

Methoden zur Anwendung der geochemischen
Modellierung für die Bewertung der Langzeitmineralisierung
von CO₂ auf Reservoirskala

vorgelegt von
M.Sc.
Elisa Klein
geb. in Santiago de Chile

von der Fakultät VI – Planen Bauen Umwelt
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Wilhelm Dominik
Gutachter: Prof. Dr. Uwe Tröger
Gutachter: Prof. Dr. Michael Schneider

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19. Dezember 2014

Berlin 2015

Danksagung

Ich bedanke mich bei den Gutachtern Herr Prof. Dr. Uwe Tröger und Herr Prof. Dr. Michael Schneider sowie bei dem Vorsitzenden des Promotionsausschusses Herr Prof. Dr. Wilhelm Dominik.

Frau Mareen Derda, die mir bei der Korrektur der Arbeit eine große Hilfe war, danke ich ebenfalls.

Beim GFZ Potsdam bedanke ich mich für die Inspiration zum Thema dieser Arbeit.

Die Arbeit wurde durch das 7. Forschungsrahmenprogramm der Europäischen Kommission finanziell unterstützt, auch hierfür möchte ich meinen Dank aussprechen.

Für ihre Unterstützung und das Verständnis danke ich meiner Familie und Freunden.

Berlin, Januar 2015

Elisa Klein

Inhaltsverzeichnis

1. KONZEPT DER ARBEIT	1
1.1 Problemstellung.....	1
1.2 Erweiterte Problemstellung	2
1.2.1 Die Wahl des Modelltyps	2
1.2.2 Die Diskrepanz zwischen Theorie und Praxis.....	4
1.2.3 Die Frage der Verantwortung	4
1.3 Stand der Forschung	6
1.4 Zielstellung	10
1.5 Vorgehensweise.....	10
2. DAS UNTERSUCHUNGSGEBIET.....	13
2.1 Lage und Geologie	13
2.2 Hydrogeologie	17
2.3 Anlage und Speicherbetrieb übertage	19
2.4 Reservoircharakterisierung.....	21
2.4.1 Formationsfluid.....	21
2.4.2 Petrophysik und Mineralogie.....	24
2.5 CO ₂ -Ausbreitung im Untergrund.....	27
2.5.1 Druck- und Temperaturentwicklung	27
2.5.2 Fluideigenschaften und Mehrphasenströmung.....	28
2.5.3 Überwachungsmethoden.....	31
2.5.4 Reservoirsimulationen	32
2.5.5 Geochemische und mikrobiologische Reaktionen.....	33
3. CHARAKTERISIERUNG DES GEOCHEMISCHEN MODELLS	37
3.1 Definition des geochemischen Systems.....	37
3.2 Klassifizierung der Eingangsgrößen.....	38
3.2.1 Ursache-Wirkungs-Diagramm.....	38
3.2.2 Primärminerale.....	40

3.2.3 Fluidzusammensetzung.....	41
3.2.4 CO ₂ -Fugazität	42
3.2.5 Reaktionskinetik.....	43
3.2.6 Sekundärminerale	45
3.2.7 Implizite Eingangsgrößen.....	45
3.3 Identifikation der prognoseschwächenden Faktoren.....	47
3.4 Umgang mit prognoseschwächenden Faktoren.....	48
3.4.1 Szenarienanalyse.....	49
3.4.2 Sensitivitätsprüfung.....	49
3.4.3 Vergleichen von Simulationssoftware und Datenbanken.....	50
4. BEWERTUNG DER STANDORTSPEZIFISCHEN REPRÄSENTATIVITÄT	53
4.1 Prüfung der Datenqualität.....	53
4.2 Anforderungen an das Modell	55
4.3 Standortübergreifende Bewertungsmethoden	57
4.3.1 Korrelation von Druck-Temperatur-Salinität	57
4.3.2 Gewichtung der Minerale nach ihren Eigenschaften.....	59
4.3.3 Erkenntnisse aus natürlichen CO ₂ -Analoga	62
4.3.4 Gleichgewichtsbetrachtung und Datenverfügbarkeit	64
4.4 Szenarienanalyse und Sensitivitätsprüfung	68
4.4.1 Szenarienübersicht.....	68
4.4.2 Eingangsdaten	70
4.4.3 Sensitivitätsprüfung.....	73
4.5 Simulationsergebnisse	73
4.5.1 Basisszenario	73
4.5.2 Szenarienanalyse.....	78
4.5.3 Sensitivitätsprüfung.....	81
4.6 Diskussion und Fazit	82
4.6.1 Langzeitmineralisierung von CO ₂ durch Carbonate.....	82
4.6.2 Folgen für die Prognose.....	84

