



u^b

b
**UNIVERSITÄT
BERN**

**Auswirkung von
Temperaturveränderungen auf die
geochemische Zusammensetzung von
oberflächennahen
Grundwasservorkommen in der
Schweiz**

Bern, 28.10.2024

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Hydrologie, CH-3003 Bern
Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer: Universität Bern, Institut für Geologie, Gruppe für Gestein-Wasser Interaktion

Autoren: Christoph Wanner, Daniela van den Heuvel

Begleitung BAFU: Marc Schürch, Stefanie Wirth, Stephanie Zimmermann

Hinweis: Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zusammenfassung

Die Löslichkeit von Mineralien sowie deren Lösungsgeschwindigkeit sind temperaturabhängig. Daraus folgt, dass Temperaturveränderungen im Grundwasser zu Mineralreaktionen und somit zu einer Veränderung der natürlichen, anorganischen Zusammensetzung des Grundwassers führen. Diese ergibt sich aus Stoffen, die primär auf natürliche Weise aus Böden und Gestein ins Grundwasser gelangen. Dazu gehören zum Beispiel Hauptinhaltsstoffe wie Calcium, Magnesium, Hydrogencarbonat oder Sulfat und Spurenelemente wie zum Beispiel Silizium, Arsen, oder Chrom. Um mögliche negative Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Grundwassers zu verhindern, schreibt die Gewässerschutzverordnung (GSchV) vor, dass durch Wärmeintrag oder -entzug die Temperatur des Grundwassers um höchstens 3 °C verändert werden darf. Weil dies eine strenge Auflage für die geothermische Nutzung des Untergrundes darstellt, verlangt die Motion Jauslin, dass die Nutzung des tiefen Untergrunds für Wärmenutzung und -speicherung von dieser 3 °C-Regel ausgenommen wird. Gleichzeitig verlangt die Motion aber auch, dass generell – also nicht nur im tiefen Untergrund – die Grundlagen so geändert werden, dass der Spielraum im Grundwasser bezüglich maximaler Temperaturveränderung durch Wärmenutzung oder Wärmespeicherung optimal erhöht wird. Dabei dürfen aber der Schutz des als Trinkwasser genutzten oder die von Grundwasser abhängigen Lebensräume nicht beeinträchtigt werden. Die Motion wurde von den eidgenössischen Räten angenommen.

Als Grundlage für die Überarbeitung der GSchV hinsichtlich der 3 °C-Regel beschreibt dieser Bericht die bei Temperaturänderungen zu erwartenden Auswirkungen auf die Grundwasserzusammensetzung für die wichtigsten oberflächennahen Grundwasserleiter der Schweiz. Dabei liegt der Fokus auf den für die Trinkwassernutzung verwendbaren, Sauerstoff führenden oberflächennahen Grundwasservorkommen, für welche auch nach der Überarbeitung der GSchV eine Obergrenze für erlaubte Temperaturänderungen gelten soll. Gemäss Richtlinie des Fachverbandes für Wasser, Gas und Wärme (SVGW) ist die Temperatur von Trinkwasser zu jeder Jahreszeit bei der Abgabe an die Kundschaft auf maximal 25 °C beschränkt. Daher fokussiert der Bericht auf die Evaluation der Änderungen der Wasserzusammensetzung im Temperaturbereich von 0-30 °C.

Die Dokumentation der zu erwartenden Änderungen der Grundwasserzusammensetzung erfolgt in drei Schritten. Nach einer kurzen Einführung werden in Kapitel 2 die theoretischen Auswirkungen von Temperaturveränderungen für die wichtigsten oberflächennahen Grundwasserleiter der Schweiz mit Hilfe von hydrogeochemischen Modellierungen und theoretischen Überlegungen aufgezeigt. In Kapitel 3 erfolgt dann eine Dokumentation von Aquiferwärmespeicherprojekten im Ausland, welche auch Resultate von ergänzenden Laborexperimenten beinhaltet. Experimentelle Studien sind relevant, weil sie spezifisch Informationen über Konzentrationsänderungen von Inhaltsstoffen liefern, die nur bedingt mit theoretischen Betrachtungen quantifiziert werden können. Weil die Änderung der Wasserzusammensetzung mit höherer Temperatur zunimmt, werden in diesem Kapitel auch Auswirkungen von Temperaturen von höher als 30 °C aufgezeigt. Zudem werden auch Projekte beschrieben, bei denen die Konzentrationen einzelner oder mehrerer Inhaltsstoffen bereits vor der Temperaturänderung ausserhalb der in der TBDV festgelegten Werte liegen oder bei denen Prozesse stattfinden, die gemäss GSchV verboten sind. Somit sind die aufgezeigten Änderungen quantitativ nicht in jedem Fall repräsentativ für die untiefen, trinkwasserführenden Grundwasserleiter der Schweiz. Nichtsdestotrotz zeigen die vorgestellten Projekte qualitativ an, in welche Richtung und in welcher Magnitude die chemischen Veränderungen zu erwarten sind. Kapitel 4 stellt schliesslich eine Synthese der vorangehenden Kapitel dar, in welcher die Auswirkungen von Temperaturerhöhungen auf die Grundwasserqualität zusammengefasst werden. Das Gleiche gilt für sekundäre bzw. gekoppelte Effekte wie die Veränderung der Durchlässigkeit in den Grundwasserleitern sowie die allfällige Verstopfung von Zu- und Ableitungen bei Grundwasserbrunnen, welche Probleme bei der Förderung von Grundwasser verursachen können.

Die Labor- und Feldexperimente, welche bisher im Rahmen von Aquiferwärmespeicherprojekten durchgeführt wurden, ergeben ein relativ klares Bild über die bei Temperaturänderungen zu erwartenden Auswirkungen auf die geochemische Zusammensetzung von Grundwasser. Insbesondere unterscheiden sich die Auswirkungen für verschiedene Sedimente nicht grundsätzlich und lassen sich gut mit theoretischen Überlegungen zu Lösungs-, Fällungs-, Sorptions- und Desorptionsreaktionen erklären. Daher können die Auswirkungen für den in diesem Bericht evaluierten Temperaturbereich von 0-30 °C für die wichtigsten oberflächennahen Grundwasserleiter der Schweiz in etwa abgeschätzt werden.

Für alle oberflächennahen Grundwasserleiter der Schweiz ist zu erwarten, dass Auswirkungen auf die geochemische Grundwasserzusammensetzung nur dort auftreten, wo die Grundwassertemperatur verändert wird. Im Abstrom von Temperaturänderungen sind keine Auswirkungen zu erwarten. Auch in den von Temperaturveränderungen beeinflussten Bereichen dürften die Auswirkungen zudem unproblematisch sein. Für das in weiten Teilen der Schweiz vorkommende karbonatreiche Grundwasser ist gemäss hydrogeochemischen Modellierungen mit einer Abnahme der Konzentration von Kalzium (Ca^{2+}) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) von ca. 1 respektive 10 mg/L pro Grad Temperaturerhöhung zu rechnen. Zudem dürfte in den meisten oberflächennahen Grundwasserleitern der Schweiz aufgrund der Zunahme der Quarzlöslichkeit die Konzentration von Silizium um ca. 0.15 mg/L pro Grad Temperaturerhöhung zunehmen, sofern im Gestein des Grundwasserleiters genügend Silikatminerale vorhanden sind. Im Gegensatz zu den Hauptinhaltsstoffen sind die für Spurenelemente zu erwartenden Konzentrationsänderungen weniger gut abzuschätzen und können nicht zuverlässig modelliert werden. Nichtsdestotrotz gibt es basierend auf experimentellen Untersuchungen bisher keine Hinweise darauf, dass sich die Konzentrationen von Spurenelementen bei Temperaturänderungen im Bereich von 0-30 °C aufgrund von rein hydrogeochemischen Reaktionen (ohne die Koppelung von chemischen und mikrobiellen Prozessen) um mehr als einen Faktor zwei verändern.

Obwohl die Auswirkungen in der Regel gering sein dürften, kann die Temperaturzunahme auch im Bereich von 0-30 °C in den folgenden Situationen möglicherweise zu Problemen führen:

- **Ausfällung von Kalzit:** Aufgrund der Abnahme der Kalzitlöslichkeit mit zunehmender Temperatur stellt die Ausfällung von Kalzit ein nicht zu vernachlässigendes Problem dar, wenn die Grundwassertemperatur erhöht wird. Allerdings beschränken sich die negativen Auswirkungen wie Verstopfung in der Regel auf die obertägigen Wärmetauscher von Wärmespeicheranlagen und deren Ableitungen.
- **Mobilisierung von Arsen und Chrom:** Wenn die Grundwassertemperatur im Bereich von 0-30 °C erhöht wird, besteht ein gewisses Risiko, dass die Anforderungswerte für Trinkwasser gemäss TBDV für Chrom(VI) und Arsen lokal (d.h. im Einflussbereich der Temperaturerhöhung) nicht mehr erfüllt sind. Für Arsen bezieht sich diese Aussage auf die ganze Schweiz währenddem sie für Chrom vor allem für das westliche Molassebecken gilt. Der Grund ist, dass in diesen Gebieten die Hintergrundwerte von Arsen und Chrom nur relativ knapp unter dem Anforderungswert für Trinkwasser sind. Somit kann es bei einer temperaturbedingten Zunahme dieser Konzentrationen möglicherweise zu einem Überschreiten der Anforderungswerte kommen.
- **Koppelung von mikrobiologischen und hydrogeochemischen Prozessen:** Die stärksten Auswirkungen von Temperaturänderungen auf die geochemische Zusammensetzung von oberflächennahen Grundwasservorkommen sind dann zu erwarten, wenn es zu einer starken Koppelung von mikrobiellen und hydrogeochemischen Prozessen kommt. Dies kann zu reduzierenden Bedingungen und zur reduktiven Auflösung von Fe- und Mn-Hydroxiden führen, was lokal (d.h. im Einflussbereich der Temperaturerhöhung) die Freisetzung von sorbierten, toxischen Spurenelementen wie zum Beispiel Arsen zur Folge haben kann. Es ist davon auszugehen, dass unter Worst-Case Bedingungen eine solche Koppelung die Konzentration von Spurenelementen auch im Temperaturbereich von 0-30 °C deutlich verändern kann.

Im Gegensatz zum Wärmeintrag sind aus hydrogeochemischer Sicht beim Entzug von Wärme (d.h. bei der Abnahme der Temperatur) keine nennenswerten Probleme zu erwarten. Sollte der Untergrund dabei zum Teil gefrieren, könnte dies möglicherweise anders aussehen. Entsprechende Auswirkungen wurden in diesem Bericht allerdings nicht untersucht.

Die für Wärmeinträge identifizierten möglichen Probleme erfordern, dass solche Aktivitäten mit einem Monitoring begleitet werden müssen, sofern das thermisch beeinflusste Aquifervolumen nicht vernachlässigbar ist. Empfohlen wird insbesondere, dass im Vorfeld von Wärmeinträgen die lokalen Hintergrundwerte von Chrom und Arsen bestimmt und diese Parameter periodisch im unmittelbaren Abstrom gemessen werden. Solche Messungen können als Frühwarnsystem dienen, und eine frühzeitige Anpassung der Betriebsparameter erlauben, bevor unerwünschte Wasserveränderungen im Grundwasserleiter auftreten. Aufgrund der Wichtigkeit der Koppelung von mikrobiellen und hydrogeochemischen Prozessen wird zudem empfohlen, dass zumindest im Vorfeld von Wärmeinträgen auch eine standortspezifische mikrobiologische Evaluation durchgeführt wird, um das Risiko für eine mikrobielle verursachte Verschiebung der Redoxbedingungen besser abschätzen zu können.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Inhaltsverzeichnis	6
1. Einleitung	7
2. Theoretische Auswirkung von Temperaturänderungen auf die Grundwasserzusammensetzung	8
2.1. Minerallösung und Mineralfällung	10
2.1.1. Karbonatreiches Grundwasser: Kalzit-Kohlensäure Gleichgewicht.....	10
2.1.2. Sulfatreiches Grundwasser: Kalzit-Kohlensäure-Dolomit-Gips-Gleichgewicht	11
2.1.3. Grundwasser in kristallinen Gesteinen: Quarz-Gleichgewicht	12
2.2. Freisetzung von adsorbierten Spurenelementen	12
2.3. Veränderung der Redoxbedingungen	15
3. Experimentell und im Feldmasstab beobachtete Auswirkungen von Temperaturänderungen auf die Wasserzusammensetzung	17
3.1. Wärmespeicherversuche in Wittstock, Deutschland inkl. ergänzende Laborversuche	17
3.2. Tieftemperatur-Aquiferwärmespeicheranlagen in den Niederlanden inkl. ergänzende Laborversuche	22
3.3. Hochtemperatur-Aquiferwärmespeicher University of Minnesota	27
3.3.1. Speicherhorizont – FIG Grundwasserleiter	29
3.3.2. Anordnung Versuchsanlage.....	30
3.3.3. Änderung der Grundwasserchemie während der Speicherung	31
3.3.4. Mischen mit in-situ Grundwasser	34
3.4. Hochtemperatur-Aquiferwärmespeicher Neubrandenburg	34
4. Schlussfolgerungen	39
4.1. Allgemeine Auswirkungen von Temperaturveränderungen auf die geochemische Zusammensetzung von oberflächennahen Grundwasservorkommen in der Schweiz	39
4.2. Potentielle Probleme und Empfehlungen	41
4.2.1. Ausfällung von Kalzit.....	41
4.2.2. Mobilisierung von Arsen und Chromat	44
4.2.3. Koppelung von mikrobiologischen und hydrogeochemischen Prozesse: Mikrobielle induzierte Veränderung der Redoxbedingungen und Mobilisierung von sorbierten, toxischen Elementen	45
5. Literatur	46

1. Einleitung

Die Löslichkeit von Mineralien sowie deren Lösungsgeschwindigkeit sind temperaturabhängig. Daraus folgt, dass Temperaturveränderungen im Grundwasser zu Mineralreaktionen und somit zu einer Veränderung der geochemischen Grundwasserzusammensetzung führen. Um mögliche negative Auswirkungen auf die Grundwasserzusammensetzung zu verhindern, schreibt die Gewässerschutzverordnung (GSchV) vor, dass durch Wärmeeintrag oder -entzug die Temperatur des Grundwassers um höchstens 3 °C verändert werden darf. Weil dies eine strenge Auflage für die geothermische Nutzung des Untergrundes darstellt, verlangt die Motion Jauslin, dass die Nutzung des tiefen Untergrunds für Wärmenutzung und -speicherung von dieser 3°C Regel ausgenommen wird. Gleichzeitig verlangt die Motion aber auch, dass generell – also nicht nur im tiefen Untergrund – die Grundlagen so geändert werden, dass der Spielraum im Grundwasser bezüglich maximaler Temperaturveränderung durch Wärmenutzung oder Wärmespeicherung optimal erhöht wird. Dabei dürfen aber der Schutz des als Trinkwasser genutzten oder die von Grundwasser abhängigen Lebensräume nicht beeinträchtigt werden. Die Motion wurde von den eidgenössischen Räten angenommen.

Um die Grundlage für die Überarbeitung der GSchV hinsichtlich der 3 °C-Regel zu erarbeiten, hat die Gruppe für Gestein-Wasser Interaktion am Institut für Geologie, Universität Bern den Auftrag erhalten, die bei Temperaturänderungen zu erwartenden Auswirkungen auf die natürliche, anorganische Grundwasserzusammensetzung zu identifizieren. Diese ergibt sich aus Stoffen, die primär auf natürliche Weise aus Böden und Gestein ins Grundwasser gelangen. Dabei liegt der Fokus auf den für die Trinkwassernutzung nutzbaren oberflächennahen Grundwasservorkommen, für welche auch nach der Überarbeitung der GSchV eine Obergrenze für erlaubte Temperaturänderungen gelten soll. Gemäss Richtlinie des Fachverbandes für Wasser, Gas und Wärme (SVGW) ist die Temperatur von Trinkwasser zu jeder Jahreszeit bei der Abgabe an die Kundschaft auf maximal 25 °C beschränkt (SVGW, 2020). Daher fokussiert dieser Bericht auf die Evaluation der Änderungen der Wasserzusammensetzung im Temperaturbereich von 0-30 °C. Der Fokus auf die für die Trinkwasserversorgung nutzbaren, aeroben, d.h. sauerstoffführenden Grundwasservorkommen ist auch der Grund, warum hier nur Konzentrationsänderungen an Standorten diskutiert werden, wo die Zusammensetzung des Grundwassers durch geogene, also natürliche Quellen kontrolliert ist. Das heisst, mögliche Konzentrationsänderungen von anthropogen, wie zum Beispiel bei belasteten Standorten, eingetragenen Stoffen sind in diesem Bericht ausgeklammert.

Die Dokumentation der zu erwartenden Änderungen der chemischen Grundwasserzusammensetzung erfolgt in drei Schritten. In Kapitel 2 werden die theoretischen Auswirkungen von Temperaturveränderungen für die wichtigsten oberflächennahen Grundwasserleiter der Schweiz mit Hilfe von hydrogeochemischen Modellierungen und theoretischen Überlegungen aufgezeigt. In Kapitel 3 erfolgt dann eine Dokumentation von Aquifer-Wärmespeicherprojekten im Ausland sowie von vereinzelt Laborexperimenten. Experimentelle Studien sind relevant, weil sie spezifisch Informationen über Konzentrationsänderungen von Inhaltsstoffen liefern, die nur bedingt mit theoretischen Betrachtungen quantifiziert werden können. Dies gilt insbesondere für den Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC), dessen Löslichkeit nicht durch Mineralreaktionen (z.B. Lösung von Karbonatminerale) kontrolliert ist. Das Gleiche gilt zudem für Spurenelemente, dessen Konzentrationen im Grundwasser vor allem durch die Gehalte an akzessorischen Mineralien mit erhöhten Spurenelementgehalten im Grundwasserleiter kontrolliert werden (Wanner et al., 2023). Ein Beispiel dafür ist die Kontrolle der Arsenkonzentration durch den Gehalt an As-führendem Pyrit (Arsenopyrit) in kristallinen Grundwasserleiter der Alpen. Weil das Ausmass der Änderung der Wasserzusammensetzung mit höherer Temperatur zunimmt, werden in diesem Kapitel auch Projekte zusammengefasst, bei denen die Zieltemperatur höher als 30 °C war. Zudem werden auch Projekte beschrieben, bei denen die Konzentrationen einzelner oder mehrerer Inhaltsstoffe bereits vor der Temperaturänderungen über den in der TBDV festgelegten Werte liegen oder bei denen Prozesse

stattfinden (z.B. Mischung verschiedener Grundwasserstockwerke), die gemäss GSchV verboten sind. Auch wenn die aufgezeigten Änderungen quantitativ somit nicht auf die untiefen Grundwasserleiter mit nutzbarem Grundwasser der Schweiz übertragen werden können, zeigen sie doch qualitativ an, in welche Richtung und in welcher Magnitude die chemischen Veränderungen zu erwarten sind. Dies ist wichtig, weil es weltweit nur wenige gut dokumentierte Fallstudien gibt.

Kapitel 4 stellt schliesslich eine Synthese der vorangehenden Kapitel dar, in welcher die Auswirkungen von Temperaturerhöhungen auf die geochemische Zusammensetzung des Grundwassers zusammengefasst werden. Dieses Kapitel beinhaltet zudem eine Diskussion von sekundären bzw. gekoppelten Effekten wie die Veränderung der Durchlässigkeit in den Grundwasserleitern sowie die allfällige Verstopfung von Zu- und Ableitungen bei Grundwasserbrunnen, welche Probleme beim Betrieb von Geothermieanlagen verursachen können.

2. Theoretische Auswirkung von Temperaturänderungen auf die Grundwasserzusammensetzung

Die geochemische Zusammensetzung von Grundwasser hängt von der mineralogischen Beschaffenheit des Grundwasserleiters sowie von der Verweilzeit des Grundwassers im Untergrund ab. Zudem spielen die Gehalte an gelöstem O₂ und CO₂, welche im Wesentlichen durch die biologische Aktivität des Bodens kontrolliert sind, sowie die Zusammensetzung des infiltrierenden Wassers (aus Niederschlag oder Oberflächengewässern) eine wichtige Rolle. Die Temperatur ist ein wichtiger Faktor, weil die gekoppelten Gas- und Mineralgleichgewichte temperaturabhängig sind und die Lösungsgeschwindigkeit von Mineralen mit zunehmender Temperatur zunimmt. Dementsprechend sind die Auswirkungen von Temperaturveränderungen auf die geochemische Grundwasserzusammensetzung ebenfalls abhängig von der mineralogischen Beschaffenheit des Grundwasserleiters.

Die Gehalte an anorganischen Hauptinhaltsstoffen und Spurenelementen in oberflächennahem Grundwasser in der Schweiz wurden kürzlich in einer vom BAFU in Auftrag gegebenen Studie über anorganische Hintergrundwerte bestimmt (Wanner et al., 2023). Dazu wurde die Schweiz basierend auf Analysen von knapp 550 Messstellen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA in 17 verschiedene geologische Klassen in Fest- und Lockergesteins-Grundwasserleitern unterteilt (Abb. 1). Diese Studie hat gezeigt, dass die regionalen Unterschiede in der Regel relativ gering sind und die Hintergrundwerte von Hauptinhaltsstoffen mit Ausnahme von Sulfat um weniger als eine Grössenordnung variieren. Deshalb werden die Auswirkungen von Temperaturänderungen im Folgenden für drei übergeordneten Typen von oberflächennahem Grundwasser beschrieben, welche im Wesentlichen das ganze Spektrum der geochemischen Zusammensetzung der gelösten anorganischen Inhaltsstoffe von oberflächennahem Grundwasser in der Schweiz abdecken (Tabelle 1).

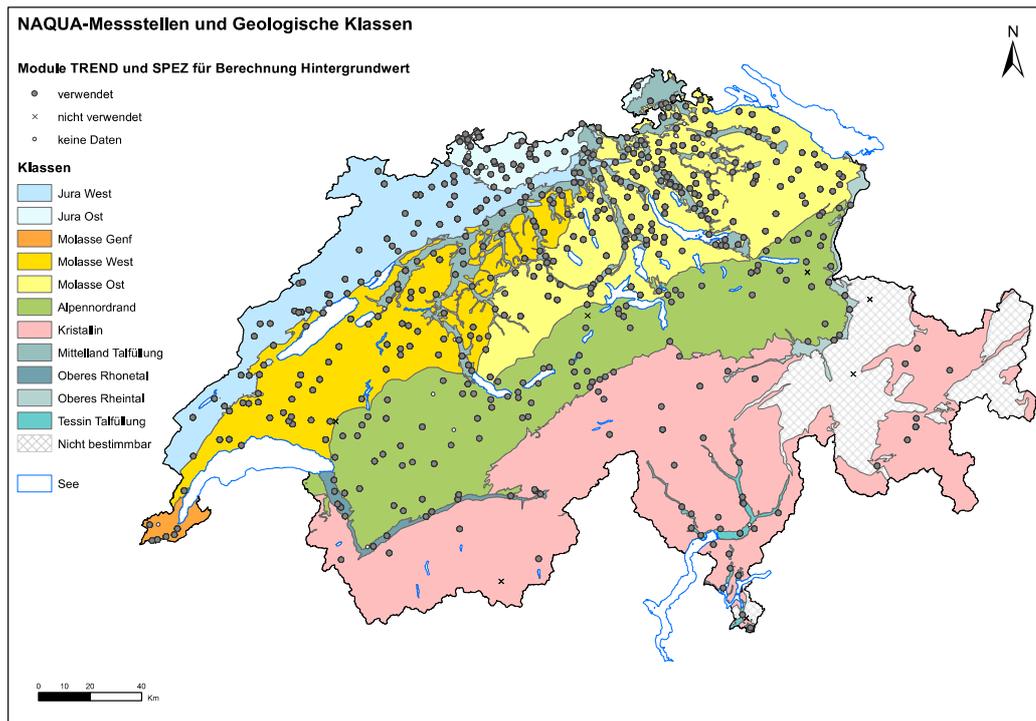


Abbildung 1: NAQUA-Messstellen und übergeordnete geologische Klassen, für welche die Hintergrundwerte der gelösten anorganischen Inhaltsstoffe im oberflächennahen Grundwasser der Schweiz bestimmt wurden (Wanner et al., 2023).

