

Anwendungen von EQ3/6 - Rechnungen auf die geflutete Kaligrube Hope

Von Dr. Horst-Jürgen Herbert und Christian Reichelt^[1]

1 Einleitung

Das 1982 stillgelegte Kalisalzbergwerk Hope der Kali und Salz AG, rund 30 km nördlich von Hannover, wurde mit Salzlösungen geflutet, die bei der Erstellung von Gasspeicherhöhlen im Benther Salzstock anfielen. Zur Erfassung und Registrierung der geochemischen, geomechanischen und geophysikalischen Vorgänge vor, während und nach der Flutung des Bergwerkes wurde ein F+E-Programm erstellt. Hierin war auch der Bau und die Untersuchung eines Abschlußbauwerkes enthalten, wobei unter Drücken von bis zu 2,5 MPa neue Materialien und Verfahren getestet wurden.

Dieses Programm ist Bestandteil der Untersuchungen zum theoretisch nicht auszuschließenden Störfall Wasser- oder Laugeneinbruch in ein Endlagerbergwerk in Salzformationen. Es wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) finanziell unterstützt und vom Institut für Tieflagerung der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH (GSF) und der Kavernen Bau- und Betriebsgesellschaft (KBB) durchgeführt.

Für das Meßprogramm wurden auf vier verschiedenen Sohlen (724 m, 621 m, 500 m und 324 m) 18 Meßstationen eingerichtet, davon 5 Geochemie-, 4 Geomechanik- und 8 Geophysikstationen und ein meßtechnisch aufwendig instrumentiertes Abschlußbauwerk. Die Instrumentierungsarbeiten im Grubengebäude und der Aufbau der Datenerfassungsstation im Meßcontainer über Tage dauerten von August 1983 bis Februar 1984. Die Flutung begann am 12. März 1984. Bis zum 16. Mai 1988 wurden Meßdaten automatisch erfaßt und aufgezeichnet. Die Messungen von über Tage in den Schächten werden bis 1992 weitergeführt.

Die Schwerpunkte des Geochemieprogramms in Hope waren:

1. Beobachtung der Reaktionen zwischen der eingeleiteten NaCl-Lösung und den im Grubengebäude anstehenden löslichen Mineralen und der resultierenden Auflösungs- und Ausscheidungsvorgänge

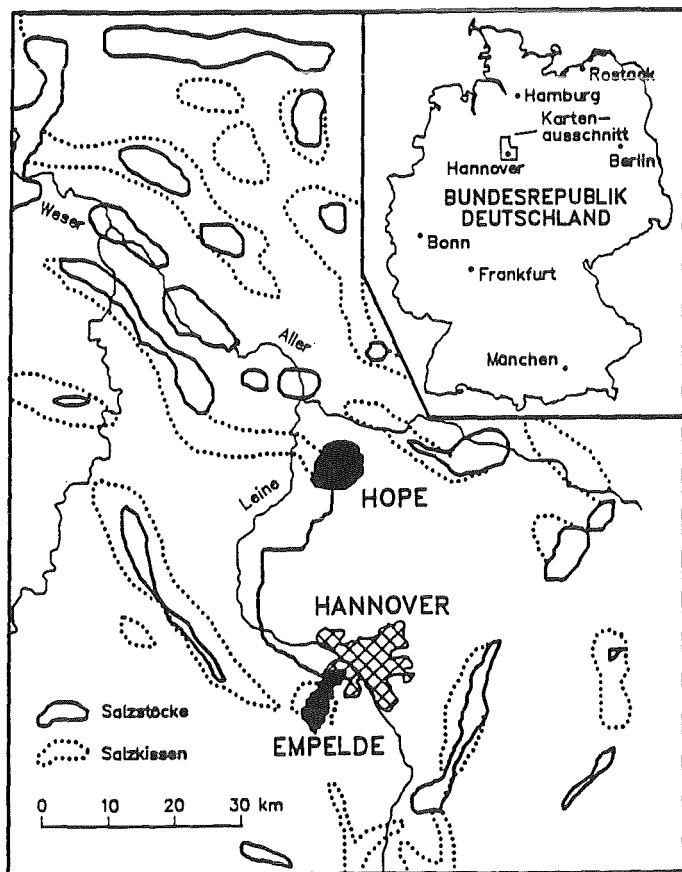


Abb. 1: Oberirdische Pipeline zwischen dem Kavernenohlfeld Empelde und dem Salzstock Hope (nach Herbert & Stöver, 1985^[1])

2. Vergleich der theoretischen Vorausberechnungen mit den beobachteten In-situ-Daten
3. Abschätzung des Zeitraumes, den die Lösung bis zur Sättigung an den im Grubengebäude anstehenden Mineralen benötigt

Das geochemische Programm in Hope wurde von Herbert, Sander & Panzer (1986)^[2] und Herbert (1989)^[3] ausführlich beschrieben. Deshalb sollen hier nur die für das Verständnis der nachfolgenden Ergebnisse notwendigen Einzelheiten mitgeteilt werden.

Im Kalisalzbergwerk Hope sind neben den mächtigen Steinsalzvorkommen Na2 und Na3 die Kalisalzlager Staßfurt und Ronnenberg (K3RoH/K3RoSy/K2H), der Hauptanhydrit A3 und der Salzton T3/T4 durch die Grubenbaue aufgeschlossen. Die wesentlichen Minerale dieser Formationen sind Steinsalz, Sylvinit, Kieserit und Anhydrit, außerdem untergeordnet Polyhalit und Carnallit.

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der in die Grube Hope eingeleiteten Lösung und des abgebauten Kalilagers.

Tab. 1: Zusammensetzung der in die Grube Hope eingeleiteten Lösung und des abgebauten Kalilagers

Analysen der Lösung aus dem Kavernenfeld Empelde vom 25.03.1985	Werksanalyse des abgebauten Rohsalzes (Kali + Salz AG)	Gew.-%	
Na ⁺	119,324	Steinsalz (NaCl)	61,4
K ⁺	0,350	Sylvinit (KCl)	31,7
Ca ⁺	0,508	Kieserit (MgSO ₄ · H ₂ O)	3,4
Mg ⁺	0,149	Anhydrit (CaSO ₄)	1,7
Kat	120,331	Wasser (H ₂ O)	0,9
Cl ⁻	184,702		
SO ₄ ²⁻	2,126		
Dichte:	1,2034 g/ml		
Temperatur:	11,0 °C		
Leitfähigkeit:	218,0 mS/cm		
pH	6,30		

Den größten Einfluß auf die chemische Entwicklung der eingeleiteten NaCl-gesättigten Lösung haben die Minerale Sylvinit, Kieserit und Anhydrit. Der Einfluß von Polyhalit und Carnallit auf die chemische Zusammensetzung der Lösung kann vernachlässigt werden, weil diese Minerale mengenmäßig nur geringfügig im Grubengebäude aufgeschlossen sind.

2 Die physikalischen Parameter der Lösungen

Die untertägige geochemische Instrumentierung umfaßte fünf Stationen, die auf drei verschiedenen Sohlen an vier Standorten mit unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung aufgestellt wurden. Vier der fünf Meßstationen arbeiteten im gefluteten Grubenteil unter Lösung, während die fünfte, am höchsten Punkt des Grubengebäudes die Verhältnisse in einer eingeschlossenen Luftblase registrierte. In der Lösung wurden Temperatur, Druck, Leitfähigkeit Schallgeschwindigkeit und Strömungsgeschwindigkeit gemessen.

