne viste opløsning af anhydrit opstrøms (80 °C) og genudfældning nedstrøms (100 °C) (Bartels *et al.*, 2002). Laboratorieforsøget viser at kinetikken omkring anhydrits opløsning og genudfældning er relativ hurtigt, og indikerer dermed at geothermalvand må forventes at reagere relativ hurtigt, hvis overmætning mht. anhydrit opstår i reservoiret.



Figur A3.1. Sammenligning af formationsvandkemi i Stralsund og Neustadt-Glewe med danske boringer.





Figur A3.2 Beregnede mætningsindeks for 4 sulfatmineraller, Neustadt-Glewe formationsvand

Tabel A3.1. Mætningsindeks for sulfatmineraller beregnet for Neustadt-Glewe formationsvand

ID	Anhydrite	Gypsum	Barite	Celestite	temp	Model type
Pitz 20	-0.477	-0.434	0.451	-0.176	20	PHRQPITZ
Shemat20	-0.527	-0.440	0.658	0.080		SHEMAT (mod.phrqpitz)
Multi 20	-0.463	-0.429	0.546	0.143		MultiScale
88-PI 20	-0.478	-0.264	1.016	-0.060		SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 20	-1.121	-0.914	0.408	-0.668		SOLMINEQ.88 ION-PAIR
Pitz 99	0.328	-0.246	-0.028	0.388	99	PHRQPITZ
Shemat99	0.042	-0.510	-0.282	0.076		SHEMAT (mod.phrqpitz)
Multi 99	0.164	-0.445	-0.223	0.338		MultiScale
88-PI 99	-0.147	-0.170	0.647	0.025		SOLMINEQ.88 Pitzer
88-IP 99	-0.581	-1.060	-0.547	-0.658		SOLMINEQ.88 ION-PAIR

Da oplysningerne i de nævnte artikler har relevans for de mulige problemer med anhydritudfældning i reservoiret omkring Margretheholmboringen, er der foretaget en nøjere sammenligning mellem reservoirforholdene og formationsvandskemien i MAH-1A og de to nordtyske boringer i hhv. Stralsund og Neustadt-Glewe. Reservoiret i Stralsund tilhører Mellem Bunter sandstensformationen, der befinder sig i godt 1500 m dybde med en reservoirtemperatur på 58 °C. Reservoiret i Neustadt-Glewe tilhører Mellem Rhaet, 2300 m under terræn med en reservoirtemperatur på 99 °C. Formationsvandskemien i Bunter sandsten i Stralsund (figur A3.1) minder en del om kemien i Tønder-4 & -5 boringer (figur 1), næsten mættet natriumklorid opløsning med et relativt højt Br:Cl forhold. Sidstnævnte indikerer påvirkning fra residualbrine efter udfældning af halit. Neustadt-Glewe vandet er mindre saltholdigt og Br:Cl er markant lavere end i Stralsundvandet.

Beregning af mætningsindeks viser svag overmætning mht. anhydrit for både Stralsund-vandet og Neustadt-Glewe-vandet, men anhydrit (0,4 vægt pct.) er kun med sikkerhed påvist i borekerne fra Stralsundboringen (M. Kühn, *pers. comm.*). Boringerne på begge lokaliteter blev udført med henblik på udnyttelse af geotermisk energi (Stralsund, 1985 og Neustadt-Glewe, 1988), men kun i Neustadt-Glewe er der igangsat en geotermisk produktion. Anlægget har været i drift siden 1995, med en produktion på over 100 m<sup>3</sup>/t, og der har ikke været problemer med driften, bortset fra et midlertidigt problem med delvis tilstopning af filteret i injektionsboringen (Menzel *et al.*, 2000). Årsagen til tilstopningen var jernoxider og calcit, og problemet blev løst ved at tilsætte saltsyre under injektionen i en kort periode.

Der har ikke været tegn på tilstopning af formationen omkring produktionsboringen i Neustadt-Glewe pga. udfældning som følge af trykfald i de 7 år anlægget har været i drift (M. Kühn, *pers. comm.*), selvom risikoen herfor skulle være lige så stor som i Thisted-2 boringen ifølge beregningerne af mæthedsindeks, sammenlign figurerne 11 og A3.2. I de programmer, der inkluderer trykket i beregningerne af mætningsindeks, antages faldet i et minerals opløselighed som følge af trykfald i formationen at være det samme i hele intervallet fra 1 til 1000 bar (Kaasa, 1998). Men en nøjere gennemgang af de få eksperimentelle data der foreligger antyder, at trykkets indflydelse på mineralers opløselighed er mest markant ved meget høje tryk (Kühn *et al.*, 2002). Graden af overmætning som følge af trykfald er muligvis så beskeden i Neustadt-Glewe, at det ikke medfører nogen udfældning af betydning, såfremt vandet er mættet mht. anhydrit under reservoirforhold, som beregningerne af mæthedsindeks indikerer.

Erfaringerne fra Neustadt-Glewe giver anledning til optimisme mht. udnyttelse af Bunter Sandstens formationen i MAH-1A til geotermisk, energi fordi Neustadt-Glewe vandet, der er mættet mht. anhydrit og celestit ikke har givet anledning til udfældning i reservoiret. Det skal dog understreges, at: 1) beregningerne af mæthedsindeks er behæftet med en vis usikkerhed, og 2) anhydrit ikke er påvist i kernerne fra Neustadt-Glewe boringen, så det kan stadig ikke udelukkes, at der kan ske udfældning som følge af trykfaldet under produktion fra MAH-1A boringen.