Tabelle 1: Konzentrationsbereiche der Hauptinhaltsstoffe in drei übergeordneten hydrochemischen Typen von oberflächennahem Grundwasser in der Schweiz gemäss Wanner et al. (2023).

Übergeordneter hydrochemischer Grundwasser Typ	² Sulfatreiches Grundwasser	Grundwasser in kristallinen Gesteinen	Karbonatreiches Grundwasser
¹ Geologische Klasse gemäss Abb. 1	Evaporit-führende Festgesteins-Grundwasserleiter des Alpennordrandes	Festgesteins-Grundwasserleiter des Kristallins	Alle anderen Klassen
Dominierende Mineralreaktionen	Kalzit-Gleichgewicht, Auflösung von Gips/Anhydrit und evtl. Dolomit	Kalzit-Gleichgewicht, Quarz-Gleichgewicht, langsame Auflösung von Silikaten	Kalzit-Gleichgewicht
pH	7.2 - 8.0	6.8 - 8.2	7.1 - 7.7
³ O ₂ Sättigung (%)	n.a.	n.a.	n.a.
Na ⁺ (mg/L)	1.5 - 4.5	0.8 - 9.7	0.6 - 5.1
K ⁺ (mg/L)	≤ 0.7	1.7 - 3.5	≤ 1.2
Mg ²⁺ (mg/L)	9 - 30	≤ 7.1	1.7 - 11.6
Ca ²⁺ (mg/L)	61 - 155	7 - 43	60 - 103
Cl ⁻ (mg/L)	≤ 3	≤ 1	1.1 - 10.2
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	69 - 318	5 - 36	3 - 11
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	116 - 275	12 - 201	170 - 360

¹Beschrieben in Wanner et al. (2023).

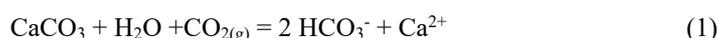
²Gips oder Anhydrit

³Oxidierende Bedingungen in allen Klassen, aber keine genaue Bestimmung der Hintergrundwerte unter in-situ Bedingungen verfügbar

2.1. Minerallösung und Mineralfällung

2.1.1. Karbonatreiches Grundwasser: Kalzit-Kohlensäure-Gleichgewicht

Bei den meisten oberflächennahen Grundwasserleitern der Schweiz handelt es sich um Karbonatgrundwasserleiter mit karbonatreichem Grundwasser (Tabelle 1). Ausnahmen stellen die Grundwasserleiter im Kristallin der Alpen sowie Evaporit-führende Grundwasserleiter mit sulfatreichem Grundwasser dar. Letztere treten vor allem im östlichen Jura und am Alpennordrand auf (Abb. 1). Weil alle Böden und Grundwasserleiter der Schweiz zumindest Spuren von Kalzit (CaCO_3) aufweisen und Kalzit eine schnelle Reaktionskinetik aufweist, stellen Kalzium (Ca^{2+}) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) in fast allen Grundwässern das Kation bzw. das Anion mit der höchsten Konzentration dar. Somit erreichen alle Sicker- bzw. Grundwässer sehr schnell den Sättigungszustand mit Kalzit, welcher durch das Kalzit-Kohlensäure-Gleichgewicht kontrolliert wird:



Das Gleichgewicht ist temperaturabhängig, wobei die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt. Daher ist davon auszugehen, dass in fast allen oberflächennahen Grundwasserleitern der Schweiz die Konzentrationen von Ca^{2+} und HCO_3^- abnehmen, wenn die Grundwassertemperatur zunimmt (Abb. 2). Eine Ausnahme stellen Evaporit-führende Grundwasserleiter mit sulfatreichem Grundwasser dar. Wie im nächsten Kapitel beschrieben, kann es in diesen aufgrund des gleichzeitigen Gleichgewichts mit Kalzit, Dolomit und Gips/Anhydrit zu einer leichten Zunahme der Ca-Konzentration mit zunehmender Temperatur kommen.

Neben Kalzit enthalten die Grundwasserleiter mit karbonatreichem Grundwasser auch unterschiedliche Gehalte an Dolomit. Die Dolomitlöslichkeit nimmt mit zunehmender Temperatur ebenfalls ab. Deshalb ist in diesen Grundwasserleitern (Tabelle 1) neben der Abnahme der Ca^{2+} - und HCO_3^- -Konzentration auch mit einer Abnahme der Konzentration von Magnesium (Mg^{2+}) zu rechnen (Abb. 3). Gemäss hydrogeochemischen Modellierungen mit dem Programm PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) und der thermodynamischen Datenbank Thermoddem (Blanc et al., 2012) beträgt für Kalzit- und Dolomit-führende Grundwasserleiter im Temperaturbereich von 0-30 °C die Abnahme pro Grad Temperaturzunahme für Ca^{2+} und Mg^{2+} je ca. 1 mg/L und für HCO_3^- ca. 4-13 mg/L. Aufgrund der kinetischen Limitierung der Ausfällung von Dolomit (Wang et al., 2016) stellen diese Änderungen ein Maximalszenario dar. Eine geringere Abnahme der Magnesiumkonzentration unter realen Bedingungen ist wahrscheinlicher.

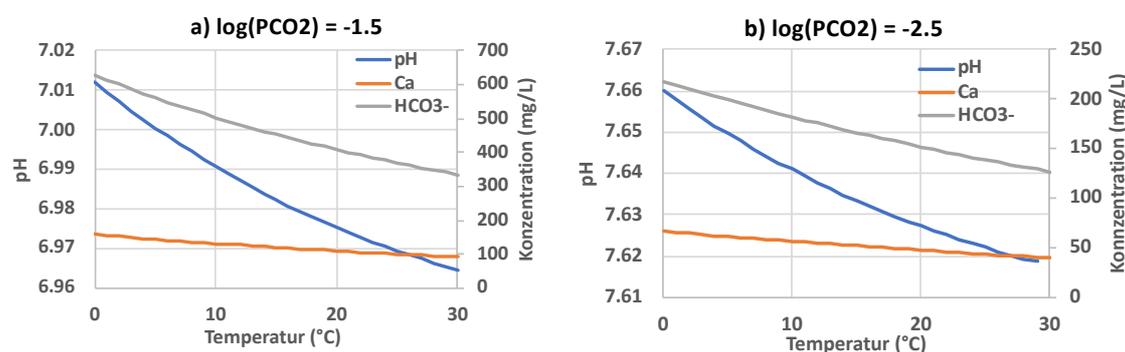


Abbildung 2: Modellierte Konzentrationen von Ca^{2+} und HCO_3^- und pH-Werte für das Kalzit-Kohlensäure-Gleichgewicht (Gl. (1)) im Temperaturbereich von 0-30 °C für zwei verschiedene CO_2 -Partialdrücke: a) $10^{-1.5}$ bar b) $10^{-2.5}$ bar. Die beiden Partialdrücke wurden gewählt, weil sie die Variation des CO_2 Partialdrucks in oberflächennahem, karbonatreichem Grundwasser der Schweiz gut abdecken (Wanner et al., 2023). Dementsprechend liegen die gemessenen HCO_3^- -Konzentrationen (170-360 mg/L, Tabelle 1) innerhalb des Bereichs der hier simulierten HCO_3^- -Konzentrationen (125-600 mg/L, Abb. 2a,b).

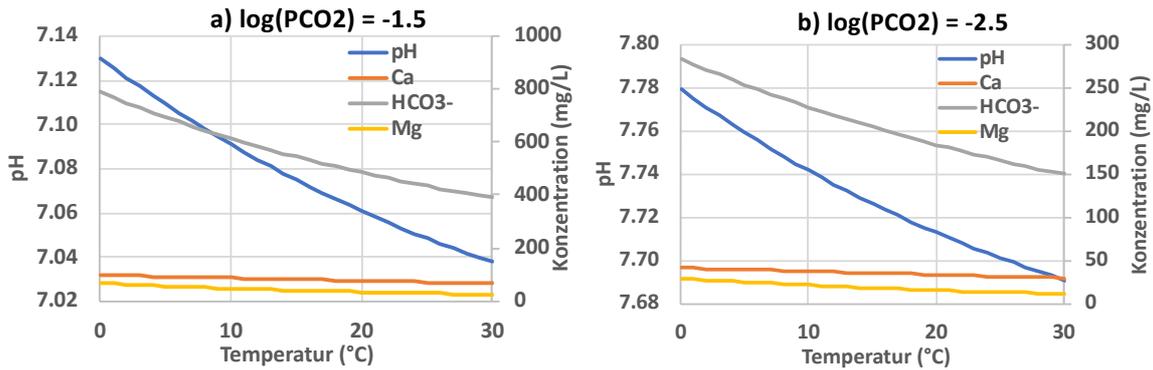


Abbildung 3: Modellierte Konzentrationen von Ca^{2+} , HCO_3^- und Mg^{2+} und pH-Werte für das Kalzit-Dolomit-Kohlensäure-Gleichgewicht im Temperaturbereich von 0-30 °C für zwei verschiedene CO_2 -Partialdrücke: a) $10^{-1.5}$ bar b) $10^{-2.5}$ bar. Die beiden Partialdrücke wurden gewählt, weil sie die Variation des CO_2 Partialdrucks in oberflächennahem, karbonatreichem Grundwasser der Schweiz gut abdecken (Wanner et al., 2023). Dementsprechend liegen die gemessenen HCO_3^- -Konzentrationen (170-360 mg/L, Tabelle 1) innerhalb des Bereichs der hier simulierten HCO_3^- -Konzentrationen (150-800 mg/L, Abb. 3a,b).

2.1.2. Sulfatreiches Grundwasser: Kalzit-Kohlensäure-Dolomit-Gips-Gleichgewicht

Evaporit-führende Grundwasserleiter mit sulfatreichem Grundwasser treten vor allem im östlichen Jura und am Alpennordrand auf (Abb. 1). Die erhöhten Konzentrationen von Sulfat (SO_4^{2-}) (Tabelle 1) im Grundwasser stammen von der Lösung von Gips oder Anhydrit (CaSO_4), währenddem Dolomit die Quelle für die erhöhten Mg-Konzentrationen darstellt. Im Extremfall erreichen die Grundwässer die gleichzeitige Sättigung von Gips/Anhydrit, Kalzit und Dolomit. Die theoretische Auswirkung der Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichts auf die Konzentrationen von Ca, Mg, HCO_3^- , SO_4^{2-} und den pH-Wert ist in Abbildung 3 gezeigt. Gemäss diesen PHREEQC-Simulationen nimmt in diesen Grundwasserleitern die Ca^{2+} -Konzentration um ca. 3 mg/L pro Grad Temperaturerhöhung zu, währenddem die Konzentrationen von Mg^{2+} und HCO_3^- um ca. 4 respektive 10 mg/L pro Grad Temperaturerhöhung abnehmen (Abb. 4). Die Konzentration von SO_4^{2-} bleibt mehr oder weniger konstant. Wie auch für das Kalzit-Kohlensäure-Gleichgewicht gilt, dass diese Änderungen aufgrund der kinetischen Limitierung der Ausfällung von Dolomit (Wang et al., 2016) ein Maximalszenario darstellen. Eine geringere Abnahme der Magnesiumkonzentration unter realen Bedingungen ist wahrscheinlicher.

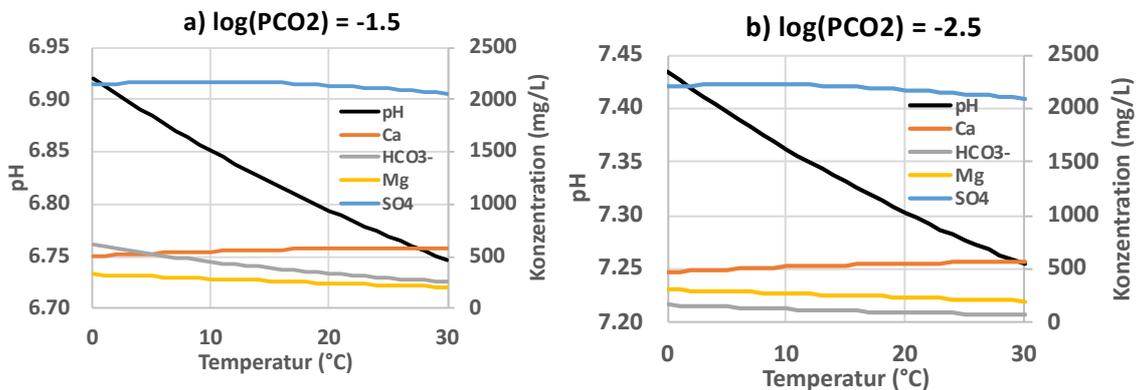


Abbildung 4: Modellierte Konzentrationen von Ca^{2+} , HCO_3^- , Mg^{2+} und SO_4^{2-} und pH-Wert für das Gleichgewicht zwischen Wasser, Gips, Dolomit und Kalzit im Temperaturbereich von 0-30 °C für zwei verschiedene CO_2 -Partialdrücke: a) $10^{-1.5}$ bar b) $10^{-2.5}$ bar. Die beiden Partialdrücke wurden gewählt, weil sie die Variation des CO_2 Partialdrucks in oberflächennahem, sulfatreichem Grundwasser der Schweiz gut abdecken (Wanner et al., 2023). Dementsprechend liegen die gemessenen HCO_3^- -Konzentrationen (116-275 mg/L, Tabelle 1) innerhalb des Bereichs der hier simulierten HCO_3^- -Konzentrationen (70-600 mg/L, Abb. 4a,b).

2.1.3. Grundwasser in kristallinen Gesteinen: Quarz-Gleichgewicht

In den kristallinen Grundwasserleitern der Alpen (Abb. 1) erreicht das Grundwasser in der Regel das Gleichgewicht mit Quarz. Weil Quarz auch in allen anderen Grundwasserleitern zumindest in Spuren vorhanden ist, gilt dies für fast alle oberflächennahen Grundwasservorkommen der Schweiz. Im Gegensatz zu Karbonaten (Kalzit, Dolomit) nimmt die Löslichkeit von Quarz mit zunehmender Temperatur zu. Daher nimmt die Konzentration von Silizium (Si) mit zunehmender Temperatur ebenfalls zu. Gemäss hydrogeochemischen Modellierungen mit dem Programm PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) beträgt im Temperaturbereich von 0-30 °C die Zunahme der Si-Konzentration pro Grad Temperaturzunahme ungefähr 0.15 mg/L (Abb. 5). Zusätzlich nehmen in den kristallinen Grundwasserleitern der Alpen (Abb. 1) aufgrund der Zunahme der Lösungskinetik von Feldspäten auch die Konzentrationen von Natrium (Na) und Kalium (K) mit zunehmender Temperatur zu (Wanner et al., 2017). Weil die Lösungskinetik grundsätzlich langsam ist, sind diese Konzentrationsveränderungen aber stark von der Aufenthaltszeit des Grundwassers abhängig und somit fallspezifisch. Im Temperaturbereich bis 30 °C und in oberflächennahen Grundwasserleitern dürfte die Änderung der Konzentrationen von Natrium und Kalium aufgrund der beschleunigten Auflösung von Silikaten wegen der im Vergleich zur mittleren Aufenthaltszeit des Grundwassers langsamen Reaktionskinetik sogar vernachlässigbar sein.

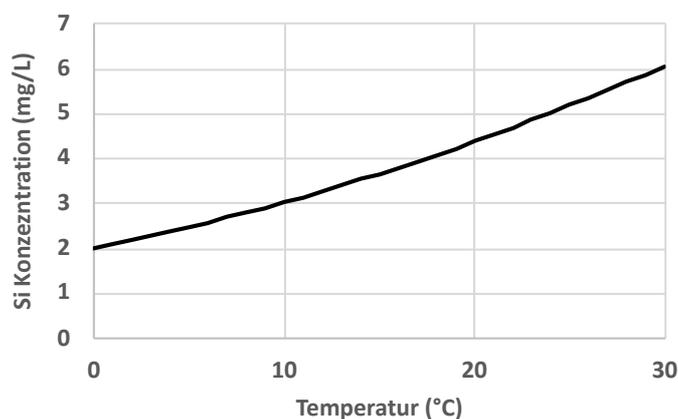


Abbildung 5: Modellierter Konzentration von gelöstem Silizium (Si) für das Gleichgewicht Wasser und Quarz im Temperaturbereich von 0-30 °C.

2.2. Freisetzung von adsorbierten Spurenelementen

Eine wichtige Quelle für im Grundwasser gelöste Spurenelemente ist die Lösung von akzessorischen Mineralien mit erhöhten Spurenelementgehalten (z.B. Arsen-haltiger Pyrit). Währenddem die Konzentrationen von Hauptinhaltsstoffen in oberflächennahem Grundwasser der Schweiz durch die oben beschriebenen Mineralgleichgewichte bestimmt werden, kontrollieren die Gehalte dieser akzessorischen Mineralien im Grundwasserleiter sowie deren Auflösungskinetik die gelösten Konzentrationen von Spurenelementen im Grundwasser (Wanner et al., 2023). Die gemessenen Konzentrationen an Spurenelementen im Grundwasser sind mindestens eine Grössenordnung geringer als die theoretische Löslichkeit von Metall-führenden Karbonaten, Sulfiden oder Hydroxiden, welche typischerweise die Quelle für Spurenelemente im Grundwasser darstellen. Eine Löslichkeitskontrolle von toxischen Spurenelementen (z.B. Zn, Cu, Cd, Pb) durch solche Mineralphasen wie sie typischerweise für belastete Standorte beobachtet wird (e.g.; Alloway, 1999; Traina & Laperche, 1999; Guillevic et al., 2023), kann also für geogene Quellen ausgeschlossen werden.

Festgesteinsgehalte von akzessorischen Mineralien sind unabhängig von der Temperatur. Trotzdem können Temperaturänderungen zu einer Veränderung von Spurenelement-Konzentrationen im Grundwasser führen. Neben der Zunahme der Auflösungskinetik mit steigender Temperatur von

Mineralien ist der Grund dafür, dass Spurenelemente aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen häufig an feinkörnigen Eisenoxiden und -hydroxiden sowie an Tonmineralien sorbieren und diese Wechselwirkungen temperaturabhängig sind. In der Regel sind die Oberflächen von solchen feinkörnigen Mineralphasen negativ geladen. Bei einem bestimmten pH, dem sogenannten *Point of Zero Charge*, wird die negative Oberflächenladung vollständig durch die Sorption von Wasserstoff-Kationen (H^+ , Protonen) kompensiert und es können keine weiteren Ionen sorbiert werden (Abb. 6). Unterhalb dieses pH-Werts ist die Nettoladung der Oberflächen positiv und es kommt zur Sorption von Anionen (Abb. 7a). Oberhalb des *Point of Zero Charge* sind die Oberflächen negativ geladen und es werden vor allem Kationen sorbiert (Abb. 7b). Die Selbstdissoziation von Wasser ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Daher steigt die Konzentration von H^+ mit zunehmender Temperatur und die pH-Neutralität (Definition: Gleiche Aktivität von H^+ und OH^-) ist bei tieferen pH-Werten erreicht. Zum Beispiel entspricht bei 60 °C ein pH-Wert von ungefähr 6.5 einem neutralen pH-Wert (und nicht pH 7.0 wie bei 25 °C). Aufgrund dieses Effekts nimmt der *Point of Zero Charge* bei zunehmender Temperatur ebenfalls ab. Dementsprechend wird die Oberflächenladung von z.B. Eisenhydroxiden mit zunehmender Temperatur bei gleichbleibendem pH-Wert tendenziell negativer. Dies kann zu einer temporären Zunahme der Konzentrationen von Elementen wie As, Se, Mo im Grundwasser führen, welche als Oxyanionen wie zum Beispiel Hydrogenarsenat ($HAsO_4^{2-}$) vorliegen (Bonte et al., 2013b; Lüders et al., 2020). Im Weiteren verursacht die Abnahme des *Point of Zero Charge* bei zunehmender Temperatur eine stärkere Sorption von divalenten (zweifach positiv geladenen) Kationen wie Kalzium (Ca^{2+}), Magnesium (Mg^{2+}), Zink (Zn^{2+}) und Kobalt (Co^{2+}). Dies führt zur Desorption von weniger stark sorbierten monovalenten (einfach positiv geladenen) Kationen wie Natrium (Na^+), Kalium (K^+) und Lithium (Li^+) und somit zu einer Konzentrationszunahme dieser Elemente im Grundwasser.

Das Ausmass der Konzentrationszunahme aufgrund von Desorptionsreaktionen als Folge von Temperaturänderungen ist abhängig von der Wasserzusammensetzung, der Struktur der sorbierenden Eisenhydroxide oder ähnlichen Phasen, und dem Gehalt an sorbierten Spurenelementen. Weil all diese Parameter standortspezifisch sind, können kaum allgemeine Aussagen gemacht werden. Die in Kapitel 3 vorgestellten Feld- und Laborexperimente ermöglichen aber, die bei der Temperaturänderung zu erwartenden Auswirkungen ungefähr abzuschätzen.

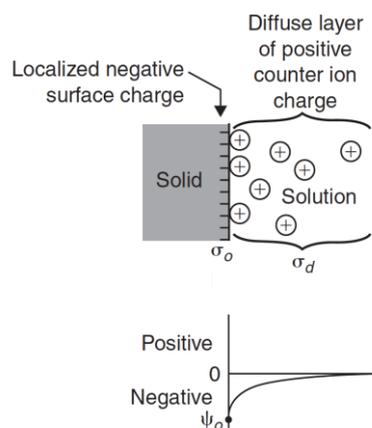


Abbildung 6: Modell für die Berechnung der elektrostatischen Ladung von Mineraloberflächen. Bei einem bestimmten pH-Wert wird die negative Oberflächenladung durch H^+ -Kationen in der Lösung kompensiert. Dieser pH-Wert ist abhängig von der Zusammensetzung der Oberfläche und der Lösung und wird als *Point of Zero Charge* (PZO) bezeichnet. Oberhalb des PZO ist die Netto-Oberflächenladung negativ und es kommt zur Sorption von Kationen (Abb. 7a). Unterhalb des PZO ist die Oberflächenladung positiv und es werden Anionen sorbiert (Abb. 7b). Aus Appelo & Postma (2005).

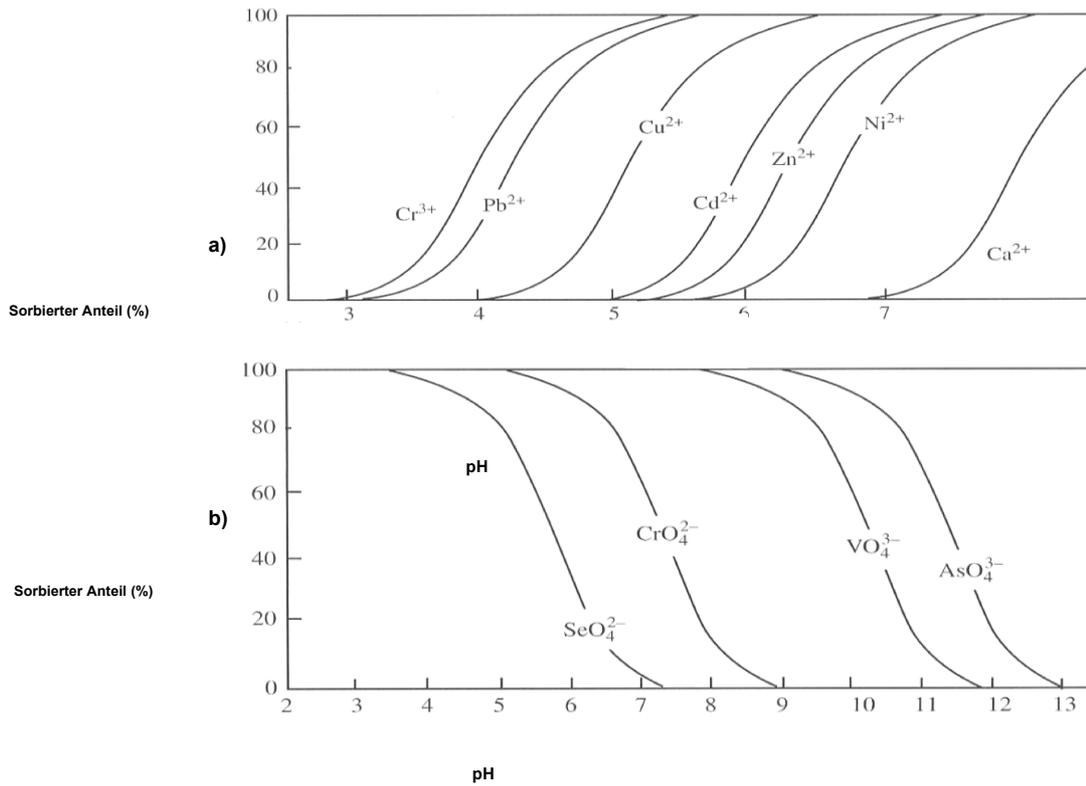


Abbildung 7: pH-abhängige Sorption von Ionen an der Oberfläche von Fe-Hydroxiden (Ferrihydrit). a) Sorptionsverhalten von ausgewählten Kationen (Cr³⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Ca²⁺). b) Sorptionsverhalten von ausgewählten Oxyanionen (SO₄²⁻, CrO₄²⁻, VO₄³⁻, AsO₄³⁻). Aus Dzombak & Morel, 1990.