Zusätzlich zu den stationären Messungen in der Grube wurden von über Tage Messungen mit mobilen Sonden in den Schächten Hope und Adolfsglück und in einer Meßbohrung in einen Abbau des Kalilagers durchgeführt. Dabei wurden Temperatur, Druck, Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit, Dichte und pH-Wert profiliert bis zu einer Tiefe von 500 m aufgezeichnet. Gleichzeitig wurden Proben aus unterschiedlichen Teufen genommen und chemisch analysiert.

In Abbildung 2 sind Beispiele von Meßkurven aus den Schächten Hope und Adolfsglück sowie aus der Meßbohrung in den Abbau im Kalilager gezeigt.

Sondenmessungen von über Tage wurden von 1985 bis 1991 jährlich durchgeführt, beginnend im April 1985, als die eingeleitete Lösung die 500-m-Sohle überflutete, die tiefste Sohle der Schächte Hope und Adolfsglück. Die Meßbohrung in den Abbau im Kalilager wurde erst im Sommer 1987 erstellt.

Die gesammelten Daten liefern sowohl qualitative als auch halb-quantitative Aussagen über Mineralumwandlungen, Temperaturverteilung und Transportvorgänge in gefluteten Grubengebäuden.

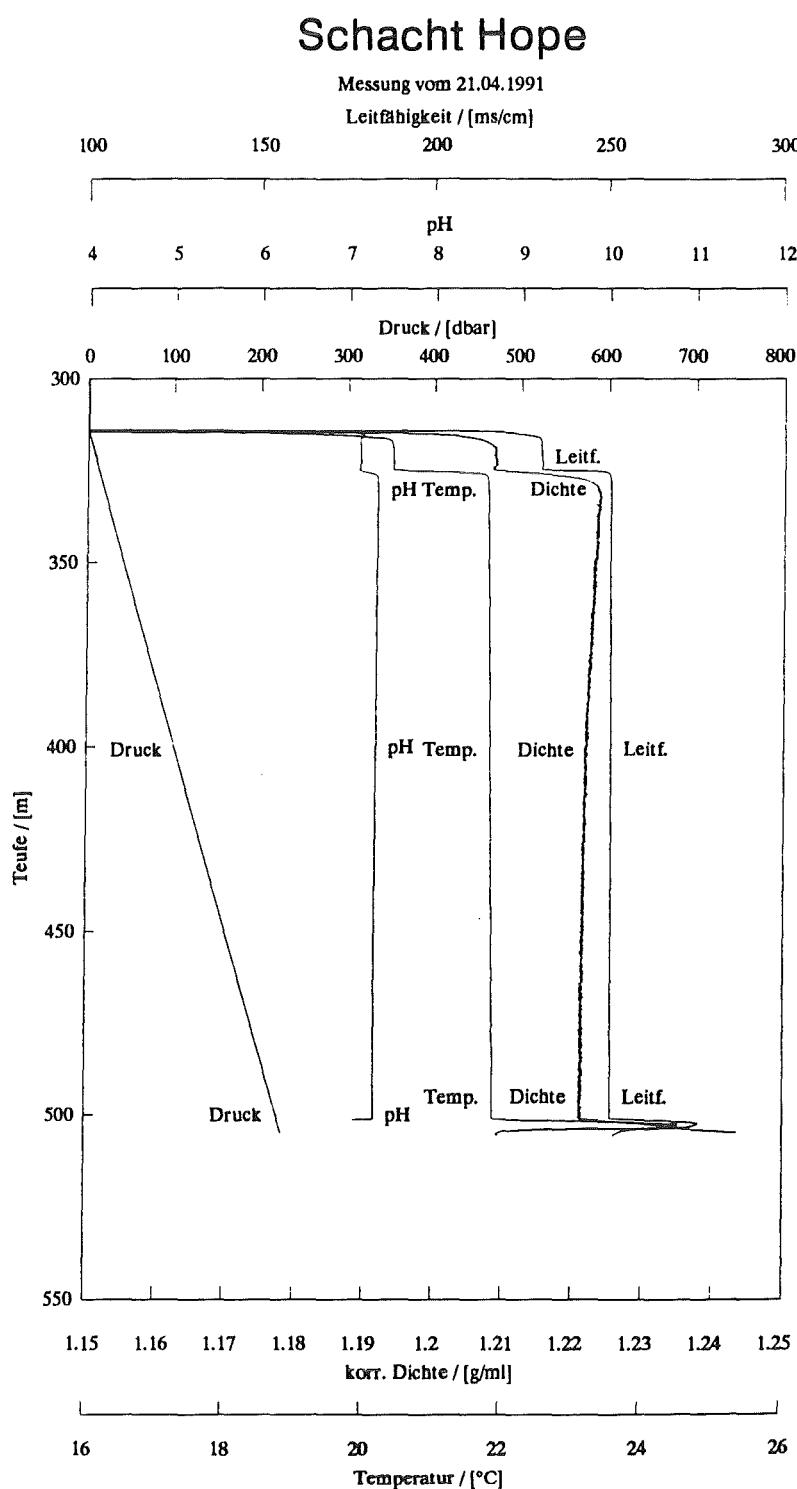


Abb. 2: Messungen der physikalischen Parameter der Lösungen in den Schächten Hope und Adolfsglück sowie in der Meßbohrung in den Abbau im Kalilager