2.3. Veränderung der Redoxbedingungen

Neben der Löslichkeit von Mineralien und Sorptionsreaktionen kontrollieren auch die gelösten Konzentrationen von Gasen die geochemische Zusammensetzung von Grundwasser. Zum Beispiel kontrolliert die gelöste Konzentration von Kohlendioxid (CO_2) respektive der CO_2 -Partialdruck das Kalzit-Kohlensäure-Gleichgewicht und somit die Konzentrationen von Kalzium und Hydrogencarbonat, sowie den pH-Wert (Abb. 2). Im Weiteren hat die geringe Löslichkeit von Sauerstoff (O_2) einen wichtigen Effekt auf die Redoxbedingungen. Bei einem Anstieg der Wassertemperatur von 10 auf 30 °C nimmt die O_2 -Konzentration im Gleichgewicht mit atmosphärischem Sauerstoff von 11.1 auf 7.6 mg/L ab (Abb. 8a). Somit bleiben die Redoxbedingungen deutlich im oxidierenden Bereich und Eisenhydroxide, welche viele Spurenelemente und somit potentiell toxische Elemente sorbieren, bleiben ebenfalls stabil. Dies ist in Abbildung 8b anhand der tiefen Konzentrationen von reduziertem und oxidiertem Eisen (Fe^{2+} und Fe^{3+}) im Gleichgewicht mit Fe-Hydroxiden illustriert (Abb. 8). Käme es als Folge der Temperaturerhöhung zu einer Auflösung von Fe-Hydroxiden, würden die gelösten Konzentration von Eisen stark zunehmen und der Gleichgewichtszustand mit Fe-Hydroxiden könnte nicht aufrechterhalten werden.

Obwohl die O_2 -Sättigung mit atmosphärischem Sauerstoff bei 30 °C bei 7.6 mg/L liegt, kann die Erhöhung der Grundwassertemperatur zu anoxischen Bedingungen führen. Der Grund dafür ist, dass der Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) in der Regel zunimmt, z.B. aufgrund der Desorption von organischen Säuren mit zunehmender Temperatur (Bonte et al., 2013b; Lüders et al. 2020; 2021). Zusammen mit der erhöhten Temperatur stimuliert dies die mikrobielle Aktivität und es kommt zu einem verstärkten Abbau von organischem Kohlenstoff. Die mikrobielle Aktivität wie auch der Abbau von organischem Material führen zur Abnahme der gelösten O_2 -Konzentration, sodass sich die Redoxbedingungen von oxisch zu anoxisch verschieben können. Die theoretische Auswirkung einer solchen Veränderung der Redoxbedingungen auf die Konzentrationen von gelösten Stoffen sowie auf die Stabilität von Mineralphasen ist in Abbildung 9 gezeigt. Gemäss diesen PHREEQC-Simulationen ist mit einer Abnahme der Konzentrationen von Oxidationsmittel wie Sauerstoff (O_2) und Nitrat (NO_3^-) zu rechnen. Gleichzeitig kommt es zur Zunahme der Konzentrationen von reduzierten Verbindungen wie Ammonium (NH_4^+) und gelöstem Eisen (Fe^{2+}). Weil zusätzlich Sulfat zu Sulfid (H_2S , HS^-) reduziert wird, kann eine solche Redoxveränderung auch zur Ausfällung von Pyrit (Fe_2S) führen. Gleichzeitig kann es zur Auflösung von Eisenhydroxiden ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) und Gips ($\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) sowie zur Ausfällung von Kalzit (CaCO_3) kommen. Bei der Auflösung von Eisenhydroxiden ist eine Zunahme der Konzentrationen von Spurenelementen wie zum Beispiel Arsen (As) möglich, da diese auf den Eisenhydroxid-Oberflächen sorbiert waren.

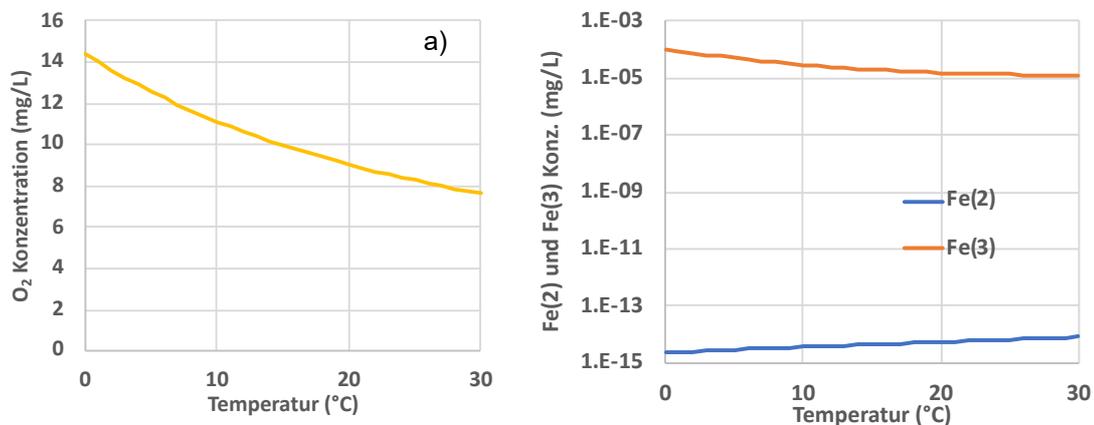


Abbildung 8: a) Mit PHREEQC modellierte Konzentrationen von O_2 im Gleichgewicht mit atmosphärischem Sauerstoff für den Temperaturbereich von 0-30 °C für eine Höhe von 400 m ü. Meer, welche typisch für das Schweizer Mittelland ist. b) Modellierte Konzentrationen von Fe^{2+} (Fe(2)) und Fe^{3+} (Fe(3)) im Gleichgewicht mit amorphen Fe-Hydroxiden ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) für den gleichen Temperaturbereich.

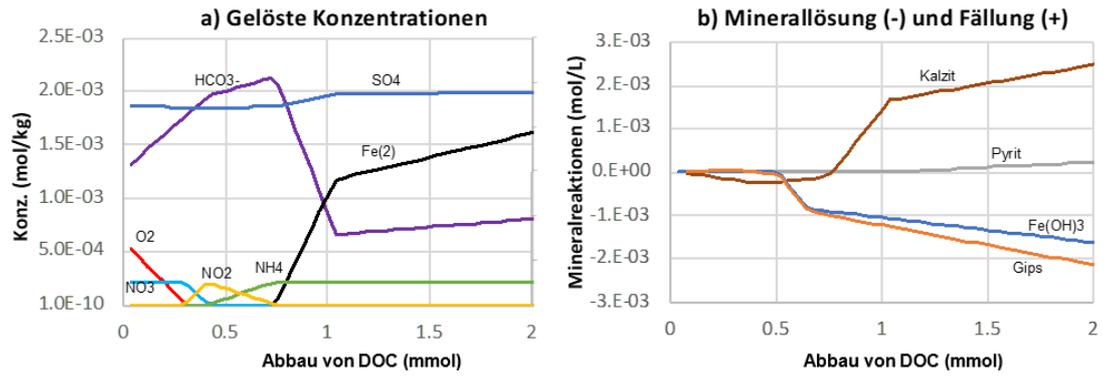


Abbildung 9: Beim Übergang von oxidierenden zu reduzierenden Bedingungen zu erwartende Effekte auf die Gehalte der Grundwasser-Inhaltsstoffe und die Mineralstabilitäten. a) Mit PHREEQC modellierte Konzentrationen von redoxaktiven Wasserinhaltsstoffen beim kontinuierlichen Abbau (Oxidation) von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) für das System Eisenhydroxid-Gips-Kalzit-Wasser bei 25°C. b) Modellierte Lösungs- (negative Werte) und Ausfällungsraten (positive Werte) von Kalzit, Pyrit, Eisenhydroxid (Fe(OH)₃) und Gips für das gleiche System.

3. Experimentell und im Feldmassstab beobachtete Auswirkungen von Temperaturänderungen auf die Wasserzusammensetzung

In diesem Kapitel werden die in ausgewählten Labor- und Feldexperimenten beobachteten Auswirkungen von Temperaturveränderungen auf die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe im Grundwasser zusammengefasst. Diese Beobachtungen ergänzen die im vorherigen Kapitel gemachten theoretischen Überlegungen und zeigen mögliche Auswirkungen unter realen Bedingungen im Feldmassstab auf. In keiner der hier vorgestellten Feldstudien handelt es sich beim Grundwasser um Trinkwasser gemäss TBDV, da die Konzentrationen einiger Stoffe (z.B. DOC, Arsen) vor Versuchsbeginn über den Höchstwerten der TBDV lagen. Die in Kapitel 3 beschriebenen chemischen Veränderungen lassen sich also nicht quantitativ auf die untiefen Grundwässer in der Schweiz anwenden. Dennoch zeigen die unten beschriebenen Feldstudien auf, welche qualitativen Veränderungen zu erwarten sind.

3.1. Wärmespeicherversuche in Wittstock, Deutschland inkl. ergänzende Laborversuche

Auf einem ehemaligen Flugplatz in der Nähe der Stadt Wittstock in Brandenburg, Deutschland, betreibt die Universität Kiel ein Testfeld für die Beobachtung von hydrogeochemischen und mikrobiologischen Auswirkungen von Wärme- und Gasinjektionen in einen quartären Lockergesteins-Grundwasserleiter, bestehend aus verschiedenen Sandschichten. Im Mai 2019 wurden während 4.5 Tagen insgesamt 86 m³ auf 75 °C aufgeheiztes Wasser in eine Tiefe von 6-15 m injiziert (Lüders et al., 2021). Vor, während und nach der Injektion wurden in verschiedenen Ober- und Abstrombohrungen laufend Grundwasserproben entnommen, welche anschliessend chemisch analysiert wurden. Ergänzend wurden Batch-Experimente im Labor mit Material aus dem Grundwasserleiter vom gleichen Standort durchgeführt. Dabei liess man jeweils 40 g Sediment mit 80 mL Grundwasser vom Standort bei Temperaturen von 10, 40 und 70 °C während einer Woche unter anoxischen Bedingungen reagieren. Die Experimente wurden unter anoxischen Bedingungen durchgeführt, weil der Sauerstoffgehalt am Feldstandort geringer als 2 mg/L ist. Nach dem Experiment wurde das Wasser filtriert und chemisch analysiert. Zusätzlich wurden Säulenversuche mit Sedimenten von vier weiteren Standorten bei 10, 25, 40 und 70 °C durchgeführt, um die Sensitivität der bei einer Temperaturerhöhung zu erwartenden Konzentrationsveränderungen hinsichtlich der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung zu überprüfen (Lüders et al., 2020). Ein weiteres Ziel dieser ergänzenden Säulenversuche war, die Reversibilität von chemischen Änderungen bei Temperaturänderungen zu testen.

Folgende Veränderungen der Wasserzusammensetzung wurden bei der Erhöhung der Temperatur des Grundwassers im Grundwasserleiter bzw. der experimentellen Temperatur im Labor beobachtet (Abb. 10-14):

- Abnahme der Konzentrationen von Kalzium (Ca²⁺) und Magnesium (Mg²⁺) aufgrund der Abnahme der Kalzit- und Dolomitlöslichkeit mit zunehmender Temperatur (vgl. Abb. 2).
- Zunahme der Konzentrationen von Elementen, welche als Oxyanionen vorliegen und auf positiv geladenen Mineraloberflächen adsorbiert sind. Dies gilt für Arsen (As), Selen (Se), Molybdän (Mo), und Vanadium (V). Der Grund dafür ist, dass der *Point of Zero Charge* der Mineraloberflächen bei der Zunahme der Temperatur zu tieferen pH-Werten verschoben wird und die Oberflächenladung weniger positiv wird. Dies führt zur Desorption der negativ geladenen Oxyanionen. Aufgrund der geringen mobilisierbaren Verfügbarkeit dieser Elemente, wurden die Konzentrationszunahmen vor allem zu Beginn der Experimente beobachtet.
- Zunahme der Konzentrationen von monovalenten Kationen wie Natrium (Na⁺), Kalium (K⁺), Lithium (Li⁺) und Thallium (Tl⁺). Der Grund ist ebenfalls die Verschiebung des *Point of Zero Charge*. Im Falle von monovalenten Kationen führt dies zur Desorption, weil divalente Kationen wie Kalzium (Ca²⁺), Magnesium (Mg²⁺), Zink (Zn²⁺) und Kobalt (Co²⁺) präferentiell adsorbiert werden.

- Zunahme der Konzentrationen von Eisen (Fe^{2+}) und Mangan (Mn^{2+}) aufgrund der reduktiven Auflösung von Fe- und Mn-Hydroxiden (vgl. Abb. 7).
- Zunahme der Konzentration von gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC). Der Grund für diese Zunahme ist nicht vollständig geklärt. In Frage kommen die Desorption von organischen Säuren wie Fulvin- oder Huminsäuren von Eisen-Oxidoberflächen sowie das Lösen von organischer Bodensubstanz durch Mikroben (Bonte et al., 2013b, und darin enthaltene Referenzen).
- Zunahme der Konzentration von gelöstem Silizium (Si_{diss}) aufgrund der Zunahme der Quarzlöslichkeit mit zunehmender Temperatur (vgl. Abb. 5).
- Die beobachteten relativen Auswirkungen auf die Konzentrationen sind für Spurenelemente grösser als für Hauptinhaltsstoffe (Abb. 10). Zudem nehmen die Auswirkungen mit zunehmender Temperaturerhöhung zu.
- Bei Feldversuchen sind die Auswirkungen geringer als bei Laborversuchen (Abb. 11). Dies hängt damit zusammen, dass es in Feldversuchen bei der Injektion immer zu einer Mischung mit dem in-situ Grundwasser und somit zu einer Verdünnung kommt. Trotzdem kann mit Laborversuchen die maximal mögliche Auswirkung von Temperaturveränderungen auf die Wasserzusammensetzung experimentell bestimmt werden.
- Die beobachteten Auswirkungen sind alle grösstenteils reversibel. Das heisst, wenn die Temperaturveränderung rückgängig gemacht wird, nähern sich die untersuchten Systeme dem ursprünglichen Zustand wieder an. Im Laborexperiment wurde je nach Element und Sedimenttyp eine Reversibilität von 30 bis 95 % beobachtet (Fig. 14). Im Feldmassstab, im Abstrom einer Heisswasserinjektion war die Reversibilität höher. Sobald keine Temperaturveränderungen mehr zu beobachten war, konnte mit Ausnahme von Silizium und Kalium keine Änderungen der Konzentrationen von gelösten Stoffen festgestellt werden (Abb. 12). Die verminderte Reversibilität für Silizium und Kalium dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Mobilisierung durch Lösung von Silikatmineralien erfolgt (vgl. Kapitel 2), die Wiederausfällung als Folge der Temperaturabnahme aber kinetisch gehemmt ist. Dementsprechend bleiben Silizium und Kalium bei der Abkühlung zum Teil in Lösung, obwohl dies zu einer Übersättigung mit Silikaten führt.

Basierend auf den im Rahmen des Projektes Wittstock gemachten Untersuchungen wurde empfohlen, bei Hochtemperatur-Aquiferwärmespeicherprojekten insbesondere die Konzentrationen von Arsen (As), Vanadium (V), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Bor (B), Fluor (F), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Antimon (Sb), und Barium (Ba) zu überwachen. Im Temperaturbereich bis 30 °C waren die Auswirkungen von Temperaturänderungen auf die Konzentrationen dieser Elemente allerdings gering. In keinem der durchgeführten Experimente und bei keinem Element wurde eine Zunahme der Konzentration von mehr als einen Faktor zwei beobachtet (Abb. 10, 13).

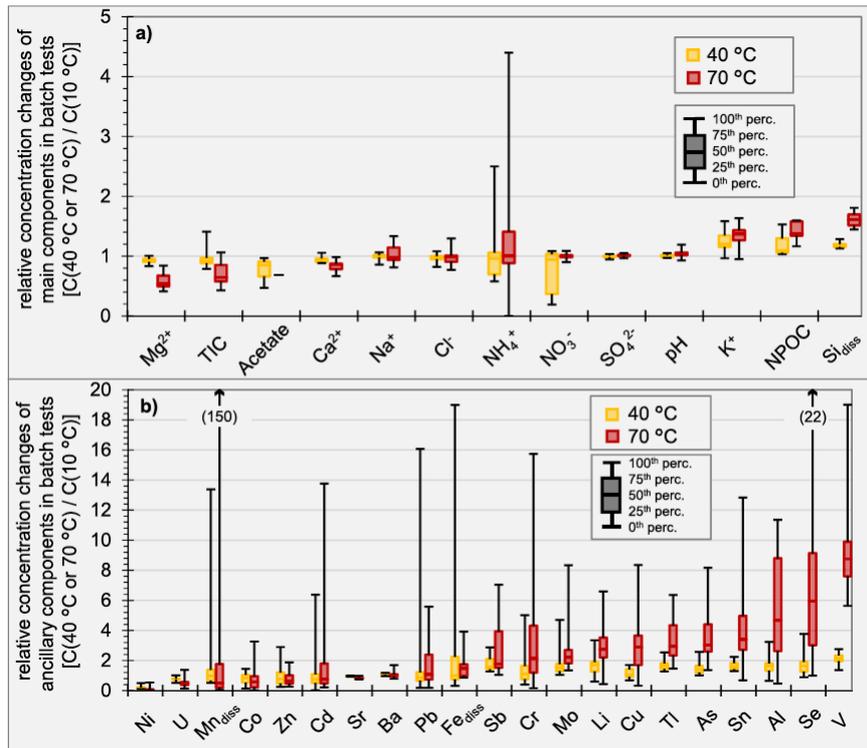


Abbildung 10: Auswirkung von Temperaturveränderungen auf die gelösten Konzentrationen von a) Hauptinhaltsstoffen und b) Spurenelementen in Batchexperimenten, welche bei 40 und 70 °C mit 28 Sedimentproben vom Feldversuchsstandort Wittstock durchgeführt wurden. Gezeigt sind Boxplots von relativen Konzentrationsänderungen bei 40 und 70 °C im Vergleich zu den Experimenten, welche bei 10 °C durchgeführt wurden. NPOC bedeutet *Non Purgeable Organic Carbon* und entspricht dem Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC). Si_{diss} bedeutet *dissolved Si* und entspricht dem Gehalt an gelöstem Silizium. Aus Lüders et al. (2021).

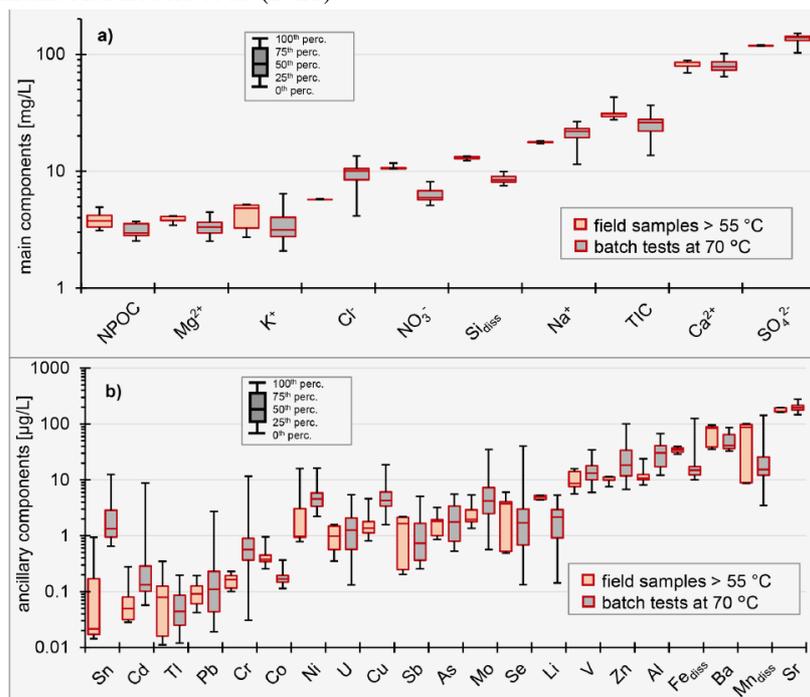


Abbildung 11: Vergleich der Konzentrationen von a) Hauptinhaltsstoffen und b) Spurenelementen zwischen Feldexperimenten bei Grundwassertemperaturen von 55-75 °C und Batchexperimenten, welche bei 70 °C mit 28 Sedimentproben vom Feldversuchsstandort Wittstock durchgeführt wurden. Aus Lüders et al. (2021).

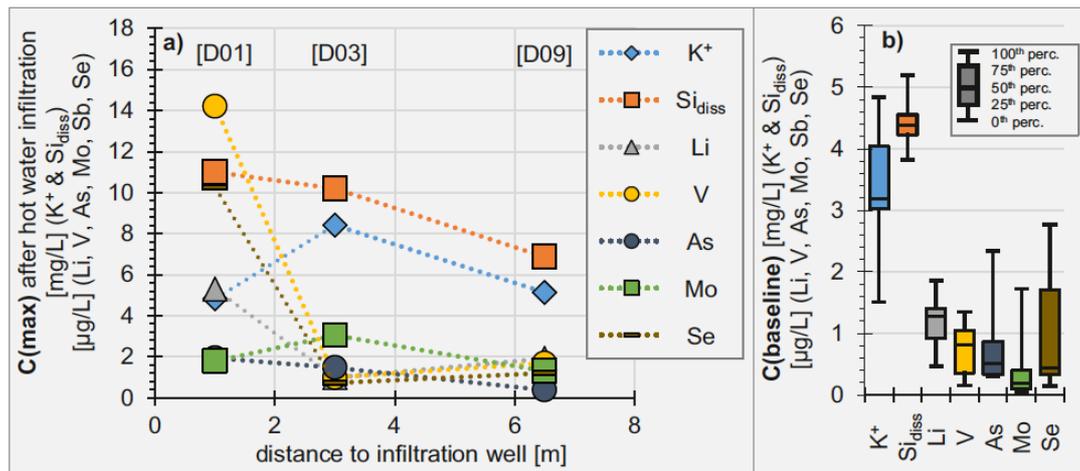


Abbildung 12: a) Konzentrationsentwicklung von K⁺, Si_{diss}, Li, V, As, Mo und Se im Abstrom einer Heisswasserinjektion bei 75 °C im Testfeld Wittstock. Der Radius des temperaturbeeinflussten Bereichs betrug ca. 5 m, d.h. Beobachtungspunkt D09 liegt ausserhalb. Die gezeigten Elemente haben in diesem Feldexperiment und bei den ergänzenden Laborversuchen (Abb. 10, 11) am stärksten auf die Temperaturzunahme reagiert. b) Hintergrundkonzentration der in a) gezeigten Elemente, welche illustrieren, dass lediglich die Konzentrationen von Silizium und Kalium ausserhalb des temperaturbeeinflussten Bereichs leicht erhöht waren. Aus Lüders et al. (2021).

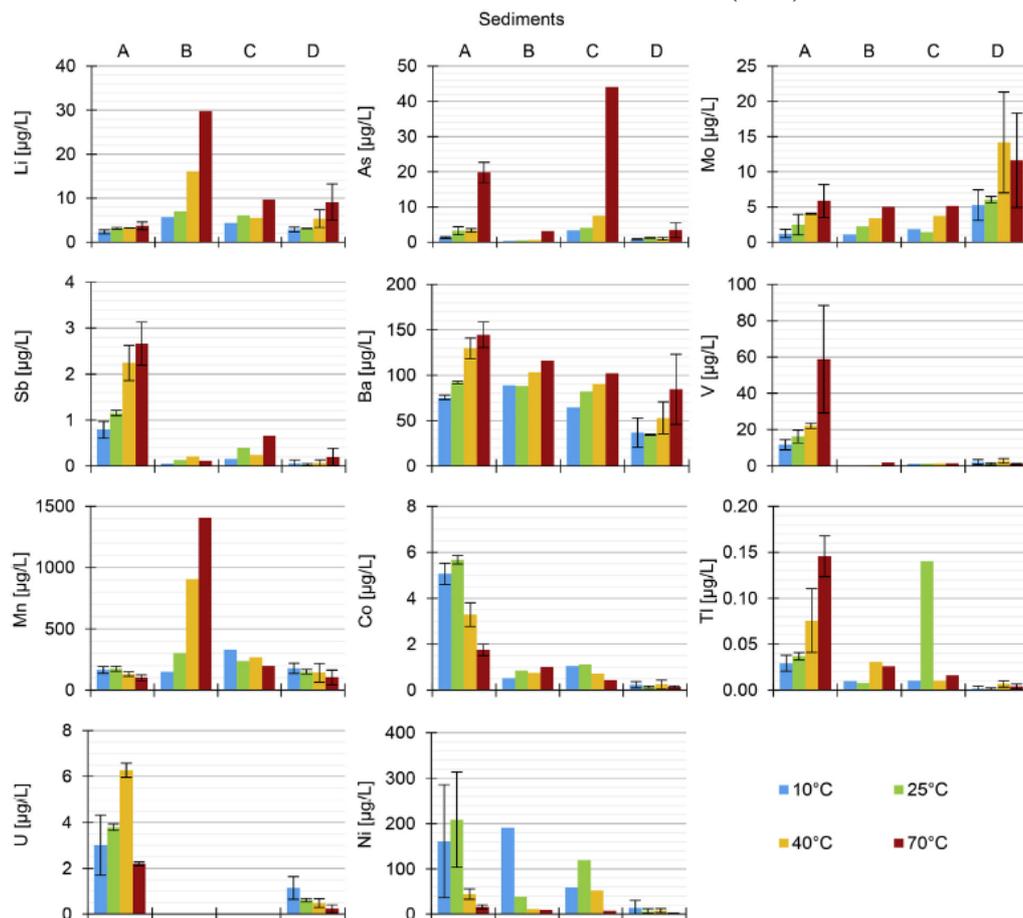


Abbildung 13: Konzentration von ausgewählten Spurenelementen in Säulenexperimenten mit kontinuierlicher Wasserzirkulation, welche mit quartären Sedimenten von vier verschiedenen Standorten in Norddeutschland bei 10, 25, 40 und 70 °C durchgeführt wurden. Aus Lüders et al. (2020).

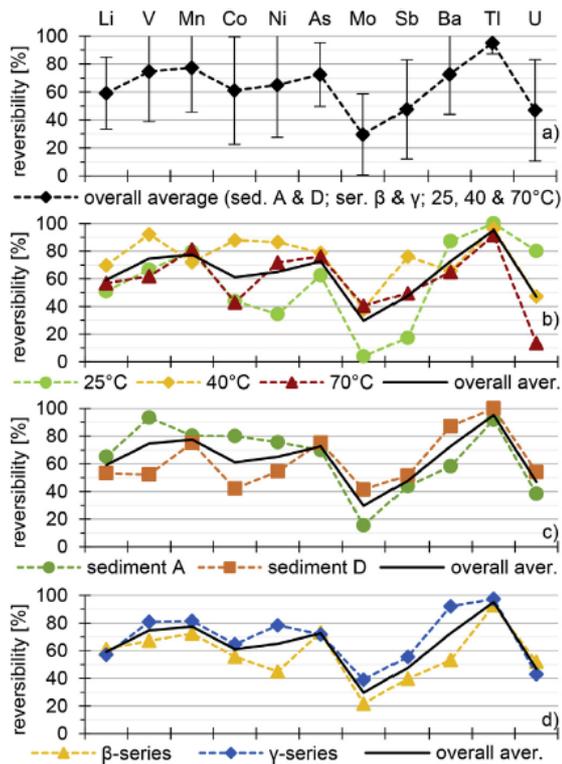


Abbildung 14: Elementspezifische Reversibilität von temperaturinduzierten Konzentrationsänderungen in Säulenexperimenten mit kontinuierlicher Wasserzirkulation, bei welcher der Säulenausgang mit dem Säuleneingang verbunden wurde (geschlossenes System). Die verschiedenen Graphen zeigen die Reversibilität, nachdem die Säulen während 1 Woche auf 10 °C abgekühlt wurden. **a)** Gesamtreversibilität mit Fehlerbalken, welche die Standardabweichung darstellen. **b)** Durchschnittliche Reversibilität für verschiedene Aufheiztemperaturen, welche während 8 Wochen aufrechterhalten wurden. **c)** Durchschnittliche Reversibilität für verschiedene Aquifermaterialien. **d)** Durchschnittliche Reversibilität für verschiedene experimentelle Settings. Aus Lüders et al. (2020).

In einer zweiten Phase des Feldexperimentes wurden in den Jahren 2021 und 2022 die Auswirkungen eines zyklischen Hochtemperatur Wärmespeicherbetrieb im Feldmassstab erprobt. Dabei wurden während sechs ca. 2-wöchigen Phasen jeweils 80 °C heisses Wasser mit einer Rate von ca. 900 L/h in eine Tiefe von 6-15 m injiziert. In den Injektionspausen wurde Wasser aus dem Injektionsbrunnen extrahiert oder das System in Ruhe gelassen. Die chemischen Auswirkungen wurden anhand von Wasserproben aus mehreren Ober- und Abstrombohrungen überprüft. Gemäss dem unveröffentlichten Schlussbericht zu diesem weiterführenden Feldexperiment (Hornbruch et al., 2023) wurde im Rahmen des Projekts „weltweit erstmals das räumlich und zeitlich hochtransiente Strömungs- und Transportverhalten eines zyklischen HT-ATES-Betriebs in Kombination mit den hydrochemischen und mikrobiologischen Parametern untersucht“.

Das zyklische Wärmespeicherexperiment hat die Resultate der ersten Projektphase (Laborexperimente sowie einmaliger Wärmeeintrag im Feld, vgl. Abb. 10-14) weitgehend bestätigt. Dies erlaubt die folgenden Hauptaussagen bezüglich der räumlich und zeitlich zu erwartenden Änderung der Wasserzusammensetzung als Folge der Temperaturzunahme bis 80 °C und der zu treffenden Überwachungsmassnahmen (Hornbruch et al., 2023):

- Die Auswirkungen auf die gelösten Konzentrationen der Hauptinhaltsstoffe und Spurenelemente sind auf den temperaturbeeinflussten Bereich begrenzt, zeitabhängig, in der Regel relativ gering und grösstenteils reversibel.
- Abstrom-Kontrollmessstellen im Übergangsbereich der Temperaturänderung liefern hilfreiche Informationen über das planmässige oder gegenüber Prognosen abweichende hydrochemische Verhalten. Solche Messstellen könnten somit als Frühwarnsystem im Falle unerwarteten Verhaltens dienen, das eine frühzeitige Anpassung der Betriebsparameter erlaubt, bevor unerwünschte Konzentrationsveränderungen im umgebenden Grundwasserleiter auftreten.

3.2. *Tieftemperatur-Aquiferwärmespeicheranlagen in den Niederlanden inkl. ergänzende Laborversuche*

In den Niederlanden wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl von Tieftemperatur-Aquiferwärmespeicheranlagen realisiert. Aufgrund der grossen Zahl an Anlagen werden diese vermehrt in der Nähe (< 500 m) zu Trinkwasserbrunnen abgeteuft. Um sicherzustellen, dass dadurch keine Probleme verursacht werden, wurden in den letzten 10 Jahren mehrere Standorte im Detail hydrogeochemisch und mikrobiologisch untersucht sowie ergänzende Laborexperimente durchgeführt. Dabei können vier Arten von Einflüssen von Wärmespeicherung auf das Grundwasser unterschieden werden: (1) hydrologische Einflüsse, (2) thermische Einflüsse, (3) chemische Einflüsse und (4) mikrobiologische Einflüsse. Bonte (2013) hat basierend auf Feld- und Laborversuchen sowie einer älteren Zusammenstellung von Stuyfzand et al. (2008) eine Risikotabelle für die Effekte von Wärmespeicherung (inkl. Borlochwärmespeicherung BTES) auf das Grundwasser kompiliert (Tabelle 2). Dabei zeigt sich, dass gewisse Effekte garantiert auftreten werden (Mischung verschiedener Wässer, Temperaturveränderungen). Diese ziehen aber nur sehr geringe und räumlich limitierte Konsequenzen nach sich. Mögliche Effekte mit schwerwiegenden Konsequenzen, z.B. die Mobilisierung von Schwermetallen, werden unter sachgemässer Installation und Betrieb des Systems als sehr unwahrscheinlich beurteilt. Für diesen Bericht fokussieren wir vor allem auf die von Bonte (2013) kompilierten und untersuchten chemischen Veränderungen und, wo relevant für die Hydrochemie, auch die mikrobiellen Veränderungen.

Tabelle 2: Qualitative Zusammenstellung der Risiken für den Betrieb eines Tieftemperatur-Wärmespeichers.

Effects of SGE	Probability [†]	Consequence [‡]	Risk [§]
<i>Hydrological impacts</i>			
Changing water levels and fluxes	++	Desiccation, water logging, settlements	±
Changing of other well's capture zone	++	Increasing vulnerability, pollutions	++
Poorly sealed boreholes	+	Cross aquifer flow	++
<i>Thermal impacts</i>			
Changing water temperature	++	Temperature, reaction kinetics	+
<i>Chemical impacts</i>			
Mixing processes	++	Salinity, IMIPO, OMIPO	++
Mobilization of groundwater pollution plumes	±	IMIPO, OMIPO	++
Oxidation of organic matter	±	Nutrients, DOC, color	+
Oxidation of iron-sulfides	±	Fe, SO ₄ , As, Ni, Co, Zn	+
Dissolution/precipitation carbonates	±	Ca, HCO ₃ , Sr	±
Dissolution/precipitation of silicates	±	SiO ₂	±
Leaching from installation materials	±	Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, VC	+
Leaking anti-freeze fluids or additives	±	Glycol, biocides & corrosion inhibitors	++
<i>Microbiological impacts</i>			
Introduction of pathogens	-	Pathogens	±
Changing biodegradation rate	±	Nutrients, IMIPO, OMIPO	- or +
Changing microbiological population	+	Unknown	?

Footnotes to table: †: - small probability, ± medium probability, + large probability, ++ will always occur;
 ‡: IMIPO: Inorganic micro pollutants; OMIPO: Organic micro pollutants; DOC: Dissolved Organic Carbon; VC: Vinyl chloride.
 §: - negative risk (opportunity), ± no apparent risk, + small risk, ++ high risk.

Ein untersuchtes ATES-System liegt südlich der Stadt Eindhoven und besteht aus 10 Injektions- und 10 Produktionsbohrungen die in die Mittel- bis Grobsande der 50 m mächtigen Sterksel Formation reichen (Durchlässigkeit ~30 m/Tag, Porosität ca. 35 vol.%). Der Wärmespeicher liegt zwischen zwei Grundwasserfassungen (650 und 570 m westlich resp. östlich), wobei die beiden Bohrungen innerhalb der Schutzzone der einen Fassung liegen (Abb. 15). Im Normalfall sind in den Niederlanden ATES-Systeme innerhalb von Grundwasserschutzbereichen nicht erlaubt. In diesem Fall wurde eine Ausnahme gemacht mit der Bedingung, die Auswirkungen des ATES-Betriebs auf die Grundwasserqualität im Detail zu untersuchen. Die Resultate sind in Bonte et al. (2011), Bonte et al. (2013c) sowie Bonte (2013) präsentiert und werden hier nur kurz zusammengefasst.

Unter ungestörten in-situ Bedingungen lag die Grundwassertemperatur im Sterksel Grundwasserleiter zwischen 10.5 und 12 °C. Bereits in den Monitoringbohrungen PB12 und PB13, welche direkt östlich der ATES Clusters liegen, wurde keine Abweichung von dieser in-situ Temperatur beobachtet. Der Einflussbereich des ATES-Systems ist somit auf die unmittelbare Umgebung der heissen/kalten Bohrungen limitiert (Abb. 15). Die chemische Zusammensetzung des durch ATES nicht beeinflussten Grundwassers war abhängig von der Tiefe und zeigte einen typischen Redoxverlauf von suboxischen Bedingungen oberflächennah zu methanhaltigem Grundwasser in > 40 m Tiefe (Abb. 16). Bei Betrieb des Wärmespeichers (kalte Seite 7 °C, warme Seite 16 °C) stiegen die Konzentrationen von Sulfat, Chlorid und DOC auf Werte über den natürlichen Hintergrundkonzentrationen an. Da es keine Quelle von Chlorid im Grundwasserleiter gab, muss der Anstieg aufgrund von einer Mischung zwischen Chlorid-ärmeren, oberflächennahen und Chlorid-reicheren, tieferen Wässern passiert sein (Abb. 17). Die gestiegenen Konzentrationen von Sulfat und DOC konnten ebenfalls durch Mischung erklärt werden. Die Mischung kam zustande, weil durch das Pumpen für den Wärmespeicherbetrieb Wasser aus geringer Tiefe produziert, aufgeheizt und danach in grössere Tiefen injiziert wurde. So wurde die natürliche Tiefenzonierung des Grundwassers gestört. Trotz dieser Mischung, wurden keine Grenzwerte für gelöste Wasserinhaltsstoffe überschritten und das Trinkwasser bei der benachbarten Fassung konnte zu jeder Zeit bedenkenlos konsumiert werden.

Andere Studien in den Niederlanden zeigten, dass Redoxreaktionen bereits bei kleinen Temperaturänderungen (< 30 °C) beeinflusst werden können. Dies kann zu einer nachteiligen Veränderung der Grundwasserzusammensetzung führen, da Redoxbedingungen massgeblich die Mobilität und Sorption von Schwermetallen steuern. Dieser Effekt konnte im ATES Eindhoven nicht beobachtet werden. Die Nähe zur Grundwasserfassung führte zu höheren Fliessgeschwindigkeiten des Grundwassers im Einzugsgebiet der Fassung, so dass das aufgewärmte Wasservolumen des Wärmespeichers von der Speicherbohrung wegbewegt wurde und im Winter nicht mehr für Heizzwecke zur Verfügung stand.

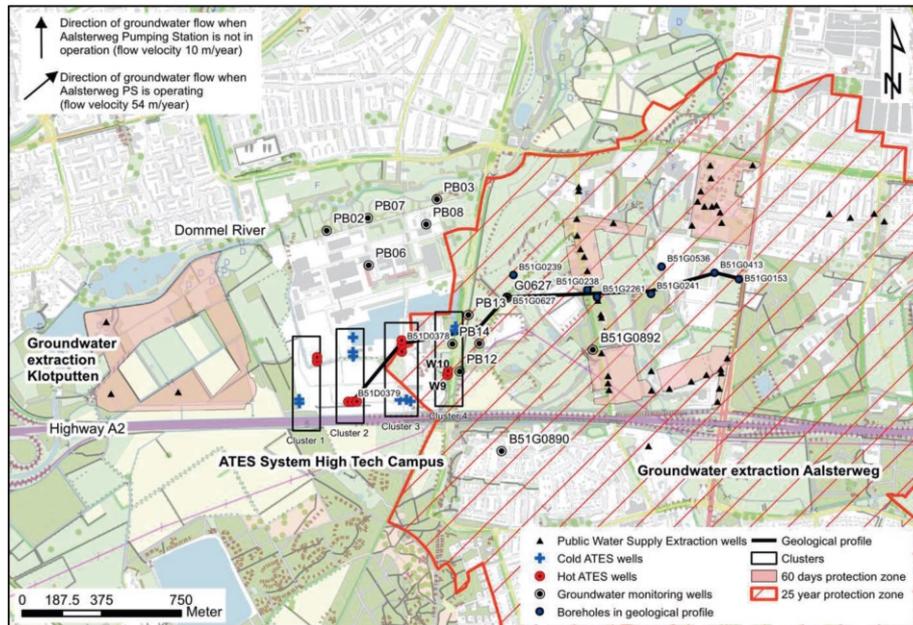


Abbildung 15: Karte, die den räumlichen Zusammenhang zwischen dem ATEs System (Mitte) und den Grundwasserfassungen Klotputten (links) und Aalsterweg (rechts) zeigen. Die in Abbildung 16 gezeigten chemischen Daten stammen aus den hier gezeigten Monitoringbohrungen (aus Bonte, 2013).

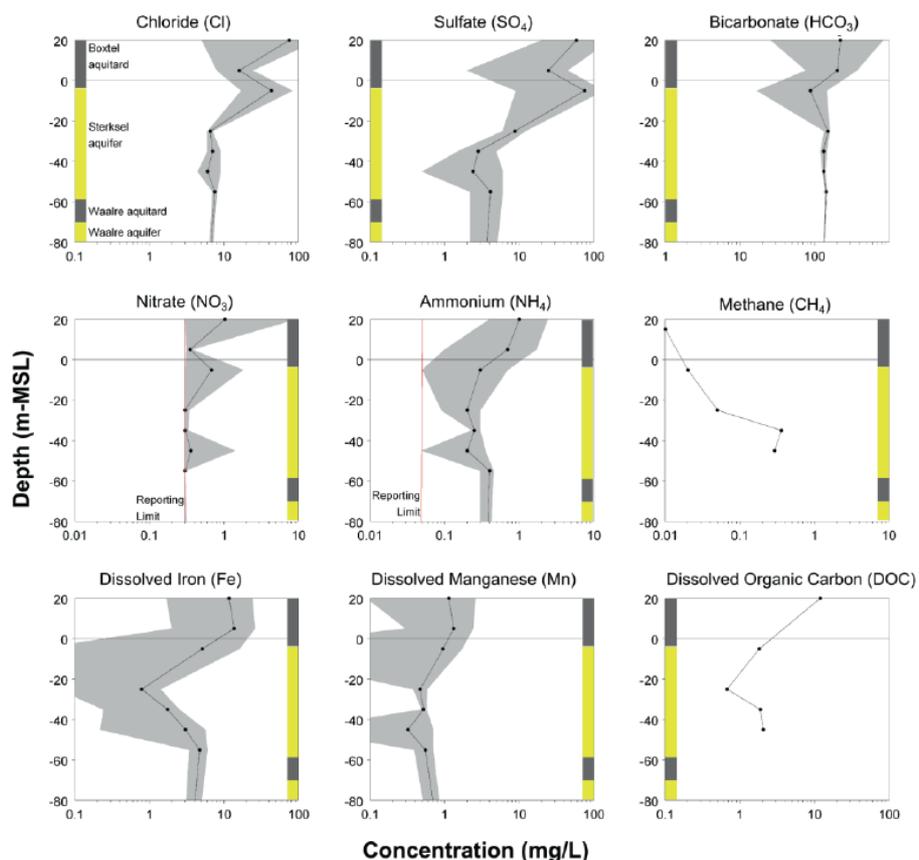


Abbildung 16: Tiefenprofile der in-situ Grundwasserzusammensetzung im Sterksel-Grundwasserleiter. Die Punkte zeigen die Durchschnittskonzentrationen und der grau eingefärbte Bereich die Minimal- und Maximalkonzentrationen aus neun verschiedenen Monitoringbohrungen (aus Bonte, 2013).

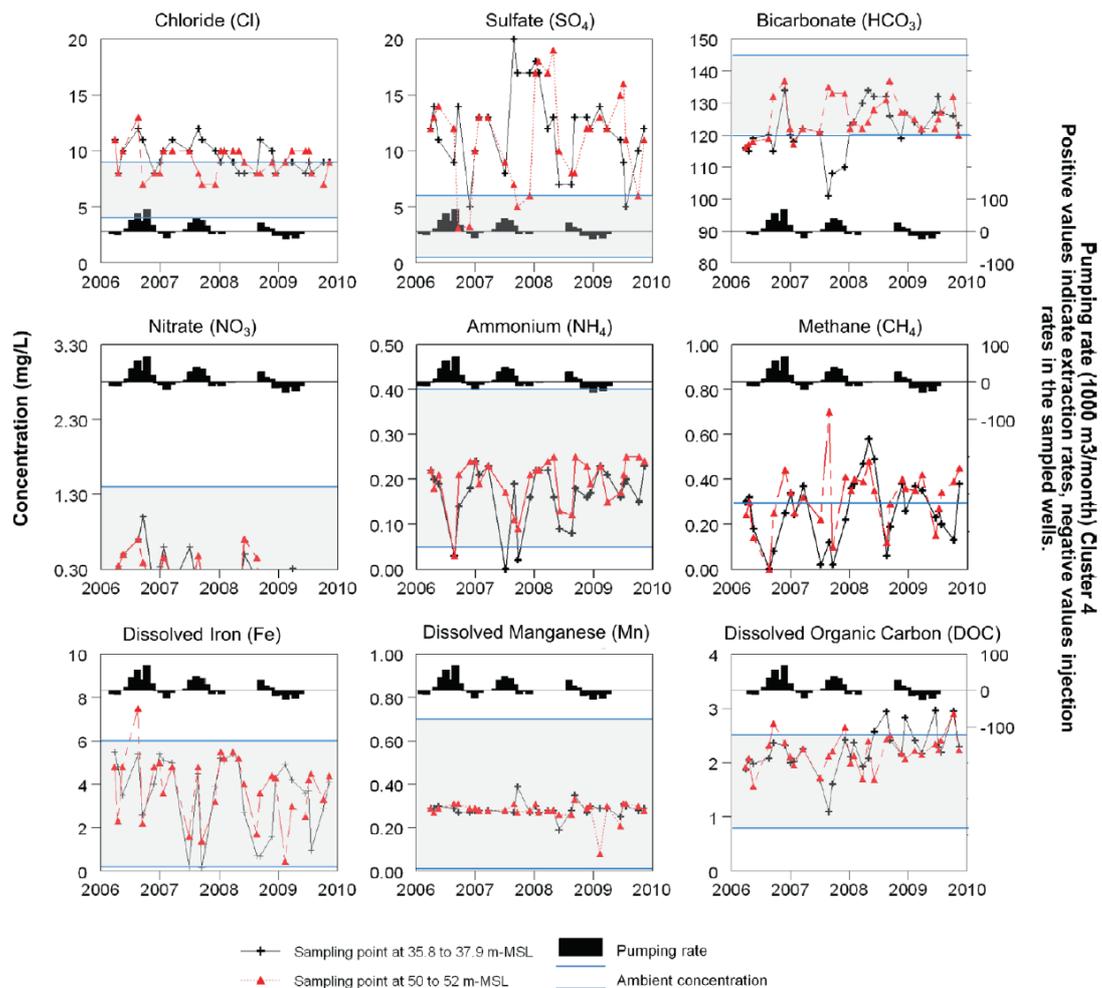


Abbildung 17: Veränderung verschiedener Stoffkonzentrationen über mehrere Betriebszyklen im östlichsten Cluster des Wärmespeichers, gemessen in zwei der warmen Bohrungen (wo warmes Wasser injiziert und später wieder produziert wird). Die Fluktuationen entsprechen der Injektion (Aufheizung) und der Extraktion (Abkühlung). Die Konzentrationen bei diesen Endpunkten sind bei allen Zyklen sehr ähnlich was auf sehr gute Reversibilität hindeutet (aus Bonte, 2013).