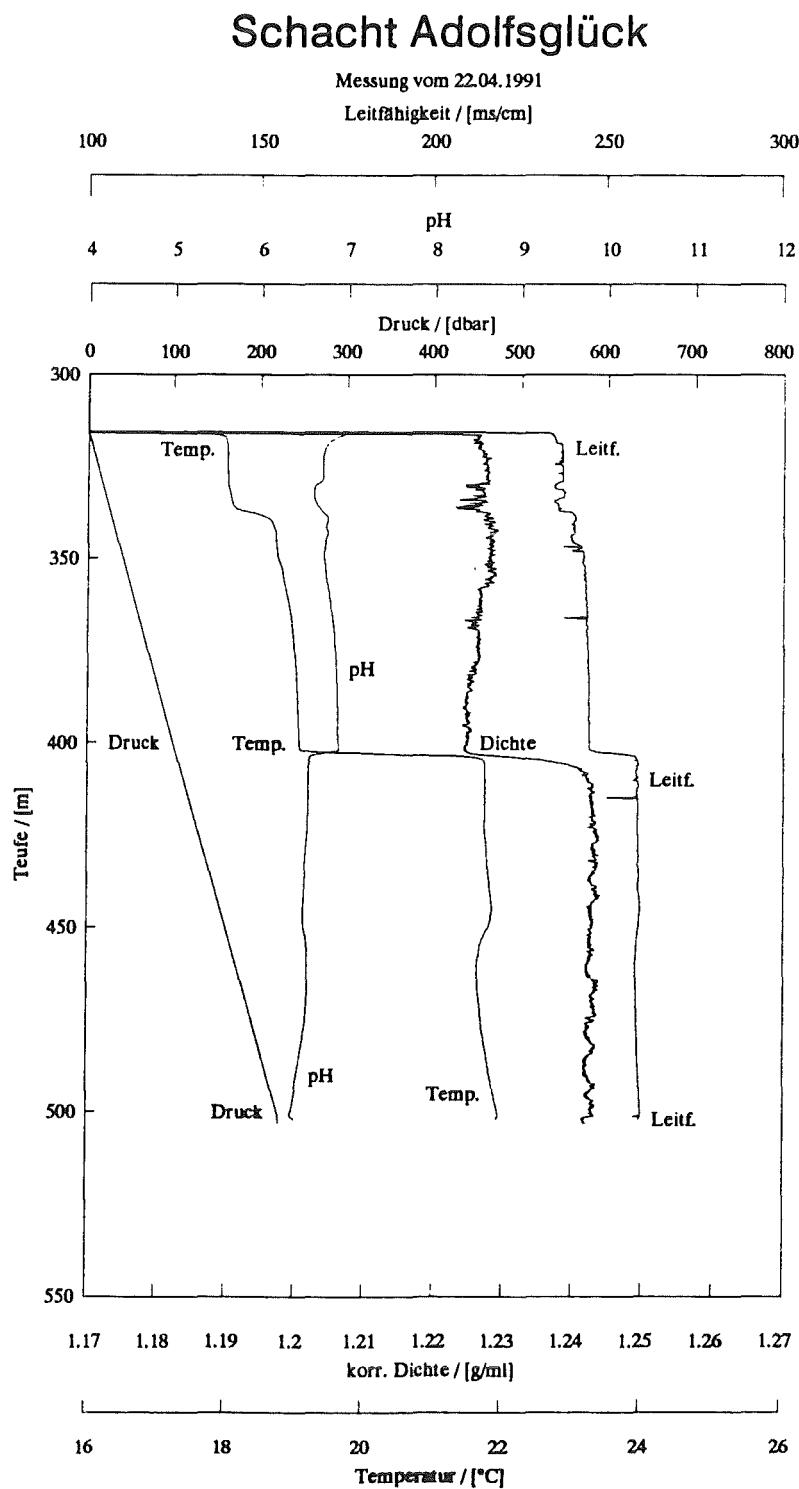


Abb. 2: Fortsetzung

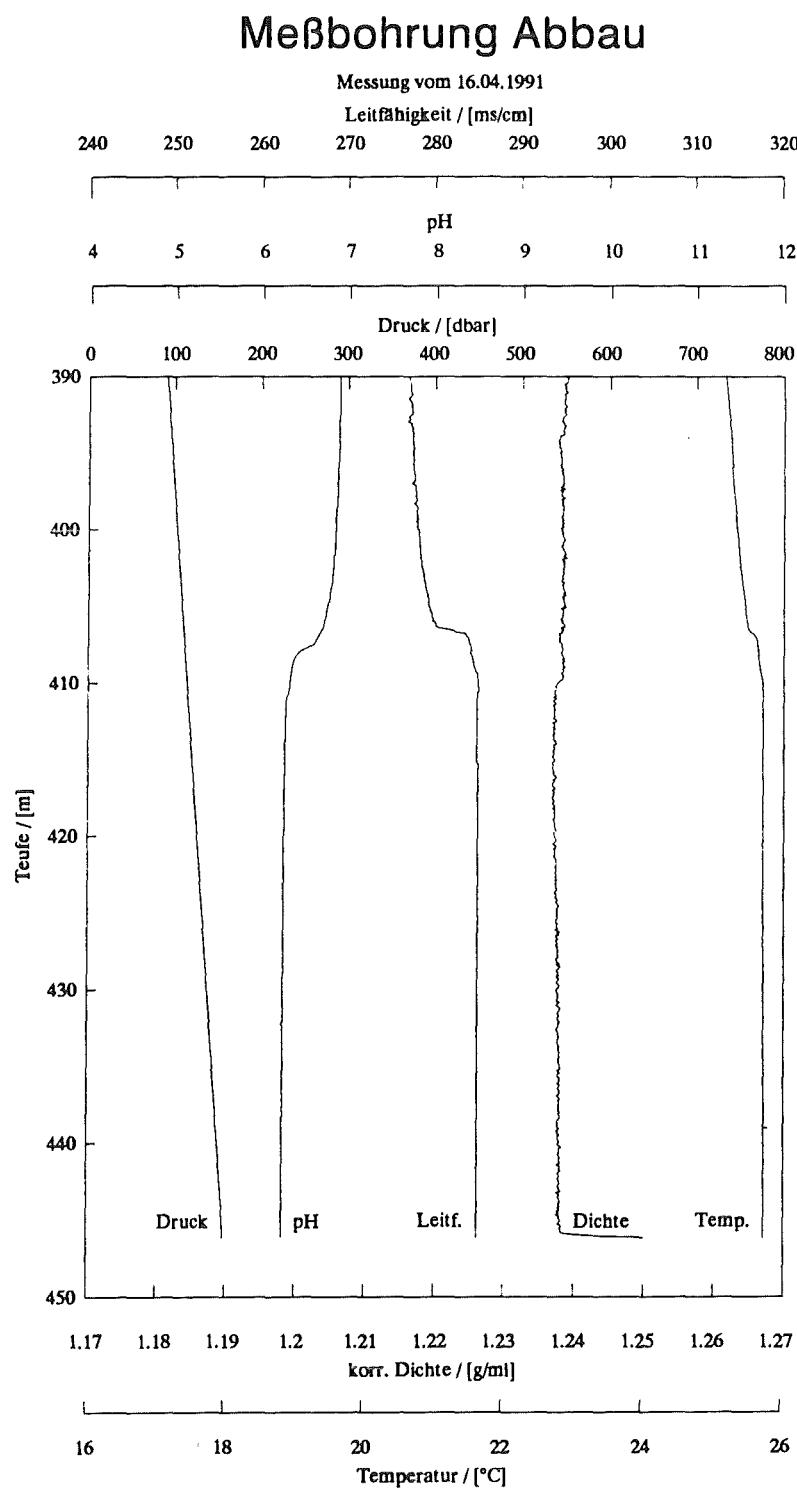


Abb. 2: Fortsetzung

3 Die chemische Entwicklung der Lösungen

Die allgemein ablaufenden Reaktionen beim Kontakt von Wasser mit verschiedenen Zechstein-Salzformationen sind von Herbert & Sander (1989)^[4] beschrieben worden; Tabelle 2 zeigt hier einige Beispiele. In Tabelle 3 werden die Zusammensetzungen der Lösungen an den non-varianten Punkten Q, M und R gezeigt.