Neben den Feldversuchen wurden auch Laborexperimente mit Sediment aus dem Sterksel-Grundwasserleiter sowie zwei weiteren Standorten durchgeführt (Bonte et al., 2013b). Dabei wurden anoxische Säulenversuche bei 5, 11, 25 und 60 °C gemacht und die Änderung in der Konzentration verschiedener Haupt- und Spurenelemente gemessen (Abb. 18).

Bei den Hauptelementen lag der Fokus auf den beobachteten Veränderungen in den Konzentrationen von Silizium und Kalium. Die Konzentration beider Elemente stieg im Verlauf der Experimente an. Das Si:K Verhältnis von 2.5 deutet darauf hin, dass bei höheren Temperaturen die Konzentrationen von Silizium und Kalium durch inkongruente Alkalifeldspat-Lösung mit gleichzeitiger Kaolinitfällung (Si:K = 2.1) sowie kongruenter Alkalifeldspatlösung (Si:K = 3.1) kontrolliert werden. Daneben kommt es, vor allem in den frühen Phasen der Experimente, auch zu Sorption von Silizium und Kalium auf Mineraloberflächen.

Bei den Spurenelementen lag der Fokus auf Arsen. Arsen wurde in allen getesteten Sedimenten bei 25 und 60 °C mobilisiert und erreichte Konzentrationen > 10 µg/L (Grenzwert der EU Trinkwasserverordnung und Höchstwert der CH-TBDV). Die Mobilisierung steht in Zusammenhang mit der Desorption von Arsen von Eisenhydroxiden aufgrund des durch die Temperaturerhöhung veränderten Sorptionsverhaltens, was zur präferentiellen Freisetzung von Oxyanionen wie

Hydrogenarsenat führt (vgl. Kapitel 2.2.). Zudem gibt es Hinweise auf die Lösung eines Minerals welches Arsen enthält (z.B. Pyrit). Mobilisierung von anderen Spurenelementen (Molybdän, Vanadium, Beryllium und Chromid) wurde ebenfalls durch Desorption verursacht. In den gemachten Experimenten wurden diese Elemente jedoch nur geringfügig mobilisiert.

Die Desorption von Spurenelementen von Eisenhydroxiden ist reversibel so dass ausserhalb der Speicherphase die Elemente als Folge der Abkühlung wieder fixiert werden. Die Mischung von Grundwässern aus verschiedenen Schichten, wie sie im Wärmespeicher Eindhoven beobachtet wurde, kann allerdings die Reversibilität beeinflussen. Der Grund dafür ist, dass die As-Konzentration auch in Schichten mit wenig oder ohne Eisenhydroxide durch beigemischtetes Arsen führendes Wasser erhöht werden kann. In diesen Schichten ist die Sorptionskapazität möglicherweise zu gering um das Arsen wieder zu fixieren, so dass die Arsen-Konzentration auch nach dem Abkühlen erhöht sein kann.

Weiter wurde auch die Mobilisierung von DOC untersucht. Eine Zunahme von DOC wurde in allen Versuchen bei 60 °C beobachtet. Der Grund dafür dürfte die Desorption von organischen Säuren von Eisenhydroxiden oder die Umwandlung (abiotisch oder mikrobiell) von *sedimentary organic matter* (SOM) sein.

Zusammenfassend zeigen die Daten von Bonte et al. (2013), dass vor allem bei Temperaturen < 30 °C geringe hydrochemische Veränderungen aufgrund von Minerallösung oder (De)Sorption zu erwarten sind. Der einzige beobachtbare Effekt war die Mischung von Grundwässern aus verschiedenen Tiefenbereichen, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Ob das Injizieren dieser Mischung lokal zu Problemen führen kann (z.B. Eintrag von Arsen in Schichten ohne Eisenhydroxide), muss standortspezifisch abgeklärt werden.

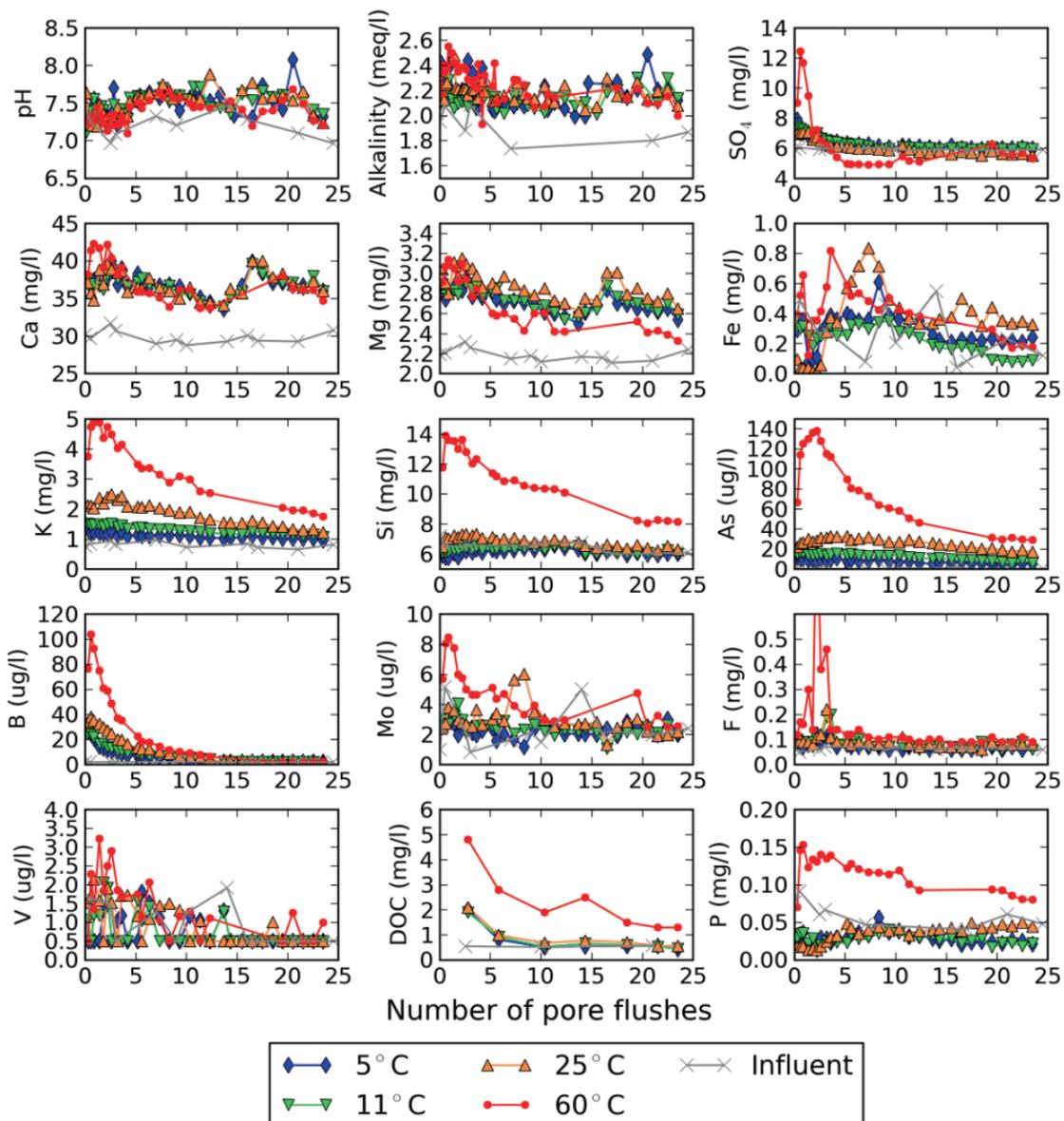


Abbildung 18: Konzentrationen verschiedener Stoffe am Ende der Säulenexperimente bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten zeigen, dass bei Temperaturen $< 30\text{ °C}$ bei den meisten Elementen nur geringe Konzentrationsveränderungen verglichen mit der Ausgangskonzentration (graue Linie mit Kreuzen) eintreten. Erst bei 60 °C zeigen sich deutliche Veränderungen (aus Bonte, 2013).

Der Effekt von Grundwassermischung beim Betrieb eines Wärmespeichers wurde auch beim Projekt Koppert-Cress einige Kilometer südlich von Den Haag beobachtet (Bloemendal et al., 2020). Dort wurde für die Wärmespeicherung Wasser aus zwei verschiedenen Grundwasserhorizonten entnommen, gemischt, auf 45 °C aufgeheizt und wieder injiziert (Abb. 19). Die beiden Horizonte unterschieden sich stark in ihrer Salinität. Im oberen Horizont befand sich ein brackisches Wasser, während das tiefe Wasser eine deutlich höhere Salinität aufwies. Aufgrund von Flussmessungen konnte ein Mischungsverhältnis von 40:60 bestimmt werden. Die beobachteten Konzentrationsunterschiede von Natrium (Abb. 20), Chlorid, Bor, Kalium, Lithium und Magnesium konnten allein durch die Grundwassermischung erklärt werden. Im Gegensatz dazu steht die Abnahme von Arsen, Aluminium, Kobalt und Chrom wahrscheinlich nur indirekt in Zusammenhang mit der Mischung – für diese Elemente sind Sorptionsprozesse entscheidend. Für Natrium konnten zudem Kationenaustauschprozesse ($\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$) nachgewiesen werden, die jedoch unabhängig von der Wärmespeicherung ablaufen/abgelaufen sind. Exklusive Effekte der Temperaturerhöhung auf die Hydrochemie konnten nicht bestimmt werden. Die

grossen Unterschiede, die durch die Mischung verursacht werden, verdecken allfällige Konzentrationsunterschiede aufgrund von Mineralreaktionen und bestätigen, dass diese Prozesse im untersuchten System nicht dominant waren.

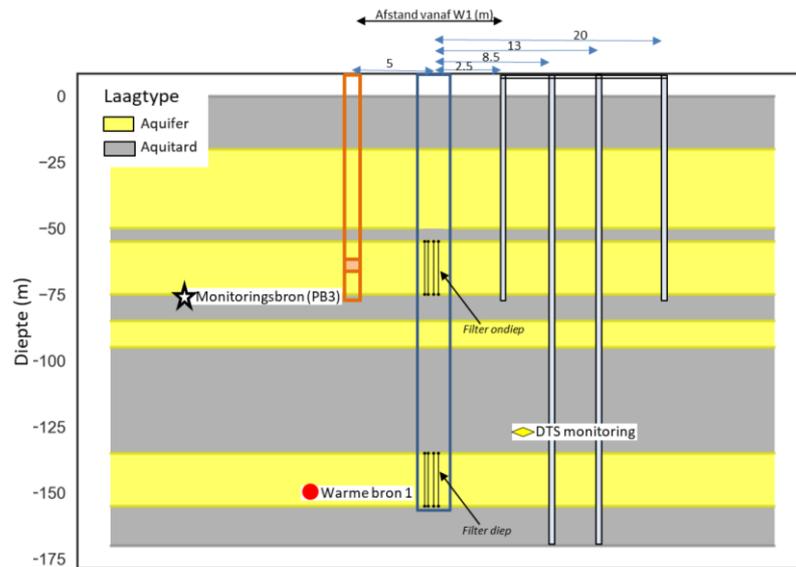


Abbildung 19: Schematisches Profil des Wärmespeichers Koopert-Cress durch die 150 m tiefe Speicherbohrung 1 („warme bron“) und die fünf umliegenden Monitoringbohrungen (PB3 und vier DTS-Sonden für Temperaturmessungen). Gut zu erkennen sind die zwei verschiedenen Tiefenbereiche (ca. -55 m bis -75 m und ca. -135 m bis -155 m), aus denen Grundwasser produziert resp. in die aufgeheiztes Wasser injiziert wurde. Diese beiden Intervalle unterschieden sich stark in Bezug auf ihre Salinität, so dass es zu einer Mischung kam (vgl. Abb.20; Bloemendal et al., 2020).

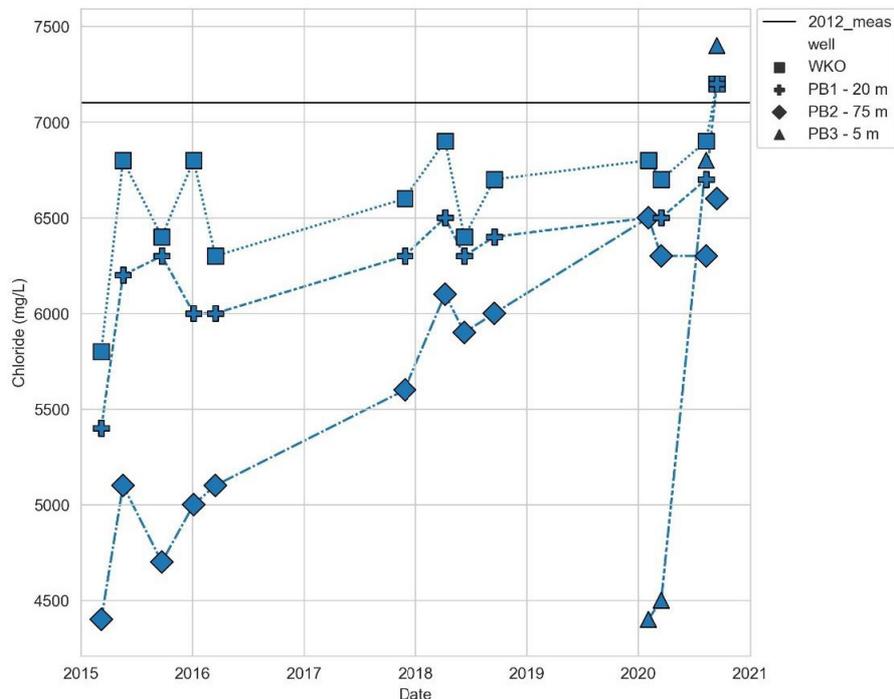


Abbildung 20: Chloridkonzentrationen als Funktion der Zeit in der warmen Bohrung (WKO, warme Bron1, Abb. 15) und den in gewissen Abständen platzierten Monitoringbohrungen (PB1 bis 3; Distanz zu WKO 5 m, 20 m und 75 m). Da die Entnahme von Wasser aus dem unteren, salineren Grundwasserleiter dominiert (60 %), stiegen Chloridkonzentrationen (wie auch Natrium und Sulfat – nicht gezeigt) mit der Zeit an (Bloemendal et al., 2020).

3.3. *Hochtemperatur-Aquiferwärmespeicher University of Minnesota*

Das Feldexperiment an der University of Minnesota, St. Paul Campus, war von 1982 bis 1990 in Betrieb und war eines der ersten und hydrogeochemisch am besten begleiteten Wärmespeicherprojekte weltweit. Während der Dauer des Projektes wurden verschiedene Speicherzyklen durchgeführt (Hoyer et al., 1994b):

- Short-term Cycles 1 bis 4 (ST1 bis 4), die 1983 stattfanden und zwischen 20 und 108 Tagen dauerten. Die Injektionstemperatur wurde dabei bei jedem Zyklus erhöht – von 89 °C (ST1) bis 115 °C (ST4; Holm et al., 1987, Walton et al., 1991).
- Long-term Cycle 1 (LT1) fand zwischen November 1984 und März 1985 statt. Die Injektion erfolgte bei 109 °C und über 59 Tage, gefolgt von einer Speicherphase von 64 Tagen und 59 Tagen Produktion (Perlinger et al., 1987; Hoyer et al., 1991a).
- Long-term Cycle 2 (LT2) fand zwischen Oktober 1985 und April 1986 statt. Die Einspeise-, Speicherungs- und Produktionsphasen waren alle ähnlich lang (60 bis 65 Tage; Hoyer et al., 1991b). Die Injektionstemperatur war mit 118 °C am höchsten.
- Long-term Cycle 3 (LT3) fand zwischen Oktober 1989 und März 1990 statt. Die Injektion erfolgte bei 105 °C und über 48 Tage, gefolgt von einer Speicherphase von nur 21 Tagen und 61 Tagen Produktionsphase (Hoyer et al., 1994a).

Die Fließraten während der Injektions- und Produktionsphase waren für alle Speichertests relativ konstant (zwischen 17.3 L/s und 18.4 L/s). Die einzige Ausnahme bildet LT3 wo die Fließraten bei nur 15.3 L/s für die Injektion respektive 12.5 L/s bei der Produktion lagen. Gesamthaft wurden über die Betriebszeit des Feldexperiments rund 294'000 m³ heisses Wasser injiziert und wieder produziert. Die Wärmequelle für das Experiment war Abwärme vom Dampfkraftwerk der Universität nur wenige Meter von den Bohrungen entfernt.

Die Informationen in den folgenden Kapiteln stammen aus den oben gelisteten Publikationen. Vor allem Hoyer et al. (1994b) und Miller & Delin (2002) geben gute Überblicke über die Geologie und den Aufbau der Versuchsanlage sowie verschiedene Speicherzyklen.

3.3.1. Speicherhorizont – FIG Grundwasserleiter

Als Speicherhorizont für das University of Minnesota ATEs-Experiment wurde die kambrische Franconia-Ironton-Galesville (FIG)-Formation im Twin Cities Artesian Basin ausgewählt (182 bis 244 m tief). Dabei handelt es sich um einen von mehreren Grundwasserleitern im Becken, die jeweils durch Aquitarde voneinander getrennt sind. Der FIG-Grundwasserleiter wurde aufgrund seiner tiefen hydraulischen Konduktivität ($< 1.7 \cdot 10^{-5}$ m/s) und Transmissivität ($1.1 \cdot 10^{-3}$ m²/s) sowie den langsamen Fließgeschwindigkeiten (< 1 m/Jahr) ausgewählt. Zudem bestand am wenigsten Potenzial für Nutzungskonflikte mit anderen Anwendungen/Wasserentnahmen. Beim FIG Grundwasserleiter handelt es sich um horizontal geschichtete fein- bis mittelkörnige Sandsteine mit dünnen Lagen aus Silt- und Tonsteinen dazwischen (detaillierte Stratigraphie in Miller & Delin, 2002). Die horizontale Durchlässigkeit ist deshalb 10- bis 100-mal grösser als die vertikale, was das Risiko für thermische Konvektion oder Stratifizierung innerhalb der Formation stark reduziert. Mineralogisch gesehen besteht die Formation primär aus Quarz mit variablen Anteilen von Glaukonit, Dolomit und Feldspäten.

Die Zusammensetzung des in-situ Grundwassers spiegelt die mineralogische Zusammensetzung des Reservoirs wider. Das Wasser ist vom Ca-HCO₃-Typ, nur gering mineralisiert und anoxisch. Die Hauptkationen sind Kalzium (ca. 50 mg/L) und Magnesium (ca. 20 mg/L). Geringere Konzentrationen wurden für Kalium (ca. 10 mg/L), Natrium (ca. 5 mg/L), Eisen (2 mg/L) sowie gelöstes Silizium (ca. 2.5 mg/L) beobachtet. Bei den Anionen dominiert Hydrogenkarbonat (HCO₃; 297 mg/L) und geringe Konzentrationen von Sulfat (3 mg/L) und Chlorid (1 mg/L) sind ebenfalls vorhanden.

3.3.2. Anordnung Versuchsanlage

Die ATES Versuchsanlage an der University of Minnesota bestand aus einer Doublette, wobei eine Bohrung als Well A oder Source Well bezeichnet wurde, während die andere die Bezeichnung Well B oder Storage Well erhielt (Abb. 21). Die beiden Bohrungen liegen ca. 250 m auseinander und wurden vertikal abgeteuft. Daneben wurden mehrere Überwachungsbohrungen in die FIG-Formation sowie die darüber liegenden Grundwasserleiter und Aquitarde abgeteuft, um das Ausbreiten der thermischen und chemischen Fahne (= veränderte Grundwasserzusammensetzung) zu beobachten.

Während der Injektionsphase wird kaltes Grundwasser (12 °C) aus dem Source Well gepumpt, im Wärmetauscher an der Oberfläche aufgeheizt und dann in den Storage Well injiziert. Während der Produktionsphase wird die Fließrichtung umgekehrt und das heiße Wasser wird aus dem Storage Well gepumpt, im Wärmetauscher abgekühlt und dann in den Source Well gepumpt. Bei ersten Tests im Jahr 1982 zeigte sich, dass das Aufheizen des in-situ Grundwassers zur Ausfällung von Karbonat (Aragonit) führt. Im Wärmetauscher konnte die Bildung direkt beobachtet werden. Verringerte Injektivität resp. steigender Injektionsdruck im Storage Well zeigten, dass die Ausfällungen zudem zu Verstopfung der Brunnenfilter und der Reservoirporosität führten. Glücklicherweise konnte durch Zugabe von Säure die Injektivität wieder hergestellt werden. Um das Verstopfen des Reservoirs zu verhindern, wurde für die Kurzzeit-Speichertests (ST 1 bis 4) eine Filteranlage zwischen Wärmetauscher und Storage Well installiert. Dabei handelte es sich um mehrere Tanks, die mit Kalzitbruchstücken gefüllt wurden und welche die Ausfällung von Karbonat in den Oberflächenanlagen beschleunigten, so dass das aufgeheizte Grundwasser nicht mehr (stark) übersättigt war und es nicht zu weiteren Ausfällungen im Brunnen oder im Reservoir kommen konnte. Das Ausfällungs-Problem im Wärmetauscher (Scaling) konnten diese Filter hingegen nicht lösen. Ungefähr alle 40 Stunden musste das Aufheizen unterbrochen werden, damit der Wärmetauscher während 8 bis 15 Stunden gereinigt werden konnte.

Um den Betrieb für die long-term Speichertests (LT 1 bis 3) effizienter zu gestalten, wurde 1984 eine Wasserenthärtungsanlage zwischen dem Source Well und dem Wärmetauscher installiert. Die Wasserenthärtungsanlage funktionierte über ein Ionenaustauschharz, wobei dem Wasser Kalzium und Magnesium entzogen wurde, so dass sie nicht mehr für die Bildung von Karbonatmineralien zur Verfügung standen. Stattdessen wurden dem Wasser Na⁺-Ionen dazugegeben, was zu einem Wechsel im Wassertyp des injizierten Wassers von einem Ca-Mg-HCO₃-Wasser hin zu einem Na-HCO₃-Wasser führte.

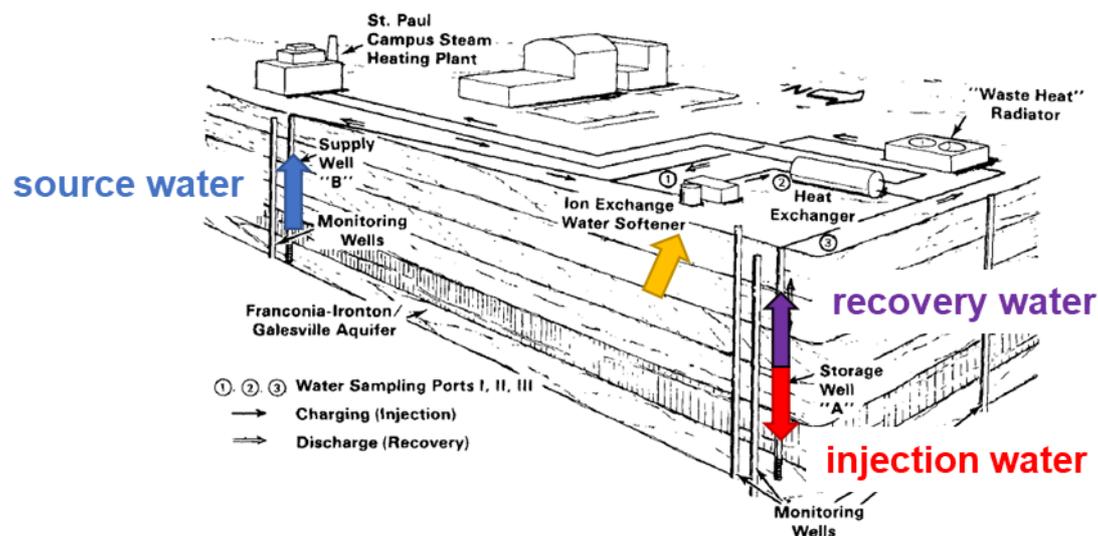


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Wärmespeicheranlage an der University of Minnesota. Das Wasser wird aus der Source Well (blau) gepumpt, gelangt durch den Enthärter (Water Softener) in den Wärmetauscher (Heat Exchanger) und wird dann durch die Storage Well (rot/violett) injiziert (aus Hoyer et al., 1994b).