Tab. 2: Qualitative Beschreibung der Reaktionen beim Kontakt von Wasser mit verschiedenen Zechstein-Salzformationen (nach Herbert & Sander, 1989)

Wasser in Kontakt mit:

Halit + Anhydrit	-->	NaCl- + CaSO ₄ - gesättigte Lösung
Halit + Anhydrit + Polyhalit	-->	NaCl- + CaSO ₄ - gesättigte Lösung mit Weiterentwicklung in Richtung auf Q
Halit + Hartsalz (Sylvin + Kieserit)	-->	M-Lösung mit allmählicher Weiterentwicklung in Richtung auf Q (Gleichgewicht kann nicht erreicht werden)
Halit + Carnallit (Carnallit + Kieserit)	-->	allmähliche Entwicklung der Lösung von Punkt Q nach Punkt R (Punkt R ist Gleichgewichtslösung)
Halit + Carnallit + Hartsalz	-->	Q-Lösung, die Lösung bleibt am Punkt Q und produziert in einem Kreisprozeß ständig Kainit

Tab. 3: Zusammensetzungen der Lösungen an den non-varianten Punkten Q, M und R (nach Herbert & Sander, 1989)

Symbol	[mol/kmol H ₂ O]	Bodenkörper
M	48,4 Na ⁺ 28,4 K ⁺ 35,5 Mg ⁺⁺ 119,8 Cl ⁻ Dichte 1,285 [g/cm ³]	Halit Sylvin Glaserit Schönit
Q	8,4 Na ⁺ 11,6 K ⁺ 73,4 Mg ⁺⁺ 5,1 SO ₄ ²⁻ 156,6 Cl ⁻ Dichte 1,292 [g/cm ³]	Halit Sylvin Carnallit Kainit
R	4,0 Na ⁺ 5,0 K ⁺ 8,0 SO ₄ ²⁻ 180,0 Cl ⁻ Dichte 1,311 [g/cm ³]	Halit Carnallit Kainit Kieserit
0 (Null)	55,48 Na ⁺ 55,48 Cl ⁻ Dichte 1,198 [g/cm ³]	Halit

Vier Jahre lang wurden die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Lösungen in der Grube Hope beobachtet. Einige Ergebnisse sind in der Abbildung 3 dargestellt. Allgemein zeigt sich ein Anstieg der Gehalte an KCl und MgSO₄ sowie ein Abfall der Gehalte an NaCl und CaSO₄. Die KCl-Konzentration erreicht sehr schnell einen hohen Wert und bleibt danach praktisch konstant. Dies deutet auf Sättigung mit Sylvin hin. Die MgSO₄-Konzentration steigt langsam und stetig an. Eine Sättigung an Kieserit ist nicht erreicht. Der Abfall der NaCl-Konzentration entspricht dem Anstieg an KCl und MgSO₄. Die starken Änderungen an CaSO₄, ebenso wie die der Ionen Ca⁺⁺ und SO₄²⁻, weisen darauf hin, daß das quinäre System Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O zur Beschreibung der Vorgänge nicht ausreicht, sondern das hexäre System Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O herangezogen werden muß. Folglich wird dann auch nicht das Mineral Glaserit (K₃Na(SO₄)₂) gebildet, sondern die Minerale Glauberit (Na₂Ca(SO₄)₂) und Syngenit (K₂Ca(SO₄)₂ • H₂O).

Im Anfangsstadium des Hope-Projektes waren Herbert & Sander (1987)^[5] davon ausgegangen, daß die in Hope ablaufenden chemischen Reaktionen hauptsächlich durch die Minerale Sylvin und Kieserit beeinflußt werden. Demzufolge sollte das quinäre System Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O die ablaufenden Reaktionen beschreiben. Für eine NaCl-gesättigte Lösung im Kontakt mit Sylvin und Kieserit wurde die quantitative Reaktionsgleichung aufgestellt. Die Auflösung von Kieserit und Sylvin sowie die Bildung von Glaserit und Halit wurden damit vorausgesagt und die Mengen der aufgelösten und neugebildeten Minerale bis zum Punkt M berechnet (Herbert & Sander, 1987; Herbert & Sander, 1989).

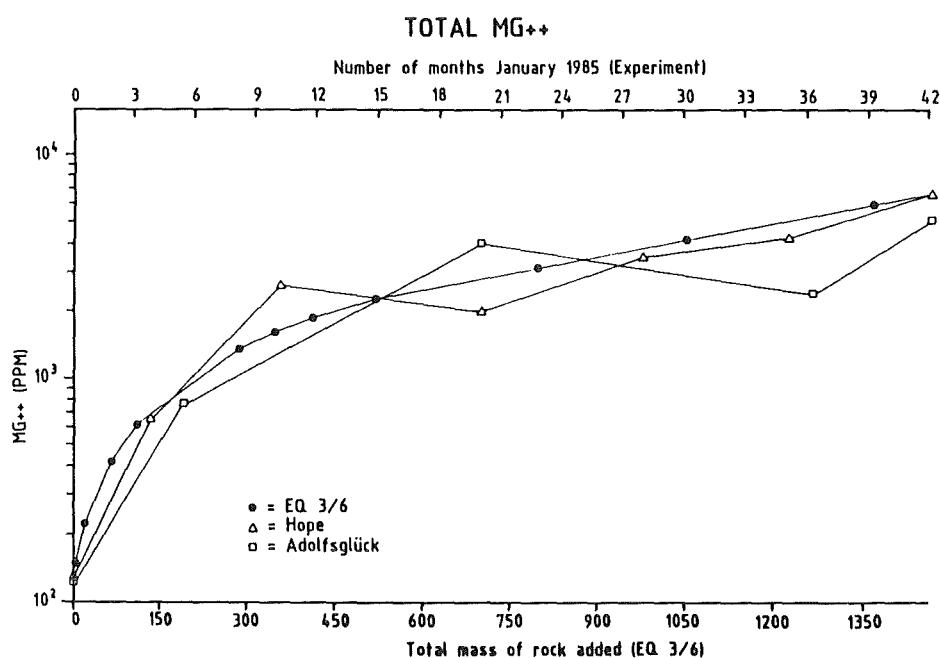
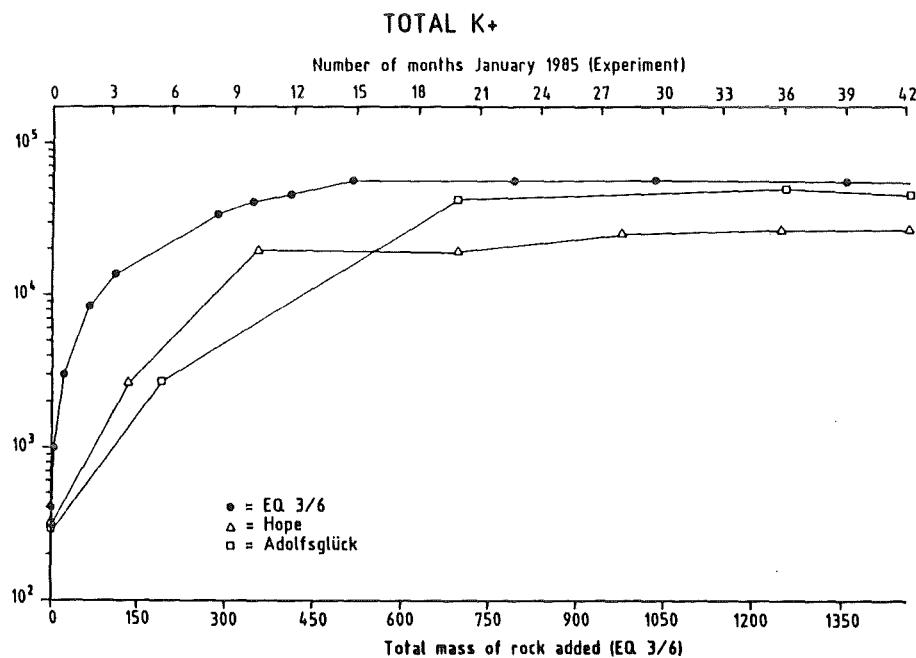


Abb. 3: Änderung der Konzentrationen der Ionen K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ und SO₄²⁻ in den Lösungen der Schächte Hope und Adolfsglück in 500 m Teufe. Vergleich der gemessenen chemischen Zusammensetzung mit Ergebnissen der Modellierung der Reaktionen mit dem geochemischen Rechenprogramm EQ3/6 (Herbert, Cloke and Khabiri, 1987^[6]; Herbert, 1990^[7])

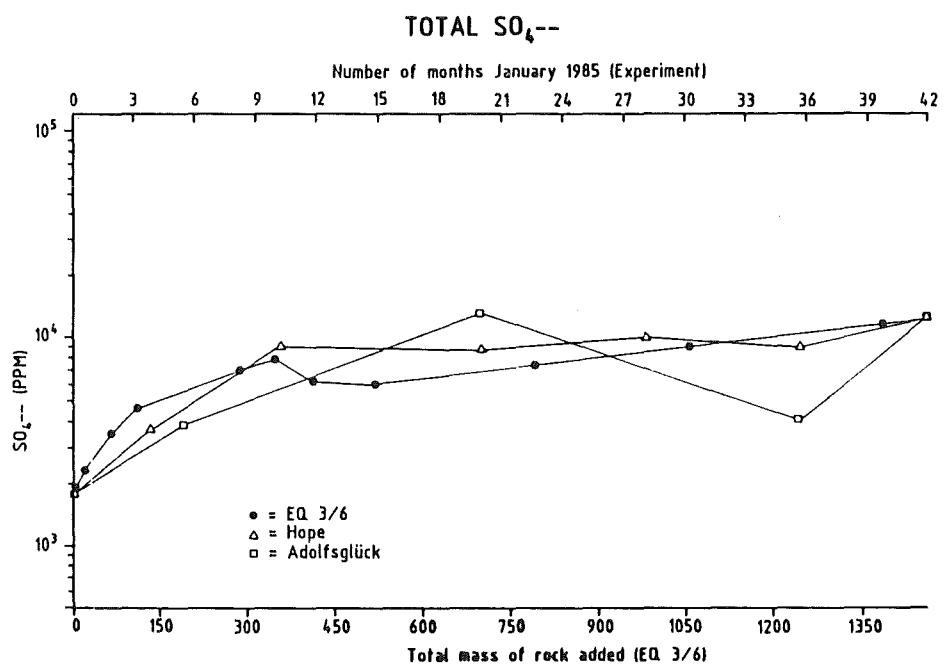
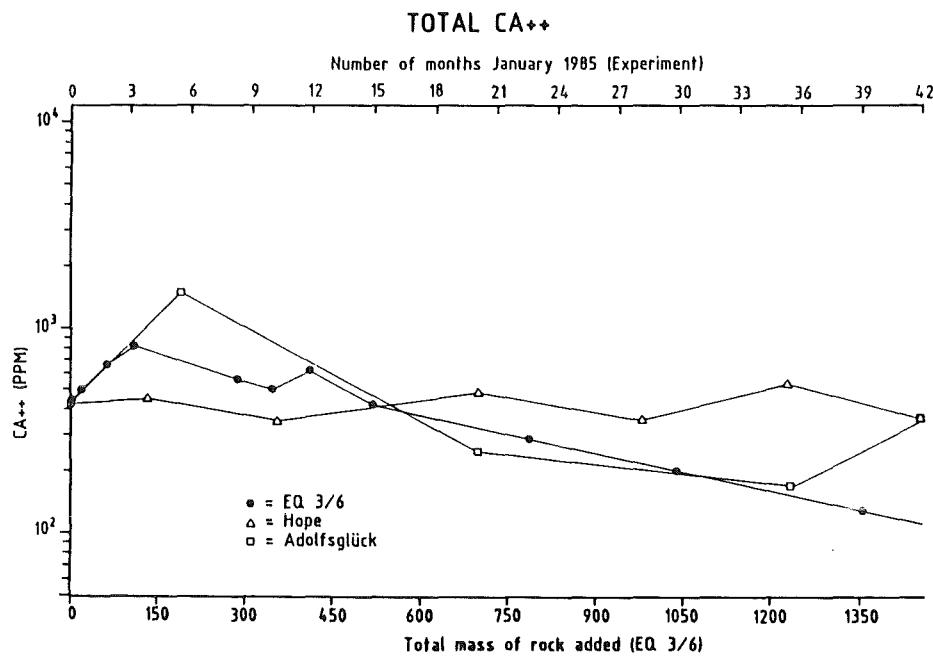


Abb. 3: Fortsetzung

4 Modellrechnungen der beobachteten geochemischen Vorgänge

Für die geochemischen Modellrechnungen des Meßprogramms Hope werden die Rechenprogramme EQ3 und EQ6 eingesetzt (Clore, Herbert Khabiri, 1987). Diese Rechenprogramme bieten umfangreiche Möglichkeiten zur Anpassung an die verschiedensten Situationen, soweit ausreichendes Datenmaterial zur Verfügung steht. Für die hochsalinaren Lösungen und Minerale, die bei der Flutung der Kaligrube Hope beteiligt sind, enthalten die Daten von Harvie, Moller, und Weare (1984)^[9] alle nötigen thermodynamischen Informationen. Zusammen mit dieser Datenbasis wurde die Option zum Einsatz der Pitzergleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ausgewählt. Vor der Modellierung der Reaktionen wurden zur Kontrolle mehrere experimentelle Bestimmungen von D'Ans (1933)^[10] nachgerechnet. Zusätzlich wurden die Ergebnisse mit dem berechneten Jaenecke-Diagramm für das System Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O nach Harvie und Weare (1980)^[10] verglichen. In beiden Fällen gab es gute Übereinstimmungen.

Zur Modellierung des Reaktionverlaufes erwartet EQ6 relative oder absolute Lösegeschwindigkeiten von Sylvan und Kieserit aus dem aufgeschlossenen Mineralverbund. Da diese Daten aber nicht zur Verfügung stehen, wurde die vereinfachende Annahme gemacht, daß diese Minerale entsprechend ihrem Mengenverhältnis im Kalilager aufgelöst werden. Dies entspricht annähernd dem Verhältnis der Oberflächen, die der Lösung ausgesetzt sind. Die Ergebnisse der mit diesem Ansatz ausgeführten Rechnungen decken sich sehr gut mit den Beobachtungen (Abb. 3). Nimmt man andererseits an, daß sich, wegen der anfänglich größeren Untersättigung an Kieserit in Vergleich zu Sylvan, beide Minerale mit gleicher Geschwindigkeit auflösen, so kann nur die Anfangsphase der Reaktion gut modelliert werden. Die Abweichungen der Modellrechnungen von dem beobachteten Kurvenverlauf lassen vermuten, daß sich die Lösegeschwindigkeiten verändern. Die Auflösung des Kieserits ist zu Anfang schneller, als es entsprechend dem Mengenverhältnis angenommen wurde, entspricht dieser fast während der gesamten Untersuchung und wird bei Annäherung der Lösung an die Sylvinsättigung langsamer. In diesem Fall sollte man erwarten, daß nach dem Erreichen der Sylvinsättigung aller der Lösung ausgesetzte Kieserit gelöst wird und die Geschwindigkeit, mit der sich die Zusammensetzung der Lösung in Richtung auf Kieseritsättigung weiterentwickelt, sehr stark abnimmt. Dies deckt sich gut mit den bisherigen Beobachtungen.