3.3.3. Änderung der Grundwasserchemie während der Speicherung

Im Folgenden werden die Änderungen in der Wasserchemie an der Storage Well vor und nach der Speicherung diskutiert. Dabei bezeichnen wir das Wasser vor der Speicherung als injiziertes Wasser und das nach der Speicherung als produziertes Wasser (Abb. 22). Zusammengefasst lässt sich sagen, dass sich während der Speicherung von heissem Wasser im FIG-Grundwasserleiter die Konzentration vieler Ionen erhöht, so z.B. Kalzium, Magnesium und Hydrogenkarbonat (Lösung von Karbonatmineralien aufgrund der Enthärtung), Silizium und Kalium (Lösung von Silikatmineralien) sowie auch von Ionen bei denen die Quelle nicht ganz klar ist (z.B. Sulfat und Chlorid). Dabei spielen nicht nur die Injektionstemperatur und die Reservoirmineralogie eine Rolle, sondern vor allem auch Prozesse, die über Tage stattfinden und die Zusammensetzung des injizierten Wassers beeinflussen (Ausfällung, Filtrierung, Enthärtung usw.).

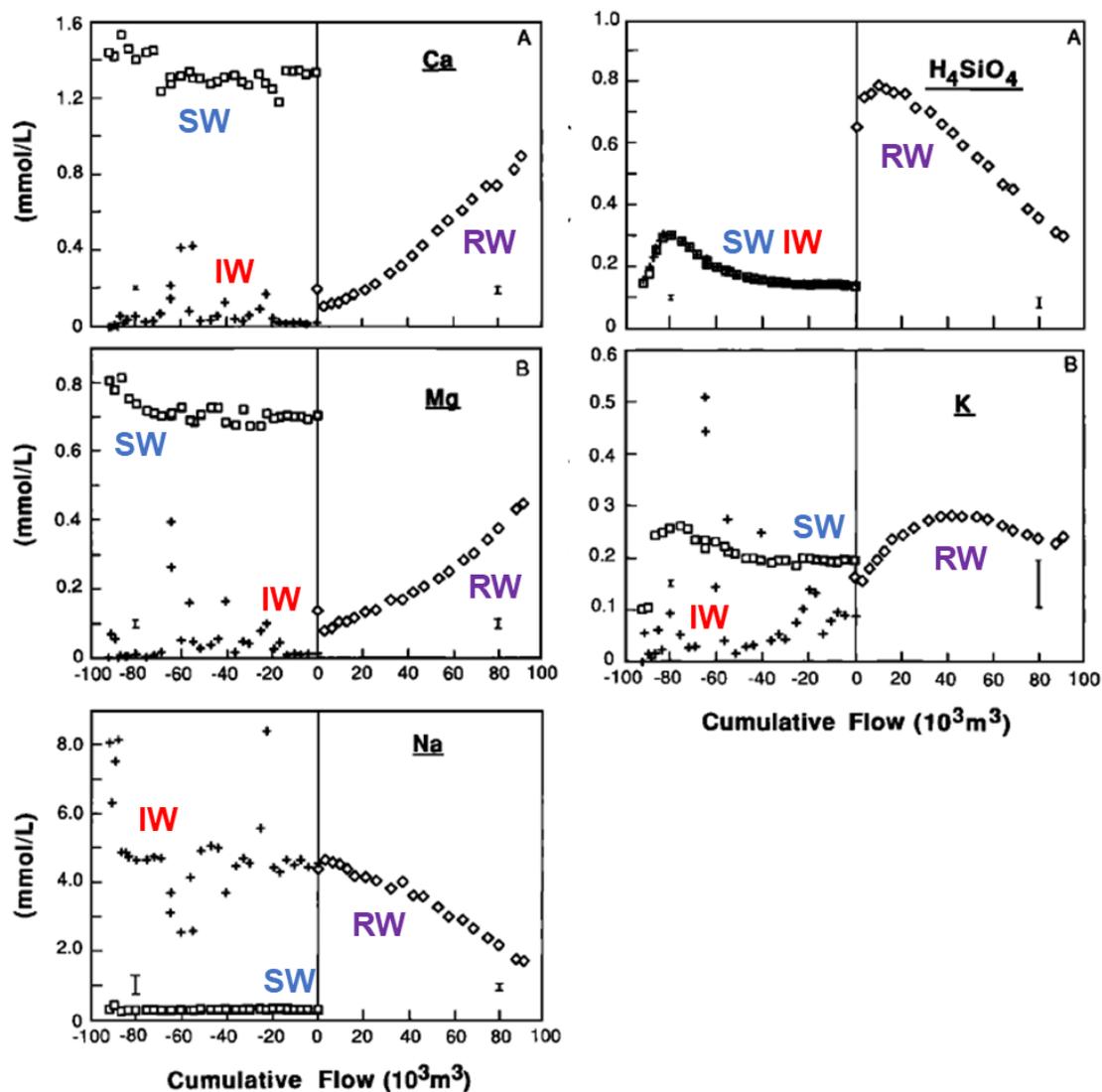


Abbildung 22: Änderung in der Wasserchemie gezeigt anhand von ausgewählten Elementen während des ersten Long-term cycle (LT1). Die Quadrate zeigen das source water (SW, blau), die Kreuze (rot) das injizierte Wasser nach der Enthärtung (IW, rot) und die Diamanten (RW, violett) das produzierte Wasser nach der Speicherung (recovery water). Die Konzentrationen von Ca, Mg, Na und K zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen SW und IW, welcher aufgrund der Enthärtungsanlage zustande kommt. Weiter zeigt sich, dass das produzierte Wasser sich mit der Zeit der in-situ Konzentration im Reservoir annähert (abgeändert nach Perlinger et al., 1987).

Natrium (Na)

Um das Verhalten von Natrium zu verstehen, müssen die short- und long-term Tests separat betrachtet werden, da sie sich stark in den beobachteten Änderungen der Natrium-Konzentration unterscheiden. Die Tests ST1 bis ST4 wurden durchgeführt, bevor die Wasserenthärtungsanlage in Betrieb genommen wurde. Die Natrium-Konzentration während der Injektions- und Produktionsphase waren in zwei der vier short-term Zyklen identisch und in den anderen beiden Tests war die Konzentration im produzierten Wasser leicht (< 10%) erhöht gegenüber dem Injektionswasser. Diese nur sehr geringfügigen Änderungen deuten darauf hin, dass Natrium-haltige Mineralien in grossen Mengen weder gelöst noch ausgefällt werden. Die geringen Änderungen in zwei der Tests könnten auf untergeordnete Lösung von Albit oder Natrium-haltigen Tonmineralien oder auf Ionenaustauschreaktionen an Tonmineralien (Austausch von adsorbiertem Natrium an den Mineraloberflächen durch Kalzium oder Magnesium) hinweisen.

Für die long-term Speichertests zeigten sich grosse Änderungen in der Natrium-Konzentration: In der Wasserenthärtungsanlage wurden Kalzium und Magnesium aus dem Wasser entfernt und durch Natrium ersetzt. Dabei änderte sich der Wassertyp von einem Ca-Mg-HCO₃-Wasser hin zu einem Na-HCO₃-Wasser. Das injizierte Wasser wies somit eine viel höhere Konzentration von Natrium auf als unter in-situ Bedingungen. Schwankungen in der Natrium-Konzentration während der Injektionsphase sind auf die Effizienz des Ionentauschers zurückzuführen (z.B. Zeitpunkt vor/nach Ersatz der Kartuschen). Während der Speicherphase sank die Natrium-Konzentration merklich. Dies wurde jedoch nicht als Zeichen für die Neubildung eines Na-haltigen Minerals interpretiert, da hydrogeochemische Modellrechnungen dies nicht unterstützten. Stattdessen wurde die Abnahme als Resultat der Mischung mit kühlem in-situ Grundwasser, dessen Konzentration von Natrium viel tiefer war, interpretiert.

Kalzium (Ca)

Sowohl der Filter bei den short-term Versuchen wie auch die Wasserenthärtungsanlage bei den long-term Tests sorgten dafür, dass die Ca-Konzentrationen im heissen injizierten Wasser tiefer waren als im kühlen in-situ Grundwasser. Während der Speicherphase stiegen die Ca-Konzentrationen wieder an, (a) aufgrund der Mischung mit in-situ Grundwasser und (b) weil das Wasser aufgrund der Abkühlung untersättigt in Bezug auf Karbonate wurde und es deshalb zur Lösung von Kalzit (vgl. Abb. 2) und möglicherweise Dolomit kam.

Die während der Produktionsphase aus der Storage Well produzierten Wässer waren nahe an der Kalzit- und Dolomit-Sättigung bei den gemessenen Temperaturen. Somit kontrollierten diese Minerallöslichkeiten die Konzentrationen von Kalzium und Magnesium, die Alkalinität des produzierten Wassers sowie den pH (vgl. Abb. 3). Das Verhältnis von Kalzium zu Magnesium lag sowohl im in-situ Grundwasser als auch im produzierten Wasser am Ende der Speicherzyklen bei ca. 1.8. Dies bestätigt, dass das Gleichgewicht mit Kalzit und Dolomit im ungestörten kalten sowie aufgeheizten FIG-Grundwasserleiter die Wasserchemie kontrollierte.

Magnesium (Mg)

Die Mg-Konzentrationen zeigten unterschiedliches Verhalten zwischen den short- und long-term Speichertests. Dies hing primär mit der gewählten Methode der Reduktion der Ausfällungen zusammen. Der für die short-term Tests eingebaute Filter, welcher die Ausfällung von Kalzit in den Oberflächenanlagen erzwingt, hatte kaum einen Einfluss auf die Magnesium-Konzentration – die Konzentration im injizierten Wasser war also ähnlich hoch wie die in-situ Konzentration. Aufgrund der höheren Temperatur, kam es zu Übersättigung des Wassers in Bezug auf Dolomit. Die Ausfällung von Dolomit bei Temperaturen < 100 °C ist jedoch kinetisch gehindert und wird nicht erwartet (Wang et al.,

2016). Trotzdem wurde bei den meisten short-term Speicherzyklen eine Abnahme der Magnesium-Konzentration beobachtet. Holm et al. (1987) geben die Ausfällung von einem Mg-Alumosilikat als wahrscheinlichste Ursache für die Abnahme an. Die erhöhte Silizium-Konzentration führte dazu, dass Mineralien wie z.B. Talk übersättigt wurden. Auch wenn die Ausfällung von Talk bei den Versuchstemperaturen eher unwahrscheinlich ist, kann die Neubildung eines amorphen oder schlecht-kristallinen Magnesium-Alumosilikates nicht ausgeschlossen werden. Weiter ist es auch möglich, dass geringe Mengen von Magnesium bei der Neubildung von Kalzit eingebaut wurden, was ebenfalls zu einer Abnahme der Magnesium-Konzentration führen würde.

Bei den long-term Tests wird eine Zunahme der Mg-Konzentration während der Speicherphase beobachtet. Der für die long-term Tests verwendete Wasserenthärter entzog dem Wasser neben Kalzium auch Magnesium. Die Magnesium-Konzentration im aufgeheizten injizierten Wasser war somit reduziert und das Wasser untersättigt in Bezug auf den im Reservoir vorhandenen Dolomit. Während der Speicherphase wurde Dolomit deshalb aufgelöst und die Konzentration von Magnesium nahm zu, bis wieder ein Gleichgewicht etabliert war. Dies ist vergleichbar mit den oben beschriebenen Prozessen, welche die Kalzium-Konzentrationen kontrollieren.

Kalium (K)

Die Konzentration von Kalium wurde kaum durch Prozesse in den Oberflächenanlagen (Filtration, Enthärtung, Aufheizen) beeinflusst. Jedoch zeigte sich eine Zunahme in der Konzentration während der Speicherphase. Im FIG-Grundwasserleiter gibt es zwei mögliche Prozesse, welche die K-Konzentration erhöhen können: Auflösung von K-haltigen Mineralien (Kalifeldspat oder K-haltige Tonmineralien, inkl. Glaukonit), und der Austausch von sorbiertem Kalium auf Tonmineralien gegen bivalente Kationen (Kalzium oder Magnesium). Die Beobachtung, dass die Kalium-Konzentration mit der Injektionstemperatur korreliert und auch mit der Silizium-Konzentration, deutet eher auf Minerallösung als primären Prozess hin. Leider wurden keine Aluminium-Konzentrationen gemessen, um diese Hypothese zu testen. Auch die gemachten hydrogeochemischen Modellierungen lassen keinen eindeutigen Schluss zu, da keines der K-haltigen Mineralien bei den herrschenden Bedingungen im Gleichgewicht mit dem Wasser war. Da Mineralien wie Kalifeldspat aber sehr langsame Reaktionsraten zeigen, ist dies nicht weiter überraschend und kein Beweis gegen die Minerallösungs-Hypothese.

Silizium (Si)

Die Konzentration von Silizium nimmt während der Speicherphase zu und zeigt eine positive Korrelation mit der Injektionstemperatur. Der Grund ist die Lösung von Quarz (und untergeordnet von Kalium-haltigen Silikatmineralien) während der Speicherphase, weshalb die produzierten Wässer nahe am Gleichgewicht mit Quarz lagen. Werden diese Wässer nun im Wärmetauscher gekühlt, kommt es zur Übersättigung in Bezug auf Quarz. Ausfällungen werden dabei jedoch nicht erwartet, da die Fällungskinetik von Quarz sehr langsam ist. Wichtig ist, dass die Löslichkeit von amorphem SiO_2 im Wärmetauscher nicht erreicht wird, da diese Form von SiO_2 sehr schnelle Fällungsraten aufweist und Ausfällungs-Probleme im Wärmetauscher verursachen kann.

Hydrogenkarbonat (HCO_3)/Alkalinität

Wie bereits oben beschrieben, lösten sich während der Langzeit-Speichertests grössere Mengen von Karbonatmineralien im Reservoir. Dies sorgte nicht nur für eine Erhöhung der Kalzium- und Magnesium-Konzentrationen, sondern auch der Hydrogenkarbonat-Konzentration.

Sulfat (SO₄)

In den meisten Speicherzyklen wurde eine leichte Zunahme der Sulfat-Konzentration beobachtet. Eine mögliche Quelle ist der im Grundwasserleiter vorhandene Pyrit. Die Konzentration an gelöstem Sauerstoff im injizierten Wasser ist jedoch sehr tief, so dass Sulfid-Lösung eher unwahrscheinlich ist. Eine vom Projektteam nicht diskutierte Option ist, dass kleine Mengen von Sauerstoff durch die Unterhaltsarbeiten (z.B. Austausch des Ionenharzes) in regelmässigen Abständen ins System gelangen können, was zu episodischer Pyritoxidation führen kann.

Chlorid (Cl)

Die Chlorid-Konzentrationen waren zu Beginn der Produktionsphase leicht erhöht gegenüber dem injizierten Wasser. Chlorid kommt in keinem der im Reservoir vorhandenen Mineralien vor – der beobachtete Anstieg konnte also nicht durch Minerallösung begründet werden. Vom Projektteam nicht diskutiert wurde, dass das Cl entweder aus Reaktionen zwischen dem Grundwasser und der zementierten Verrohrung stammen könnte, oder die noch im Reservoir vorhandene Bohrspülung repräsentiert (nahe der Bohrung). Noch wahrscheinlicher ist es, dass der Chlorid-Überschuss eine Folge der 1982 durchgeführten Reinigung der Storage Well durch HCl ist. Somit sollte der Anstieg von Cl nicht als Folge hydrogeochemischer Prozesse im Reservoir interpretiert werden, sondern als Artefakt.

3.3.4. Mischen mit in-situ Grundwasser

Das primäre Argument für Mischung des injizierten heissen Wassers mit dem kühlen in-situ Grundwasser sind die Trends zu einer Annäherung an die in-situ Konzentrationen für alle Hauptkationen und -anionen je länger die Produktionsphase dauerte (Abb. 21). Vor allem die starke Abnahme von Natrium in den long-term Tests, für welches aufgrund der Reservoirmineralogie ein eher konservatives Verhalten angenommen werden kann, deutet auf Mischung mit dem in-situ Wasser hin. Berechnet wurde eine Beimischung von ungefähr 27 % in-situ Grundwasser während der ca. 2-monatigen Speicherphasen.

3.4. Hochtemperatur-Aquiferwärmespeicher Neubrandenburg

Der Hochtemperatur-Wärmespeicher Neubrandenburg der Neubrandenburger Stadtwerke GmbH war von 2005 bis 2019 in Betrieb. Dabei wurde 54 °C warmes Wasser aus den ca. 1300 m tief liegenden obertriassischen Postera-Sandsteinen gefördert und auf 70 bis 85 °C aufgeheizt, bevor es für die Speicherung re-injiziert wurde (Abb. 23). Beim Reservoir handelt es sich um relativ reine Quarzsandsteine mit wenig Feldspäten und Glimmern, die in einem Delta abgelagert wurden und z.T. mit Anhydrit und Kaolinit zementiert wurden. Daneben sind tonige Lagen häufig, die unter kontinentalen Bedingungen abgelagert wurden (Baermann et al., 2000). Über die Zusammensetzung der Tonmineralien ist leider nichts bekannt. Das in-situ Reservoirwasser ist vom Na-Cl-Typ mit einer Mineralisierung von ca. 130 g/L. Natrium (50 g/L) und Chlorid (80 g/L) bilden die Hauptionen und stammen wahrscheinlich aus der Lösung von Steinsalz, welches im Norddeutschen Becken häufig auftritt. Da das molare Verhältnis von Natrium und Chlorid < 1 ist, muss zudem ein Prozess stattgefunden haben, der Natriumionen konsumiert hat. Wahrscheinlich handelte es sich dabei um Kationenaustauschreaktionen an Tonmineraloberflächen bei denen Natrium gegen Kalzium (Ca), Strontium (Sr), Magnesium (Mg) oder Kalium (K) ausgetauscht wurde. Neben Chlorid kam Sulfat als Hauptanion vor (ca. 1 g/L). Diese Konzentration ist durch die Löslichkeit von Anhydrit kontrolliert. Eisenkonzentrationen lagen bei ungefähr 15 mg/L und die Silizium-Konzentrationen zwischen 4 und 6.5 mg/L. Das Reservoirwasser war sauerstofffrei; dennoch ist Sulfid meistens unterhalb der Nachweisgrenze (Wolfgram & Seibt, 2006).

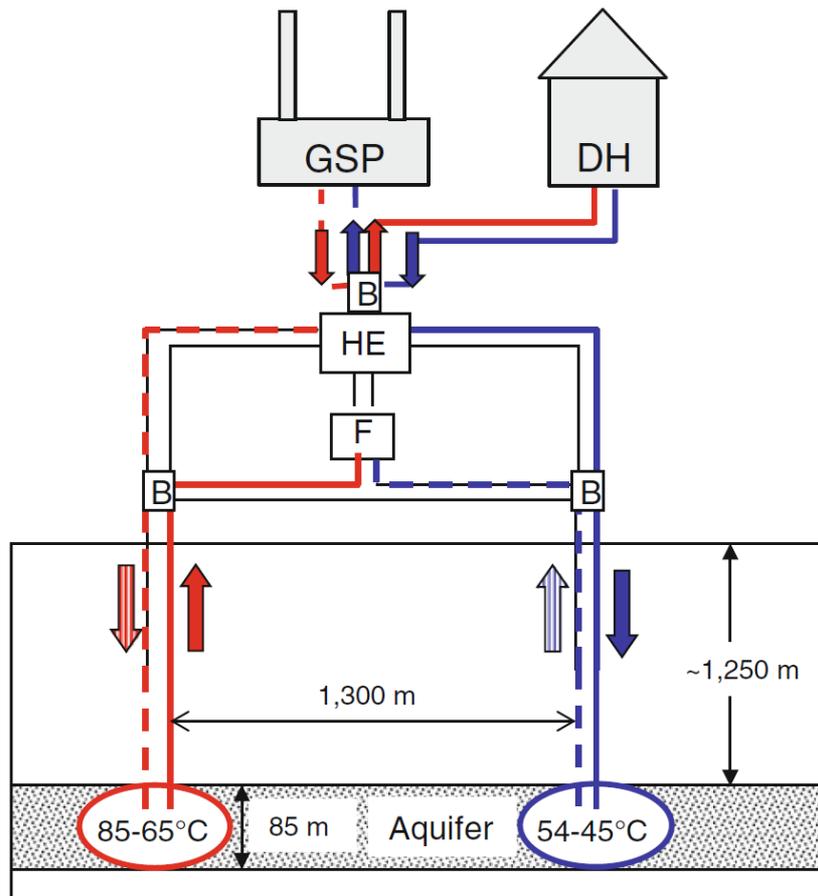


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Wärmespeichers Neubrandenburg. Überschüssige Energie gelangt aus dem Gaskraftwerk (GSP) zum Speicher, wo es im Wärmetauscher Wasser aus der „kalten“ Bohrung (blau) erhitzt. Das heiße Wasser wird dann über die „heisse“ Bohrung (rot) in den Untergrund gepumpt, wo es gespeichert wird. Ende Saison wird der Zyklus umgekehrt und das heiße Wasser wieder produziert und für Heizungszwecke verwendet. Die Probenahmestellen sind mit „B“ markiert und der Filter mit «F» (Lerm et al., 2013).

Die Änderungen in der Chemie während der Speicherzyklen wurden über die gesamte Laufzeit des Speichers in regelmässigen Abständen überwacht. Leider wurde der Grossteil der Daten nicht publiziert und ist somit nicht öffentlich verfügbar. Nur wenige Conference Proceedings aus den ersten drei Jahren des Speicherbetriebs geben Auskunft über die gemachten Beobachtungen und deren Interpretationen in Bezug auf Mineralreaktionen und die Änderung der chemischen Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe:

- Die Temperaturerhöhung während des Speicherbetriebes scheint kaum Effekte auf die Konzentration der Hauptionen Na^+ und Cl^- gehabt zu haben (Wolfgram & Seibt, 2006). Dies ist nicht überraschend, da (1) im Reservoir keine Mineralien vorkommen, welche als Quellen für Chlorid fungieren konnten und (2) die verstärkte Lösung der vorhandenen Tonmineralien aufgrund der höheren Temperatur die bereits hohen Natriumkonzentrationen nicht merklich verändern konnten. Ein Anstieg in der Konzentration von Silizium wurde beobachtet. Mögliche Quellen sind die Lösung von Quarz im Reservoir (vgl. Abb. 5) sowie die Lösung von Tonmineralien in den tonigen Lagen der Postera-Schichten (Wolfgram & Seibt, 2006). Die Zunahme der Siliziumkonzentration bei höheren Injektionstemperaturen (bis 90 °C) und die Möglichkeit für die Ausfällung von amorphem SiO_2 beim Abkühlen am Ende des Speicherbetriebes wurden zusätzlich modelliert und in Laborexperimenten überprüft. Beide Untersuchungen zeigen, dass eine Betriebstemperatur des Speichers bis 90 °C nicht zu zusätzlichen Problemen führen würde.