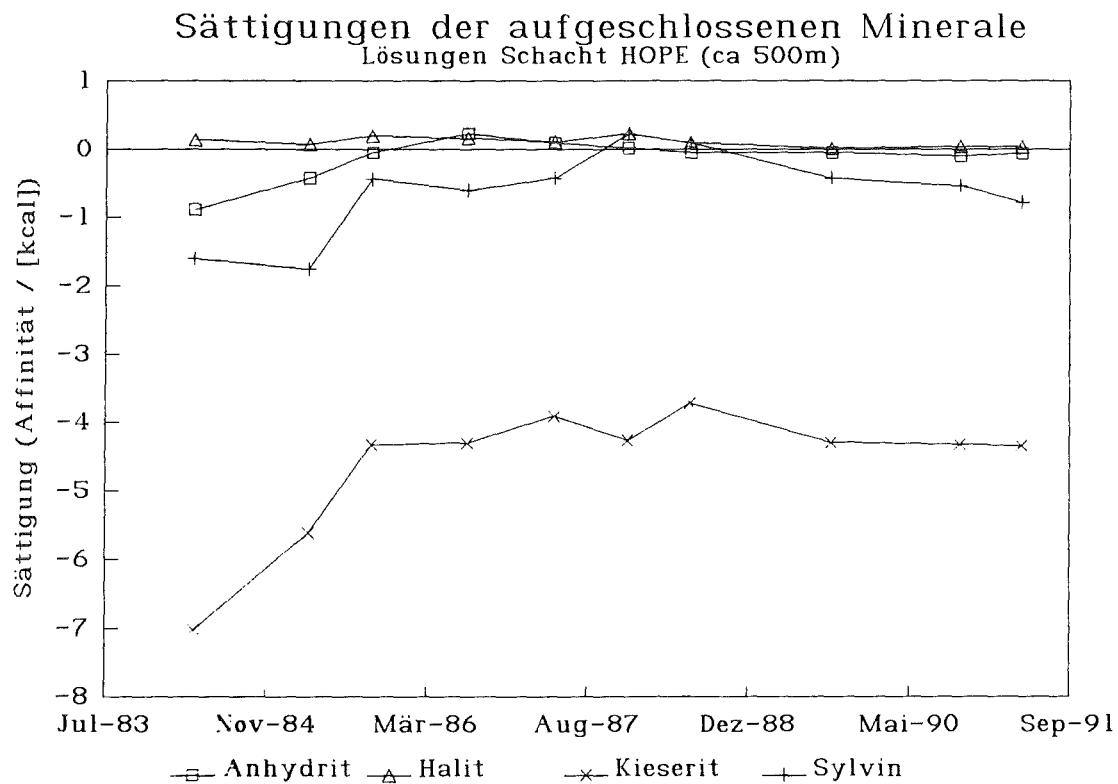


Abb. 4: Entwicklung der Mineralsättigungen der Lösungen in den Schächten Hope und Adolfsglück sowie in der Meßbohrung in den Abbau im Kalilager

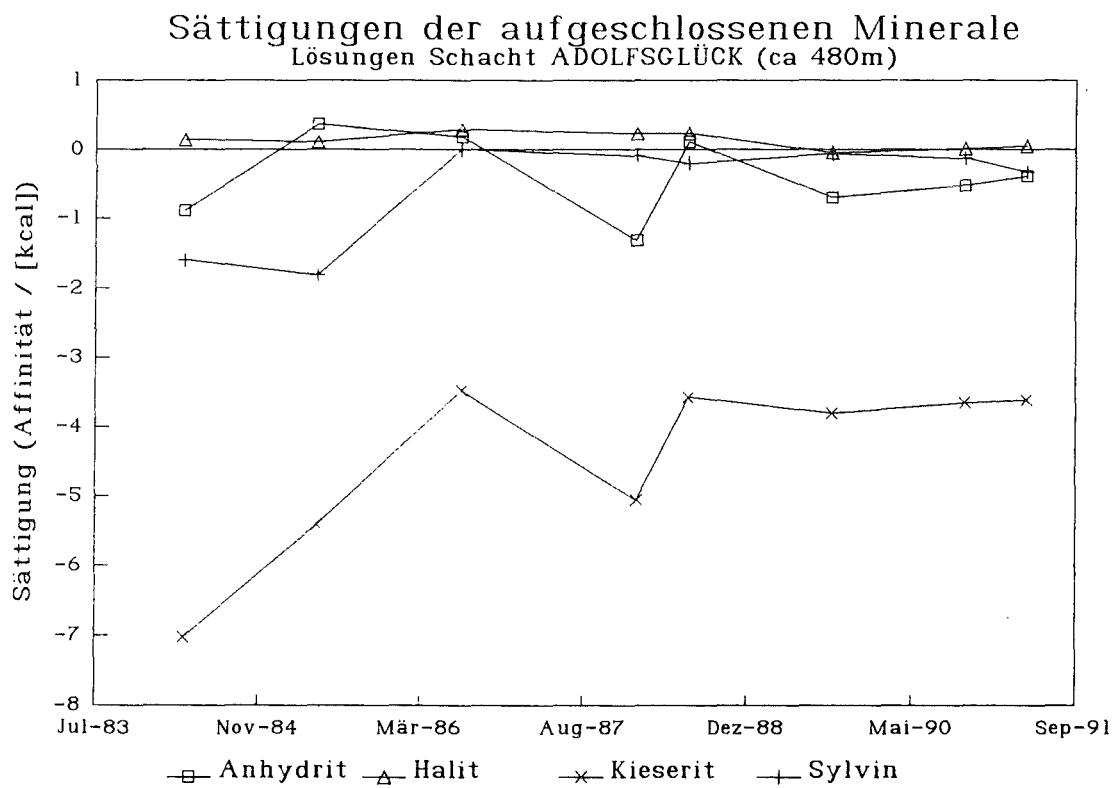
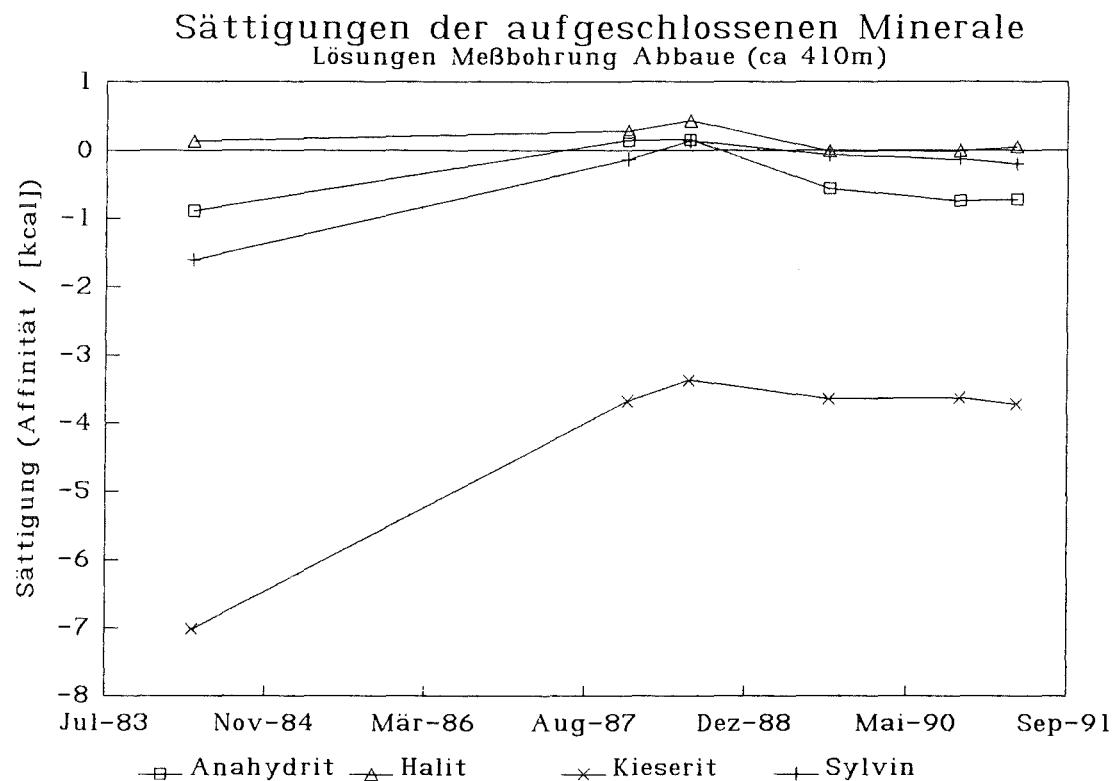


Abb. 4: Fortsetzung

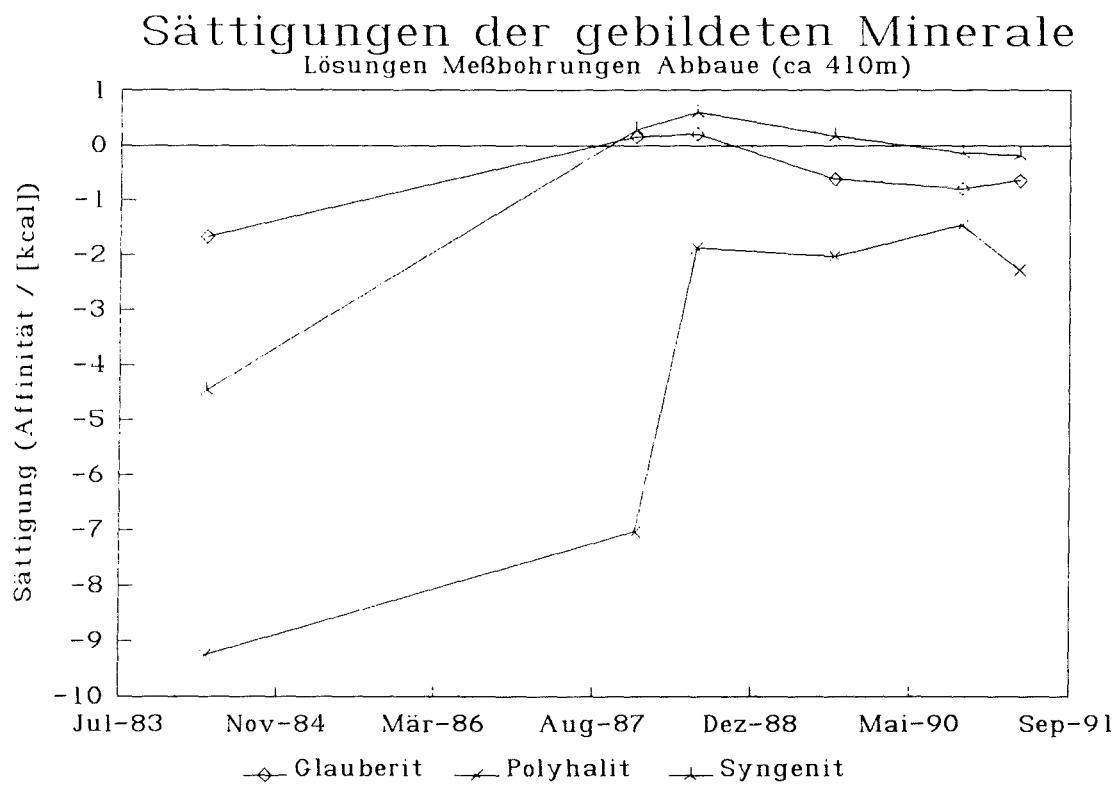
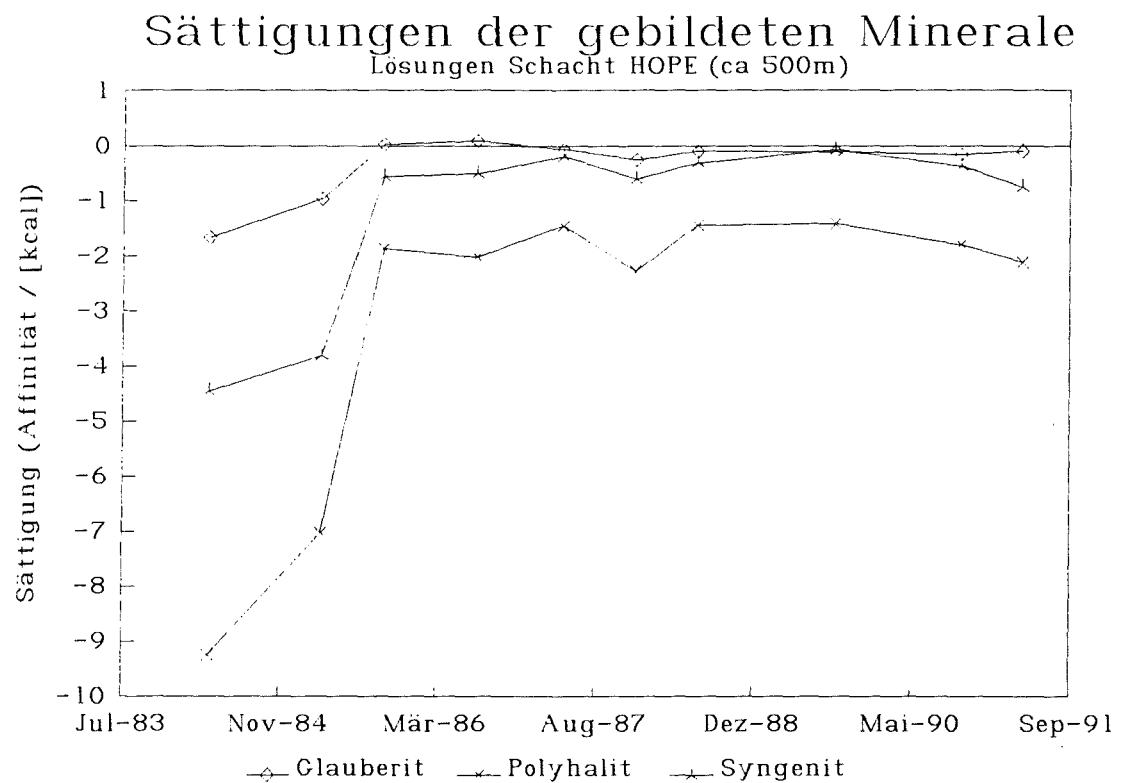