- Änderungen im pH sowie der Konzentrationen von Phosphat, Hydrogenkarbonat, Kalium und Bor während der Speicherzyklen wurden von Kabus et al. (2009) erwähnt. Leider beschreiben die Autoren weder die absoluten noch die relativen Veränderungen, die beobachtet wurden. Nachfolgend ist eine Reihe von Prozessen aufgeführt, die die gemachten Beobachtungen erklären könnten:
 - Die Veränderungen in der Phosphatkonzentration könnte entweder durch Mobilisierung von organischer Materie im Reservoir (= Zunahme) oder durch mikrobielle Aktivität (= Abnahme) erklärt werden. Es ist auch möglich, dass Phosphat als Korrosionsschutz zum Einsatz kam.
 - Eine Abnahme in der Konzentration von Hydrogenkarbonat kann durch Fällung von Karbonaten im Reservoir und/oder den Oberflächenanlagen aus dem aufgeheizten Reservoirwasser (vgl. Abb. 2) oder durch Entgasen erklärt werden (Lerm et al., 2011). Eine Zunahme der Hydrogenkarbonatkonzentration ist unwahrscheinlich da der Reservoirsandstein keinen Karbonatzement enthält.
 - Änderungen in der Kaliumkonzentration sind entweder durch Lösung von Alkalifeldspäten (= Zunahme) oder Ionentausch auf Tonmineralien (= Zu-/Abnahme) im Reservoir zu erklären. Zudem könnte die Bildung von sekundären Phasen in den Oberflächenanlagen die Kaliumkonzentration verringern (siehe unten).
 - Eine Zunahme von Bor ist ebenfalls im Zusammenhang mit der Lösung von Tonmineralien und Glimmern zu erwarten.
- Zink-Konzentrationen stiegen kontinuierlich von 10 µg/L auf 200 µg/L an. Als Quelle kann der geologische Untergrund ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist dies auf eine Zn-Mobilisierung aus den Installationen (Bohrlochverkleidung, Oberflächenanlagen) zurückzuführen (Kabus et al., 2009).
- Die Konzentrationen von Arsen, Blei und Kupfer stiegen an, wenn das Wasser abgekühlt wurde und nahmen beim Aufheizen ab. Eisen und Mangan zeigen ein entgegengesetztes Verhalten mit ändernder Temperatur. Leider geben Kabus et al. (2009) keine absoluten Konzentrationen an. Zudem ist unklar, ob die beschriebenen Konzentrationsveränderungen im Reservoir stattfanden und auf Lösung/Fällung von schwermetallhaltigen Mineralien mit einer retrograden Löslichkeit hindeuteten oder ob sie in den Installationen stattfanden und auf Mobilisierung ± Fixierung in neu gefällten Mineralphasen (siehe unten) hindeuteten. Wolfgram & Seibt (2006) erwähnen einen Zusammenhang zwischen der Lösung von Tonmineralien und dem Freisetzen gewisser Metalle ohne jedoch genauer darauf einzugehen. Unabhängig von der Lokalisierung im System und den verantwortlichen Prozessen zeigte die beobachtete Zu- und Abnahme als Funktion der Temperatur, dass nicht mit kontinuierlicher Konzentrationszunahme dieser toxischen Elemente (As, Pb, Cu) gerechnet werden muss.

Zusätzlich zu den Wasseranalysen wurden die in den Filtern zurückgehaltenen Feststoffe untersucht, um weitere Aussagen über Reaktionen im Reservoir und in den Oberflächenanlagen zu machen. Dabei wurden die Beobachtung auf der „heissen Seite“ des Systems (wo die Speicherung stattfindet) und auf der „kalten Seite“ (von wo das weniger heisse in-situ Wasser gewonnen wird resp. das abgekühlte Wasser re-injiziert wurde) unterschieden. Auf der heissen Seite wurde eine Partikelfracht von 0.001 g/m³ beobachtet, die folgende Mineralien enthielt:

- Sulfide: Eisensulfide (als Krusten) waren die dominante Phase, vor allem nach dem Aufheizen des Wassers im Wärmetauscher. Als Nebenphasen traten Kupfer- und Nickel-Sulfide auf. Die Quelle der Schwermetalle waren wahrscheinlich die metallenen Installationen der Oberflächenanlagen, während der Auslöser der Ausfällung als mikrobielle Aktivität angegeben wird (Kabus et al., 2009).
- Karbonate (Kalzit/Aragonit): Obwohl das Fluid in den Oberflächenanlagen unter Druck gehalten wurde um Entgasung zu verhindern, kam es zum Verlust an CO₂. Dies resultierte in

einer Übersättigung des Fluids mit Karbonatmineralien und der Bildung von Kalzit und Aragonit. Die Bildung dieser beiden Mineralien wird durch mikrobielle Aktivität verstärkt.

- Detritisches Material (v.a. Quarz-/Feldspatkörner und Tonplättchen): Wurden vom fließenden Wasser im Reservoir mobilisiert und in die Oberflächenanlagen gespült. Inwiefern der Effekt durch Minerallösung im Reservoir verstärkt wird, ist unklar. Obst & Wolfgram (2010) konnten zeigen, dass über 80 % der Partikelfracht neu gebildet wurde und nur etwa 20 % detritisches Material war. Auf der kalten Seite bestand die Partikelfracht zu 90 % aus neugebildeten Eisensulfiden mit wenig Eisen(hydr)oxiden, Karbonatmineralien und einzelnen detritischen Partikeln.

Kabus et al. (2009) schliessen aus den gemessenen und von ihnen ganz kurz beschriebenen Daten, dass der Speicherbetrieb bei ca. 80 °C stabil und sicher abläuft und keine grösseren hydrogeochemischen Probleme erwartet werden müssen. Jedoch sind während des Speicherbetriebes immer wieder Probleme mit den Pumpen aufgetreten, die z.T. Produktionsunterbrüche von mehreren Monaten zur Folge hatten. Die starken Korrosionserscheinungen konnten nicht alleine auf hydrogeochemische Prozesse zurückgeführt werden. Deshalb wurden zwei detaillierte mikrobielle Studien (Lerm et al., 2013 und Westphal et al., 2016) durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse daraus werden nachfolgend zusammengefasst. Dabei liegt der Fokus für diesen Bericht auf den durch die mikrobielle Aktivität verursachten Änderungen in der Wasserchemie sowie der Minerallösungs- und -fällungsreaktionen.

- Die mikrobielle Gemeinschaft sowie die Anzahl der vorhandenen Mikroben sind stark von der Wassertemperatur abhängig. An den kühlest Stellen im System („kalte“ Seite und abgekühltes Wasser auf der „heissen“ Seite) sind Anzahl und Vielfalt an Mikroben am höchsten. Obwohl an diesen Stellen ähnliche Temperaturen vorherrschen (ca. 45 °C), unterscheiden sie sich in der mikrobiellen Gemeinschaft: Auf beiden Seiten wurden Sulfat-reduzierende Bakterien (SRB) und fermentative Bakterien gefunden, aber es handelt sich um unterschiedliche Spezies. Dies ist wahrscheinlich durch die unterschiedliche Verfügbarkeit von Nährstoffen (z.B. DOC) zu erklären.
- Die unterschiedlichen Spezies produzieren verschiedene Gase als Stoffwechselprodukte. Auf der „kalten“ Seite waren die Konzentrationen von H₂ und CH₄ um ein Mehrfaches höher (aber weiterhin < 1 vol.% des Gesamtgases). Vor allem H₂ war wahrscheinlich ein Nebenprodukt der verstärkten mikrobiellen Korrosion, verursacht durch spezifische SRB. Es ist naheliegend, dass diese Bakterien die beobachtete Pumpenkorrosion verursachten und somit verantwortlich für die erhöhte Menge an Eisensulfiden in der Partikelfracht waren.
- Längere Shutdown-Phasen sorgten dafür, dass sich die mikrobielle Gemeinschaft veränderte. Auf der „kalten“ Seite konnten nach längerem Stillstand auch Sulfat-oxidierende Bakterien (SOB) beobachtet werden. Diese vermehrten sich wahrscheinlich aufgrund von Sauerstoff, welcher während des Stillstandes in die Oberflächenanlagen eindrang. Als die Pumpen wieder gestartet wurden, wies das Wasser initial höhere Gehalte an DOC, Sulfat und Schwefelwasserstoff auf sowie eine höhere Konzentration an Mikroben. Zudem erhöhte sich die Partikelfracht um das 5 Mio.-fache. Innerhalb weniger Stunden bis Tage gingen all diese Parameter zurück zu den Konzentrationen, wie sie während des regulären Betriebes gemessen wurden. Das dazu benötigte Pumpvolumen war unterschiedlich für die verschiedenen Parameter. Dies zeigt, dass die Prozesse nicht alle im gleichen Bereich des Systems stattfanden (Bohrung vs. Reservoir).
- Das Zusammenspiel von SRB und SOB während den Stillstandphasen fand wahrscheinlich in Biofilmen statt. Dies sorgte für stärkere Korrosion der Tauchpumpen, da die von einer Spezies gebildete Korrosionsprodukte (z.B. H₂) die Aktivität anderer Spezies verstärkten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die hydrochemischen Analysen des HT-ATES Systems in Neubrandenburg gezeigt haben, dass Wärmespeicherung auch bei hohen Temperaturen sicher durchführbar ist und die beobachteten Änderungen in der Wasserchemie keine Probleme verursacht

haben. Anders sieht es in Bezug auf die Mikrobiologie aus. Die mikrobielle Aktivität im System, v. a. auf der „kalten“ Seite und während Stillstandphasen, hat zu Korrosion verschiedener Komponenten des Wärmespeichers geführt. Vor allem die Tauchpumpe auf der „kalten“ Seite wurde in Mitleidenschaft gezogen und musste während des Betriebs alle 1-2 Jahre repariert oder ausgetauscht werden. Die Korrosionsprodukte führten zudem zu reduzierter Injektivität auf der „kalten“ Seite des Reservoirs. Die Entscheidung, den Speicherbetrieb 2019 einzustellen, war nicht in den bisher beschriebenen Problemen begründet. Stattdessen zeigte sich, dass starke Schwankungen des Wärmebedarfs und -angebotes keine effiziente Nutzung des Untergrundspeichers erlaubten (Fleuchaus et al., 2021).

4. Schlussfolgerungen

Die Labor- und Feldexperimente, welche weltweit im Rahmen von Aquiferwärmespeicherprojekten bisher durchgeführt und dokumentiert wurden, ergeben ein relativ klares Bild über die bei Temperaturänderungen zu erwartenden Auswirkungen auf die geochemische Zusammensetzung von Grundwasser. Insbesondere unterscheiden sich die Auswirkungen für verschiedene Typen von Grundwasserleitern nicht grundsätzlich und lassen sich gut mit theoretischen Überlegungen zu Lösungs-, Fällungs-, Sorptions- und Desorptionsreaktionen erklären. Basierend auf den in Kapitel 2 gemachten theoretischen Überlegungen und den kompilierten Resultaten aus den Feld- und Laborstudien (Kapitel 3) sind beim Eintrag von Wärme in Grundwasserleiter mit folgenden allgemeinen Auswirkungen zu rechnen:

- Abnahme der Konzentrationen von Kalzium (Ca) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) als Folge der Abnahme der Löslichkeit von Kalzit mit zunehmender Temperatur. Damit verbunden ist die Ausfällung von Kalzit in den Wärmetauschern von Wärmespeicheranlagen.
- Zunahme der Konzentration von Silizium (Si) und evtl. Kalium (K) und Natrium (Na) aufgrund der Zunahme der Löslichkeit von Silikatmineralien mit zunehmender Temperatur.
- Zunahme der Konzentrationen von Spurenelementen, welche als Folge von Desorptionsreaktionen mobilisiert werden. Dies gilt insbesondere für Elemente, welche als Oxyanionen vorliegen wie zum Beispiel Arsen.
- Tendenz zur Ausbildung von reduzierenden Bedingungen aufgrund der Koppelung von mikrobiellen und geochemischen Reaktionen. Dies kann zur Zunahme der Konzentrationen von Eisen (Fe), Mangan (Mn) und Arsen (As) führen.
- Die Auswirkungen auf die geochemische Zusammensetzung von Grundwasser sind in der Regel reversibel und beschränken sich meist auf den thermisch beeinflussten Bereich von Grundwasserleitern.
- An Wärmespeicherstandorten ist häufig eine Mischung verschiedener Grundwässer zu beobachten. Das injizierte Wasser kann sich während der Speicherperiode mit dem in-situ Wasser mischen oder es kommt aufgrund der Extraktion/Injektion von Wasser zur Durchmischung der vertikalen Stratifizierung des Grundwassers/der Grundwässer. Bei Temperaturen $< 30\text{ °C}$ sind die damit verbundenen Änderungen in der Zusammensetzung oft grösser als die durch chemische Reaktionen, ausgelöst durch Temperaturänderung, begründeten hydrochemischen Veränderungen.

4.1. Allgemeine Auswirkungen von Temperaturveränderungen auf die geochemische Zusammensetzung von oberflächennahen Grundwasservorkommen in der Schweiz

Da sich die Auswirkungen von Temperaturänderungen auf die geochemische Zusammensetzung von Grundwasser gut mit theoretischen Überlegungen erklären lassen, können die Auswirkungen für den in diesem Bericht evaluierten Temperaturbereich von $0\text{-}30\text{ °C}$ für die wichtigsten oberflächennahen Grundwasserleiter der Schweiz in etwa abgeschätzt werden.

Für alle oberflächennahen Grundwasserleiter der Schweiz ist zu erwarten, dass die Auswirkungen auf die geochemische Wasserzusammensetzung im Temperaturbereich von $0\text{-}30\text{ °C}$ relativ gering und reversibel sind, wenn die Wassertemperatur im Abstrom einer Temperaturänderung wieder die Ausgangstemperatur erreicht. Für das karbonatreiche Grundwasser des Juras, des Molassebeckens und des Alpennordrandes ist aufgrund der Abnahme der Kalzitlöslichkeit und gemäss hydrogeochemischen

Modellierungen mit einer Abnahme der Konzentration von Kalzium (Ca) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) von ca. 1 respektive 10 mg/L pro Grad Temperaturerhöhung zu rechnen. Aufgrund der hohen Reaktionskinetik von Kalzit, kommt es zur schnellen Lösung von Kalzit wenn Grundwasser aus dem thermisch beeinflussten Bereich eines Grundwasserleiters in unbeeinflusste Bereiche fliesst und sich entsprechend abkühlt. Somit ist auch bezüglich Kalzium und Hydrogenkarbonat ausserhalb den von Temperaturänderungen betroffenen Bereichen mit keiner signifikanten Änderung der Grundwasserzusammensetzung zu rechnen.

Für das sulfatreiche Grundwasser des östlichen Juras und der Evaporit-führenden Festgesteins-Grundwasserleiter des Alpennordrandes sind gemäss hydrogeochemischen Modellierungen ähnliche Änderungen wie für die Karbonat-führenden Grundwasserleiter zu erwarten. Zudem dürfte in den meisten oberflächennahen Grundwasserleitern der Schweiz aufgrund der Zunahme der Quarzlöslichkeit die Konzentration von Silizium (Si) um ca. 0.15 mg/L pro Grad Temperaturerhöhung zunehmen. Im Gegensatz zu den meisten anderen Wasserinhaltsstoffen ist die Reversibilität für Silizium weniger ausgeprägt, wenn das erwärmte Grundwasser in den thermisch unbeeinflussten Bereich im Grundwasserleiter fliesst. Der Grund dafür ist, dass die Wiederausfällung als Folge der Temperaturabnahme kinetisch limitiert ist.

Im Gegensatz zu den Hauptinhaltsstoffen, sind die für Spurenelemente zu erwartenden Konzentrationsänderungen weniger gut abzuschätzen. Neben der fehlenden Löslichkeitskontrolle durch gesteinsbildende Mineralien (dies verhindert eine Prognose mittels hydrogeochemischer Modellierungen), liegt dies daran, dass in der Literatur bisher nur eine geringe Anzahl an experimentellen Studien beschrieben sind, welche die Konzentrationsänderung von Spurenelementen bei einer Temperaturerhöhung untersuchten. Zudem wurden diese experimentellen Studien mit Aquifermaterial mit einer limitierten Variation an mineralogischer und chemischer Zusammensetzung durchgeführt. Für oberflächennahe Grundwasservorkommen in der Schweiz gibt es noch keine systematischen Studien. Nichtsdestotrotz gibt es basierend auf experimentellen Untersuchungen bisher keine Hinweise darauf, dass sich die Konzentrationen von Spurenelementen bei Temperaturänderungen im Bereich von 0-30 °C als Folge von rein hydrogeochemischen Reaktionen (ohne die Koppelung von chemischen und mikrobiellen Prozessen) um mehr als einen Faktor zwei und über grössere Fliesstrecken verändern.

Zusammengefasst dürften Auswirkungen von Temperaturveränderungen auf die geochemische Zusammensetzung von oberflächennahen Grundwasservorkommen im Bereich von 0-30 °C nur dort auftreten, wo die Grundwassertemperatur verändert wird. Im Abstrom von Temperaturänderungen sind keine Auswirkungen zu erwarten. Auch in den von Temperaturveränderungen beeinflussten Bereichen dürften die Auswirkungen zudem unproblematisch sind. Ausgenommen von dieser allgemeinen Aussage sind einige wenige Ausnahmen, welche alle bei der Erhöhung der Temperatur, d.h. bei Wärmeeinträgen auftreten können. Diese sind im folgenden Abschnitt zusammen mit entsprechenden Empfehlungen diskutiert. Im Gegensatz zum Wärmeeintrage sind aus hydrogeochemischer Sicht beim Entzug von Wärme (d.h. bei der Abnahme der Temperatur) keine nennenswerten Probleme zu erwarten. Sollte der Untergrund dabei zum Teil gefrieren, könnte dies möglicherweise anders aussehen. Entsprechende Auswirkungen wurden in diesem Bericht allerdings nicht untersucht.

4.2. Potentielle Probleme und Empfehlungen

4.2.1. Ausfällung von Kalzit

Die Abnahme der Kalzitlöslichkeit mit zunehmender Temperatur führt neben der oben beschriebenen Abnahme der Konzentrationen von Kalzium (Ca^{2+}) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) auch zur Ausfällung von Kalzit. Aufgrund der hohen Reaktionskinetik ist vor allem in obertägigen Wärmetauschern von Wärmespeicheranlagen und deren Ableitungen mit der Bildung von Kalzit zu rechnen (van den Heuvel, 2021a). Somit kann es in diesen Anlageteilen zur Verkalkung und zu Verstopfungen kommen, was eine periodische Beseitigung des gebildeten Kalks erfordert.

Im Gegensatz zu den obertägigen Installationen sind die Auswirkungen der Kalzitbildung als Folge von Temperaturerhöhungen auf die Durchlässigkeit von Grundwasserleitern sowie die chemische Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe gering und beschränken sich auf die unmittelbare Umgebung der Injektions- und Produktionsbohrungen von Wärmespeicheranlagen. Gekoppelte thermisch-hydraulisch-chemische Simulationen für das Aquiferwärmespeicherprojekt in Bern-Forsthaus haben gezeigt, dass im Grundwasserleiter nur sehr wenig Kalzit ausfallen wird (Abb. 24-26). Dementsprechend beschränken sich auch Konzentrationsänderungen von Kalzium (Ca^{2+}) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) auf diesen lokalen Bereich rund um die Bohrungen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist auch, dass klassische ATES Wärmespeicherprojekte mit zyklischer Änderung von Produktion- und Injektionsrichtung (Abb. 24) nur bei geringen Grundwasserfliessgeschwindigkeiten erfolgreich betrieben werden können. Bei zu hohen Grundwasserfliessgeschwindigkeiten würde ein Teil der Wärme mit dem Grundwasser advektiv abgeführt und der Grundwasserleiter selbst (d.h. das Gestein) könnte nicht mehr als effizienter Wärmespeicher bzw. Wärmetauscher funktionieren. Dementsprechend beschränkt sich bei Wärmespeicherprojekten der temperaturbeeinflusste Bereich auf die Umgebung der Injektions- und Produktionsbohrungen (Abb. 25).

Zusammengefasst stellt die Ausfällung von Kalzit ein nicht zu vernachlässigendes Problem dar, wenn die Grundwassertemperatur erhöht wird. Allerdings beschränken sich die negativen Auswirkungen wie Verstopfungen in der Regel auf die obertägigen Wärmetauscher und deren Ableitungen. Um das Problem der Kalzitbildung (Scaling) zu minimieren wird empfohlen, frühzeitig eine Grundwasserprobe zu nehmen und eine vollständige chemische Analyse durchführen zu lassen. Dadurch lässt sich mittels hydrogeochemischer Modellierungen das zu erwartende Ausmass an Kalzitbildung relativ genau abschätzen (Wanner et al., 2017; van den Heuvel et al., 2021b). Diese Information ist zentral für die Planung des Einsatzes von Reinigungsverfahren und somit den reibungslosen Betrieb von Aquiferwärmespeicheranlagen. Die Verhinderung oder Beseitigung von Kalzitbildung in Wärmespeicherprojekten ist also mit zeitlichem und finanziellem Aufwand verbunden, technisch aber problemlos lösbar und somit kein Ausschlusskriterium für Wärmespeicherprojekte.

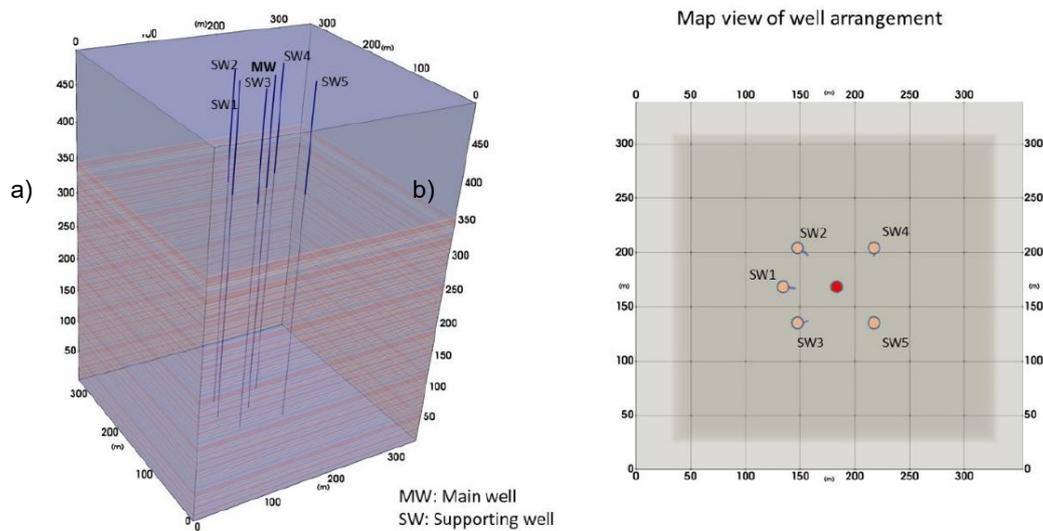


Abbildung 24: Modellaufbau für thermisch-hydraulisch-chemische Simulationen des Aquiferwärmespeicherprojekts Bern-Forsthaus. **a)** Anordnung der Haupt- und Hilfsbohrungen (MW: main well; SW: supporting wells) sowie der Sandsteinkörper der unteren Süßwassermolasse (USM), welche als Aquiferwärmespeicher verwendet werden (rot gezeichnete horizontale Schichten). Das Funktionsprinzip des Wärmespeichers ist so, dass während der Speicherphase kaltes Grundwasser aus den Hilfsbohrungen gefördert, an der Oberfläche auf 90 °C aufgeheizt, und schliesslich in die Hauptbohrung injiziert wird. Im Winter wird der Kreislauf umgekehrt, d.h. das eingespeicherte Wasser wird durch die Hauptbohrung gefördert, an der Oberfläche auf 50 °C abgekühlt und in die Hilfsbohrungen injiziert. Die so entnommene Wärme wird ins Fernwärmenetz eingespeist. **b)** Anordnung der Bohrungen an der Oberfläche (Kartenansicht). Aus van den Heuvel et al. (2021a).