Abb. 4: Fortsetzung

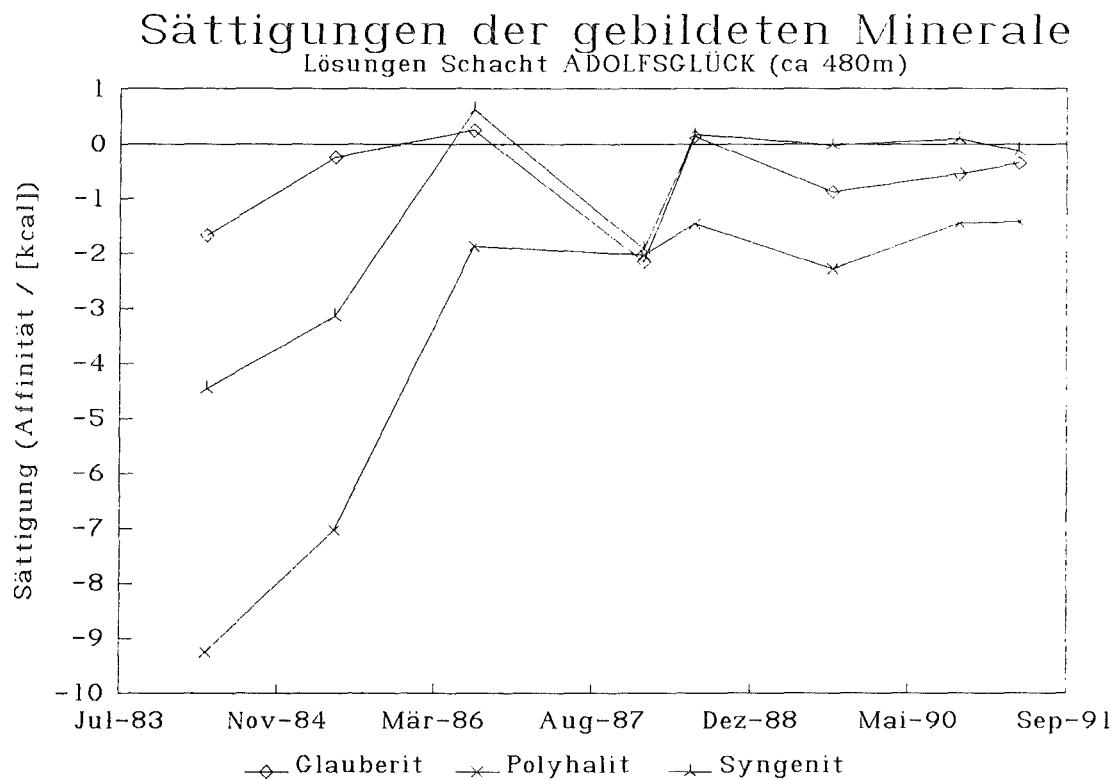


Abb. 4: Fortsetzung

Abb. 4 zeigt die Entwicklung der Sättigungsindizes (Affinitäten) der Minerale in den Lösungen. Die Modellierungen des thermodynamischen Zustands der Lösungen mit dem Rechenprogramm EQ3 zeigen sehr klar, daß kein Glaserit sondern Glauberit und Syngenit gebildet werden. Dies zeigt eindeutig, daß das quinäre System zur Beschreibung der Vorgänge in Hope nicht ausreicht, es muß hier das hexäre System verwendet werden. Die Modellierung zeigt auch, daß die eingeleitete Lösung an Halit gesättigt war. Die Halitsättigung ist während der gesamten Beobachtungszeit gegeben, obwohl ständig, entsprechend dem Anstieg der Kalium- und Magnesiumsalze, Halit ausgeschieden wird.

Während die Sättigung an Sylvan und Anhydrit bereits wenige Monate nach der Flutung erreicht wurde, ist Kieserit auch nach vier Jahren noch weit von der Sättigung entfernt. Ursache hierfür ist vermutlich die Tatsache, daß im Grubengebäude nicht genügend Kieserit zur Verfügung steht. Es erscheint auch unwahrscheinlich, daß die Kieseritsättigung jemals erreicht wird. Überraschenderweise hat die Auflösung von Anhydrit eine wesentliche Rolle im Chemismus der Lösungen in Hope gespielt. Die Auflösung von Anhydrit und Sylvan führt zur Bildung der Minerale Glauberit und Syngenit. Parallel zum Anstieg der Mg^{++} -Konzentration nähert sich Polyhalit zwar der Sättigung, aber ebenso wie beim Kieserit kann diese nicht erreicht werden.

5 Quantitative Betrachtung der Umlösungsprozesse in Hope

Den folgenden Angaben liegt eine grobe Näherungsrechnung zugrunde. Ausgangsbasis waren die chemische Zusammensetzung der Lösungen und die Modellrechnungen mit EQ3/6. 1,6 Millionen m^3 NaCl-Lösung wurden in die Grube eingeleitet. Bis Juni 1988 hat jeder Liter Lösung mit 1,4 kg Kalisalz (Tab. 1) reagiert. Damit wurden 2,24 Millionen Tonnen oder 1,06 Millionen m^3 Kalisalz durch die Umlösungsprozesse beeinflußt. Dabei wurden 710 080 Tonnen Sylvan und 76 160 Tonnen Kieserit aufgelöst. Das Kalisalz besteht aus feinkörnig verwachsenem Halit, Sylvan, Kieserit und Anhydrit. Aus diesem Verband wurden Sylvan, Kieserit und teilweise Anhydrit herausgelöst. Damit ist der mechanische Verbund stark beeinträchtigt. Es ist vorstellbar, daß die zurückbeibenden Halit- und Anhydritanteile als Salzgrus herunterrieseln und sich als Salzgrus am Boden der Kammern sammeln. Auf diese Weise wurden 634 319 m^3 Halit und 12 820 m^3 Anhydrit mehr oder weniger "zersetzt".

Literatur

1. Herbert, H.-J., and Stöver, W. H. (1985): Research Work during and after the Flooding of an abandoned Potash Mine in Northern Germany. - Paper presented at the SMRI Autumn Meeting 1985 in Houston, Texas
2. Herbert, H.-J., Sander, W., and Panzer, D. (1986): Results of the Geochemical Survey Programme Accompanying the Flooding of the Potash Salt Mine Hope in Northern Germany - Paper presented at the SMRI Autumn Meeting 1986 in Amsterdam 26 S.
3. Herbert, H.-J. (1989): GSF-Bericht 5/89 - Geochemische Vorgänge bei der Flutung des Kalisalzbergwerkes Hope, Abschlußbericht des Teilvorhabens Geochemie des FE-Vorhabens Hope: Untersuchungen endlagerrelevanter Vorgänge vor, während und nach der Flutung des Salzbergwerkes Hope. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München 1989
4. Herbert, H.-J., and Sander, W. (1989): Chemical Evolution of Water and Brines in Contact with different Zechstein Salt Formations. - Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 127, S. 637-644
5. Herbert, H.-J., und Sander, W. (1987): Die Flutung des Kalibergwerks Hope - Ergebnisse des geochemischen Meßprogramms. - Kali und Steinsalz (1987) H. 10 S. 326-333
6. Cloke, P., Herbert, H.-J., and Khabiri, S. (1987): Modeling of geochemical processes in the Zechstein formation with EQ3 and EQ6 computer codes. - GSF internal report on the USA/FRG Near Field Geochemistry Workshop in Albuquerque, N. M.
7. Herbert, H.-J. (1990): Geochemical Aspects of Water Rock Interactions in Salt. - Paper presented at the SMRI Fall Meeting 1990 in Paris
8. Harvie, C. E., Moller, N., Weare, J. H. (1984): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strength at 25 °C. - Geochim. Cosmochim. Acta, 48, SS. 773-752
9. D'Ans, J. (1933): Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. - Verlaganstalt für Ackerbau mbH, Berlin
10. Harvie, C. E., and Weare, J. H. (1980): The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25 °C. - Geochim. Cosmochim. Acta, 44, SS. 981-997