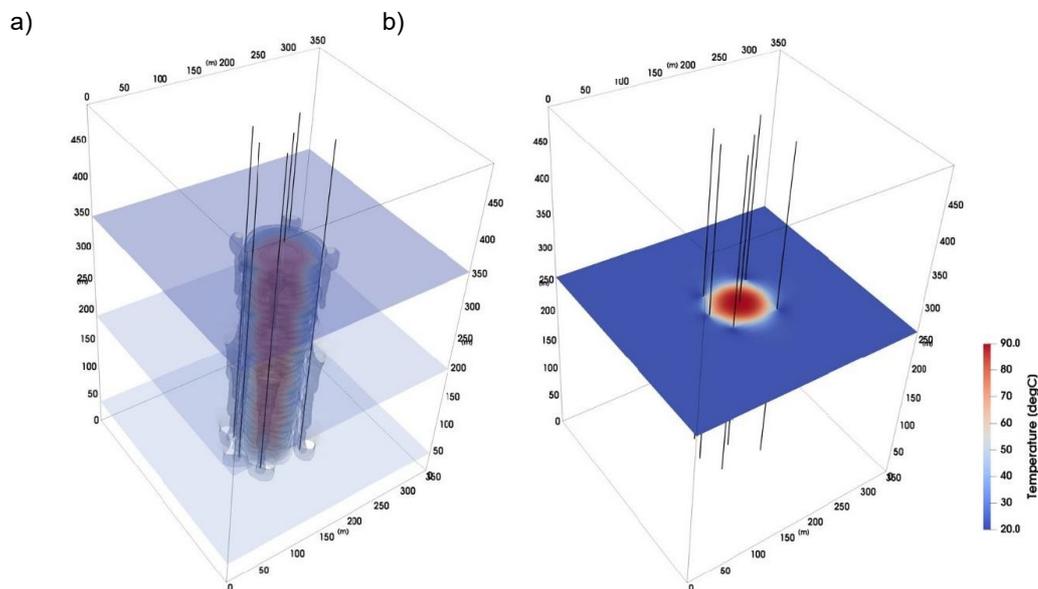


Abbildung 25: Modellierter Reichweite der Temperaturerhöhung im Grundwasser nach dem 2. Speicherzyklus des Aquiferwärmespeicherprojekts Bern-Forsthaus. Simuliert wurde eine Wärmespeicherphase von 216 Tagen und eine Wärmeproduktionsphase von 149 Tagen pro Jahr bzw. Speicherzyklus. Die simulierte Injektion bzw. Produktionsrate entspricht 25 L/s. **a)** Temperaturverteilung in allen Sandsteinkörpern. **b)** Temperaturverteilung auf einer Meereshöhe von 250 m ü. Meer (250 m Tiefe). Die Auswirkung der Wärmeinjektion beschränkt sich auf den Bereich innerhalb der Hilfsbohrungen, welche 50 m entfernt von der Hauptbohrung liegen. Aus van den Heuvel et al. (2021a).

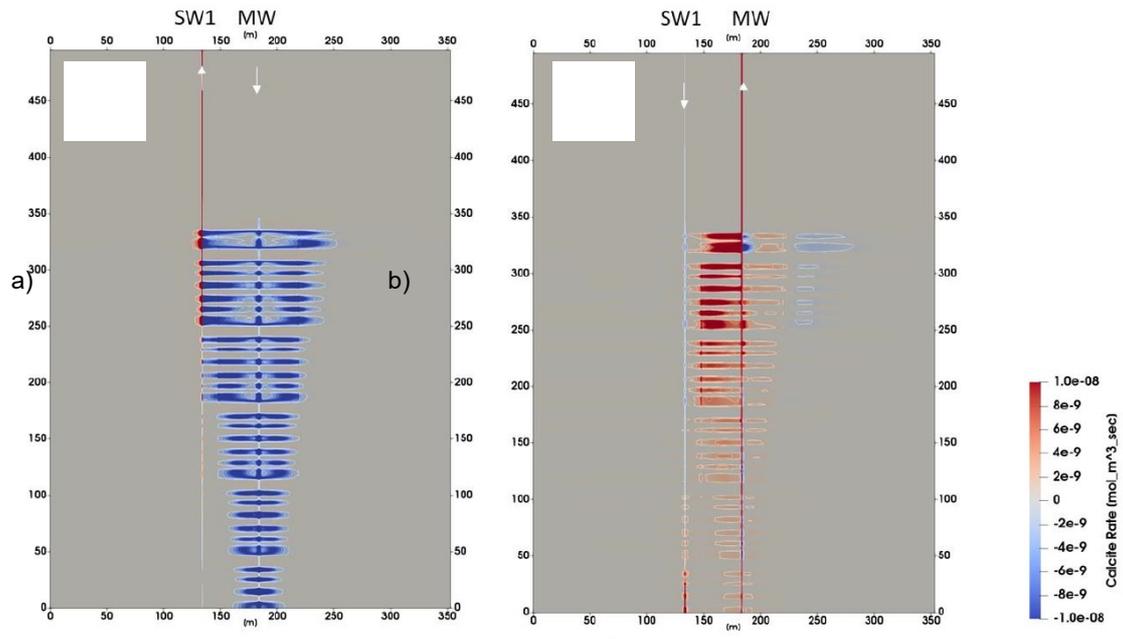


Abbildung 26: Verteilung der Kalzit-Reaktionsrate (<0 : Kalzitlösung; >0 : Kalzitfällung) für den vertikalen Schnitt durch die Hilfsbohrung SW1 und die Hauptbohrung MW (Aquiferwärmespeicherprojekt Bern-Forsthaus). **a)** Nach der ersten Wärmespeicherphase. **b)** Nach der 2. Wärmeproduktionsphase. Während der Speicherphase kommt es zur Lösung von Kalzit, weil sich das heisse ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$), Kalzit-gesättigte Wasser mit kälterem Grundwasser mischt. Während der Produktionsphase wird kälteres Wasser zum aufgeheizten Bereich rund um die Hauptbohrung gepumpt und aufgeheizt, so dass es zur Ausfällung von Kalzit kommt. Die geringen Raten ($< 10^{-8}\text{ mol/m}^3/\text{s}$) zeigen, dass Lösung und Fällung von Kalzit auch im von der Temperaturveränderung betroffenen Bereich vernachlässigbar sind. Die zu erwartenden Porositätsabnahmen pro Betriebsjahr sind im Bereich von 0.01 % und beschränken sich auf den Bereich innerhalb der Hilfsbohrungen. Das Gleiche gilt für die Veränderungen der Konzentrationen von Kalzium (Ca) und Hydrogenkarbonat (HCO_3^-). Aus van den Heuvel et al. (2021a).

4.2.2. Mobilisierung von Arsen und Chrom

Auch wenn es bisher keine Hinweise darauf gibt, dass sich die Konzentrationen von Spurenelementen bei Temperaturänderungen im Bereich von 0-30 °C aufgrund von rein hydrogeochemischen Reaktionen um mehr als einen Faktor zwei verändern, kann unter bestimmten Umständen ein Überschreiten von Trinkwassergrenzwerten nicht ausgeschlossen werden. Basierend auf den Hintergrundwerten der anorganischen Inhaltsstoffe im oberflächennahen Grundwasser (Wanner et al., 2023) betrifft dies für die Schweiz vor allem Arsen und Chrom.

Für Arsen (As) liegen die ermittelten Hintergrundwerte bei bis zu 7 µg/L und dürften lokal, insbesondere in den kristallinen Gebieten der Alpen (Abb. 1), sogar noch deutlich höher sein. Eine Verdoppelung des Hintergrundwerts bei der Temperaturerhöhung könnte somit in einigen Regionen der Schweiz auch im Bereich von 0-30 °C lokal zu einem Überschreiten der in der Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV) definierten Anforderung für Trinkwasser von 10 µg/L As führen.

Der Hintergrundwert für Chrom ist im Grundwasser des Festgesteins des westlichen Molassebeckens (Abb. 1) mit bis zu 5 µg/L deutlich erhöht. In dieser Region kann somit nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass bei einer Temperaturerhöhung im Bereich von 0-30 °C lokal die Anforderung für Trinkwasser von 20 µg/L Chrom(VI) nicht mehr erfüllt ist.

Das Risiko für die Überschreitung der Anforderungen für Arsen und Chrom bei der Erhöhung der Grundwassertemperatur ist dadurch verursacht, dass beide Stoffe unter oxidierenden Bedingungen als Oxyanionen im Grundwasser gelöst sind (Arsen: HAsO_4^{2-} ; Chromat: CrO_4^{2-}). Dementsprechend werden Arsen und Chrom bei der Temperaturerhöhung bevorzugt desorbiert und es kommt zum Anstieg der gelösten Konzentration (s. Kapitel 2.2.). Die Einschätzung, dass die Konzentrationen von Chrom und Arsen bei der Temperaturerhöhung kritische Werte erreichen können, ist konsistent mit den in Kapitel 3 beschriebenen experimentellen Studien (Bonte et al., 2013b; Lüders et al., 2020).

Zusammengefasst besteht ein gewisses Risiko, dass die Anforderungswerte für Trinkwasser gemäss TBDV für Chrom(VI) und Arsen lokal (d.h. im Einflussbereich der Temperaturerhöhung) nicht mehr erfüllt sind, wenn die Grundwassertemperatur im Bereich von 0-30 °C erhöht wird. Es wird deshalb empfohlen, im Vorfeld von Wärmeinträgen in Grundwasserleiter die lokalen Hintergrundwerte von Arsen und Chrom im Grundwasser zu bestimmen, sofern das thermisch beeinflusste Aquifervolumen nicht vernachlässigbar ist. Ein Vorschlag für die Abschätzung des thermisch beeinflussten Aquifervolumens ist in Ulrich et al. (2023) gegeben. Eine weiterführende Diskussion ist ausserhalb des Fokus dieses Berichts.

Für Arsen bezieht sich diese Empfehlung auf die ganze Schweiz währenddem sie für Chrom vor allem für das westliche Molassebecken gemäss Abbildung 1 gilt. Neben der Bestimmung der lokalen Hintergrundwerte im Vorfeld von Wärmeenträgen, wird auch empfohlen während dem eigentlichen Wärmeertrag die Konzentrationen von Arsen, Chrom sowie von weiteren Spurenelementen periodisch im unmittelbaren Abstrom zu messen. Gemäss Hornbruch et al. (2023) können solche Messungen als Frühwarnsystem im Falle unerwarteten Verhaltens dienen, die eine frühzeitige Anpassung der Betriebsparameter erlauben, bevor unerwünschte Wasserveränderungen im umgebenden Grundwasserleiter auftreten.

4.2.3. Koppelung von mikrobiologischen und hydrogeochemischen Prozessen: Mikrobiell induzierte Veränderung der Redoxbedingungen und Mobilisierung von sorbierten, toxischen Elementen

Die stärksten Auswirkungen von Temperaturänderungen auf die geochemische Zusammensetzung von oberflächennahen Grundwasservorkommen sind dann zu erwarten, wenn es zu einer starken Koppelung von mikrobiellen und hydrogeochemischen Prozessen kommt. Dies ist der Fall, wenn die Temperaturzunahme zu einer Freisetzung von organischem Kohlenstoff und zu einer deutlich erhöhten mikrobiologischen Aktivität führt. Unter solchen Bedingungen kann es zu einem Übergang zu reduzierenden Verhältnissen in den natürlicherweise meist sauerstoffführenden oberflächennahen Grundwasserleitern kommen. Gemäss Abbildung 9 führt dies zur reduktiven Auflösung von Fe- und Mn-Hydroxiden, was lokal (d.h. im Einflussbereich der Temperaturerhöhung) die Freisetzung von sorbierten, toxischen Spurenelementen zur Folge haben kann. Es ist davon auszugehen, dass unter Worst-Case Bedingungen eine solche Koppelung die Konzentration von Spurenelementen auch im Temperaturbereich von 0-30 °C um mehr als einen Faktor zwei verändern kann. Wie gross das Risiko ist, hängt von der Zusammensetzung des Grundwasserleiters (u.a. Gehalt an organischem Kohlenstoff, Inventar der Spurenelemente), des Grundwassers und von der mikrobiellen Gemeinschaft ab. Im Bericht über die Auswirkungen von Temperaturänderungen auf mikrobielle Prozesse (Joaquin Jimenez-Martinez; 2024) ist zu entnehmen, dass es bei der Temperaturerhöhung insbesondere zu einer starken Zunahme von sulfatreduzierenden Bakterien kommen kann. Für die oberflächennahen Grundwasserleiter der Schweiz gibt es allerdings noch keine zuverlässigen Anhaltspunkte, ob und wo genau eine solche Koppelung von mikrobiellen und hydrogeochemischen Prozessen potentiell relevant sein könnte.

Neben möglichen Änderungen der Konzentrationen an Spurenelementen, können die Koppelung von mikrobiellen und hydrogeochemischen Prozessen und die daraus resultierende Verschiebung zu reduzierenden Bedingungen auch zu technischen Problemen führen. Zu erwähnen sind insbesondere die Ausfällung von Fe-Hydroxiden, wenn in Grundwasserbrunnen oder in obertägigen Anlagen das reduzierte Wasser wieder in Kontakt mit Sauerstoff kommt, was zu Verstopfungen in Zu- und Ableitungen führen kann. Bei sulfatreduzierenden Bedingungen ist zudem aufgrund der erhöhten Konzentration von Schwefelwasserstoff (H_2S , HS^-) mit der Korrosion von eisenführenden Materialien (z.B. Pumpen, Casing, vgl. Kapitel 3.4) sowie mit der Ausfällung von Fe-Sulfiden wie Pyrit zu rechnen (van den Heuvel et al., 2021b). Bilden die Mikroben Biofilme, wird der Effekt der mikrobiell induzierten Korrosion zusätzlich verstärkt, da die Stoffwechselprodukte (z.B. Sulfid oder Wasserstoff) zurückgehalten werden und somit in höheren Konzentrationen in direktem Kontakt mit Metalloberflächen sein können.

Das in diesem Kapitel skizzierte Worst-Case Szenario verdeutlicht, dass der Eintrag von Wärme in Grundwasserleiter durch ein sinnvolles Monitoringprogramm begleitet werden muss, sofern das thermisch beeinflusste Aquifervolumen nicht vernachlässigbar ist (Ulrich et al., 2023). Neben der periodischen Überwachung der wichtigsten Hauptinhaltsstoffe und Spurenelemente wird empfohlen, dass zumindest im Vorfeld von Wärmeeinträgen auch eine mikrobiologische Evaluation durchgeführt wird, um das Risiko für eine mikrobiell verursachte Verschiebung der Redoxbedingungen besser abschätzen zu können.

5. Literatur

- Alloway, B.J. (1999). *Schwermetalle in Böden. Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- Appelo, C.A.J., and Postma, D. 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*; 2nd edition. Balkema, the Netherlands.
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., and Gaucher, E. 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry* 27. 2107-2116.
- Bloemendal, J.M., Beernink, S., Bel, N., van Hockin, A.E., and Schout, G. (2020). Open bodemenergiesysteem Koppert-Cress met verhoogde opslagtemperatuur – Evaluatie van energiebesparingen en grondwatereffecten. KWR-Report 20-156
- Bonte, M. (2013) Impacts of shallow geothermal energy on groundwater quality: a hydrochemical and geomicrobial study of the effects of ground source heat pumps and aquifer thermal energy storage. VU University Amsterdam.
- Bonte M., Stuyfzand P.J., van den Berg G.A., and Hijnen W.A. (2011) Effects of aquifer thermal energy storage on groundwater quality and the consequences for drinking water production: a case study from The Netherlands. *Water Sci Technol.* 2011;63(9):1922-31
- Bonte, M., Röling, W. F. M., Zaura, E., van der Wielen, P. W. J. J., Stuyfzand, P. J. and van Breukelen, B. M. (2013a) Impacts of Shallow Geothermal Energy Production on Redox Processes and Microbial Communities. *Environ. Sci. Technol.* 47, 14476-14484
- Bonte, M., van Breukelen, B. M. and Stuyfzand, P. J. (2013b) Temperature-induced impacts on groundwater quality and arsenic mobility in anoxic aquifer sediments used for both drinking water and shallow geothermal energy production. *Water Res.* 47, 5088-5100.
- Bonte, M., van Breukelen, B.M., and Stuyfzand, P.J. (2013c) Environmental impacts of aquifer thermal energy storage investigated by field and laboratory experiments *Journal of Water and Climate Change* Vol 4 No 2 pp 77–89
- Dzombak, D.A., and Postma, D. 1990. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Fleuchaus, P., Schüppler, S., Stemmler, R., Menberg, K., & Blum, P. (2021). Aquiferspeicher in Deutschland. *Grundwasser*, 26, 123-134.
- Guillevic F., Rossi M., Develle A.-L., Spadini L., Martins J. M. F., Arnaud F. and Poulenard J. (2023) Pb dispersion pathways in mountain soils contaminated by ancient mining and smelting activities. *Appl. Geochem.* 150, 105556.
- Holm, T.R., Eisenreich, S.J., Rosenberg, H.L. and Holm, N.P. (1987) Groundwater geochemistry of short-term aquifer thermal energy storage test cycles. *Water Resources Research* 23, 1005-1019.
- Hornbruch, G., Lüders, K., Köber, R., Ebert, M., Mahnecke, M., Lyu, H. and Dahmke, A. (2023) TestUM-II – Geophysikalisches und hydrogeologisches Testfeld zur Untersuchung und zum Monitoring durch die Nutzung des Untergrundes induzierter reaktiver Mehrphasentransportprozesse in oberflächennahen Aquiferen – Zyklischer HT-ATES-Versuch. Abschlussbericht Institut für Geowissenschaften, Aquatische Geochemie und Hydrogeologie, Kompetenzzentrum Geo-Energie, Christian-Albrechts-Universität Kiel. 168 S.
- Hoyer, M., Eisenreich, S., Almendinger, J., Perlinger, J., Miller, R., Lauer, J., Spletstoesser, J. and Walton, M. (1991a) University of Minnesota aquifer thermal energy storage (ATES) project - Report on the first long-term cycle, Pacific Northwest Laboratory Report, PNL C7817.
- Hoyer, M. C., Hallgren, J. P., Lauer, J. L., Walton, M., Eisenreich, S. J., Howe, J. T., and Spletstoesser, J. F. (1991b). University of Minnesota aquifer thermal energy storage (ATES) project report on the second long-term cycle (No. PNL-7917). Pacific Northwest National Lab (PNNL), Richland, WA (United States); Minnesota Geological Survey, St. Paul, MN (United States).
- Hoyer, M., Hallgren, J., Uebel, M., Delin, G., Eisenreich, S. and Sterling, R. (1994a) University of Minnesota Aquifer Thermal Energy Storage (ATES) - Project Report of the Third Long-Term Cycle, Pacific Northwest Laboratory Report, PNL C9811.
- Hoyer, M., Hallgren, J., Eisenreich, S., and Sterling, R. (1994b). Field-test results of aquifer thermal energy storage at St. Paul, Minnesota. *Journal of energy engineering*, 120, 67-85.

- Jimenez-Martinez, J. (2024). Review on the impact of water temperature changes due to geothermal activities on groundwater microbiology and associated geochemical processes. Bericht EAWAG im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU). 24 S.
- Kabus, F., Wolfgramm, M., Seibt, A., Richlak, U. and Beuster, H. (2009) Aquifer thermal energy storage in Neubrandenburg: monitoring throughout three years of regular operation, Proceedings of 11th International Conference on Energy Storage, Stockholm, Sweden.
- Lerm, S., Westphal, A., Miethling-Graff, R., Alawi, M., Seibt, A., Wolfgramm, M. and Waurdemann, H. (2013) Thermal effects on microbial composition and microbiologically induced corrosion and mineral precipitation affecting operation of a geothermal plant in a deep saline aquifer. *Extremophiles* **17**, 311-327.
- Lüders, K., Dahmke, A., Fiedler, M. and Köber, R. (2020) Temperature influence on mobilisation and (re)fixation of trace elements and heavy metals in column tests with aquifer sediments from 10 to 70 °C. *Water Res.* **169**, 115266.
- Lüders, K., Hornbruch, G., Zarrabi, N., Heldt, S., Dahmke, A. and Köber, R. (2021) Predictability of initial hydrogeochemical effects induced by short-term infiltration of ~75 °C hot water into a shallow glaciogenic aquifer. *Water Research X* **13**, 100121.
- Miller, R. T., and Delin, G. N. (2002). Analysis of thermal data and nonisothermal modeling of short-term test cycles (No. 1530). US Geological Survey.
- Obst, K., Wolfgramm, M. (2010) Geothermische, balneologische und speichergeologische Potenziale und Nutzungen des tieferen Untergrundes der Region Neubrandenburg. *Neubrandenburger Geol Beitr* **10**:145-174.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. (2013) Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43>.
- Perlinger, J. A., Almendinger, J. E., Urban, N. R., and Eisenreich, S. J. (1987). Groundwater geochemistry of aquifer thermal energy storage: Long-term test cycle. *Water Resources Research*, **23**, 2215-2226.
- Stuyfzand, P.J., Lebbink, J. and Nienhuis, P. (2008) Aquifer thermal energy storage in groundwater protection areas: (possible) objections (in Dutch). p. 32, KWR Watercycle Research Institute, Nieuwegein
- SVGW, (2020). Richtlinie für Hygiene in Trinkwasserinstallationen. Regelwerk Fachverband für Wasser, Gas und Wärme. W3/E3.
- Traina S. J. and Laperche V. (1999) Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. *P. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3365-3371.
- Ulrich, K.-U., Hiester, U. and Poetke, D. (2023) Ein Bewertungsverfahren für eine ökologisch verträgliche Nutzung von Erdwärmespeichern in Süßwasseraquiferen. *Grundwasser* **28**, 315-330.
- Wang, X., Chou, I. M., Hu, W., Yuan, S., Liu, H., Wan, Y. and Wang, X. (2016) Kinetic inhibition of dolomite precipitation: Insights from Raman spectroscopy of Mg²⁺-SO₄²⁻ ion pairing in MgSO₄/MgCl₂/NaCl solutions at temperatures of 25 to 200°C. *Chem. Geol.* **435**, 10-21.
- Walton, M., Hoyer, M. C., Eisenreich, S. J., Holm, N. L., Holm, T. R., Kanivetsky, R., and Runke, H. (1991). The University of Minnesota aquifer thermal energy storage (ATES) field test facility--system description, aquifer characterization, and results of short-term test cycles (No. PNL-7220). Pacific Northwest Lab., Richland, WA (United States); Minnesota Geological Survey, St. Paul, MN (United States).
- van den Heuvel, D., Alt-Epping, P., Wanner C., and Diamond, L. 2021a. Pre-study of the Forsthaus Geospeicher heat storage and utilisation project: Geological and geochemical aspects. Technical Report by the Rock-Water Interaction Group, University of Bern. Download here: https://www.dropbox.com/scl/fi/b5ambi05wjb0btv4zta5j/Pre_study_GeospeicherFH_UniBe_Aug2021.pdf?rlkey=fno34krztfb7nb3eln5bnwe05&dl=0
- van den Heuvel, D., Wanner, C., Richards, J., and Diamond, L. (2021b). Assessing geochemical issues expected during High Temperature Aquifer Thermal Energy Storage (HT-ATES) in the Mesozoic limestones of the Geneva Basin. Technical Report by the Rock-Water Interaction Group, University of Bern. Download here: https://www.dropbox.com/scl/fi/tl461z11ep5tc3u8k04d1/Geneva_report_UniBe_Heatstore.pdf?rlkey=5jvcmv9jmmcnlff2pkldfxqco&dl=0
- Wanner C., Bucher K., Pogge von Strandmann P. A. E., Waber H. N. and Pettke T. (2017) On the use of Li isotopes as a proxy for water-rock interaction in fractured crystalline rocks: A case study from the Gotthard rail base tunnel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **198**, 396-418.

- Wanner, C., Eichinger F., Jahrfeld T., and Diamond L.W. (2017). Causes of abundant calcite scaling in geothermal wells in the Bavarian Molasse Basin, Southern Germany. *Geothermics* 70, 324-338.
<https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2017.05.001>
- Wanner, C., Camesi, L. and Waber, H. N. (2023) Hintergrundwerte in oberflächennahen Grundwasservorkommen der Schweiz. Bericht Universität Bern im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU). 163 S.
- Westphal, A., Lerm, S., Miethling-Graff, R., Seibt, A., Wolfgramm, M. and Würdemann, H. (2016) Effects of plant downtime on the microbial community composition in the highly saline brine of a geothermal plant in the North German Basin. *Applied microbiology and biotechnology* **100**, 3277-3290.
- Wolfgramm, M. and Seibt, A. (2006) Geochemisches Monitoring des geothermalen Tiefenspeichers in Neubrandenburg, Proceedings of GtV conference, Karlsruhe, Germany.