5. QUANTIFIZIERUNG DER CO ₂ -MINERALISIERUNG AUF RESERVOIRSKALA.....	87
5.1 Eingangsgrößen in Zusammenhang mit der CO ₂ -Ausbreitung.....	87
5.1.1 Porosität und Wassersättigung	87
5.1.2 Gelöstes CO ₂ im Formationsfluid.....	89
5.1.3 Druck im Reservoir	90
5.1.4 Szenarienübersicht.....	90
5.1.5 Simulationsergebnisse.....	91
5.2 Kopplung von geochemischen und Reservoirsimulationen	95
5.2.1 Kopplungsansatz	95
5.2.2 Analytische Skalierung von Porosität-Wassersättigung-Szenarien	96
5.2.3 Heranziehen vorangegangener Reservoirsimulationen.....	97
5.2.4 Schrittweise Umsetzung der Kopplung.....	98
5.2.5 Ergebnisse	100
5.3 Kritische Betrachtung.....	102
6. ZUSAMMENFASSENDER BEWERTUNG UND AUSBLICK	105
Literaturverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis.....	xi
Tabellenverzeichnis	xv

1. KONZEPT DER ARBEIT

1.1 Problemstellung

Die Nutzungsmöglichkeiten des tiefen Untergrunds weiten sich im Rahmen von neuen Technologien aus. Ob bei der Gewinnung von Schiefergas, der Frage der Endlagerung radioaktiver Stoffe oder der CO₂-Speicherung, die größten Risiken gehen von einer Beteiligung des Grundwassers aus. Werden gefährliche Stoffe einmal mobil, ist mit größeren Umweltschäden zu rechnen. Die CO₂-Speicherung wird zunehmend als Option für die Vermeidung von CO₂-Emissionen in die Atmosphäre gehandelt. Neben der standortspezifischen Untersuchung der Risiken wird der Beitrag natürlicher Stabilisierungsmechanismen, die zu einer Erhöhung der Sicherheit führen, bewertet. Stabilisierungsmechanismen sind physikalische und chemische Prozesse, die mit dem Einbringen des CO₂ im Reservoir einsetzen. Dazu gehört die Mineralisierung von CO₂ in Form von Carbonaten als Folge der Gesteins-Fluid-Wechselwirkung.

Das CO₂ löst sich im Formationsfluid und senkt dabei den pH-Wert. Das führt zur Lösung der gesteinsbildenden Minerale (Primärminerale) und Erhöhung der Konzentration zweiwertiger Kationen, was das Ausfallen von Carbonaten ermöglicht. Welche Carbonate in welcher Zeitabhängigkeit und Menge ausfallen, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die standortspezifisch ermittelt werden. Neben der CO₂-Fugazität und den Druck- und Temperaturbedingungen, sind vor allem die chemische Zusammensetzung des Formationsfluides und der Gesteinsmatrix sowie die kinetischen Lösungs- und Fällungsraten ausschlaggebend. Der Zeitraum, den es zu untersuchen gilt, beträgt dabei mehrere tausend Jahre. Abb. 1 stellt schematisch die Mineralisierung von CO₂ im Reservoir und die resultierende Problemstellung dar.

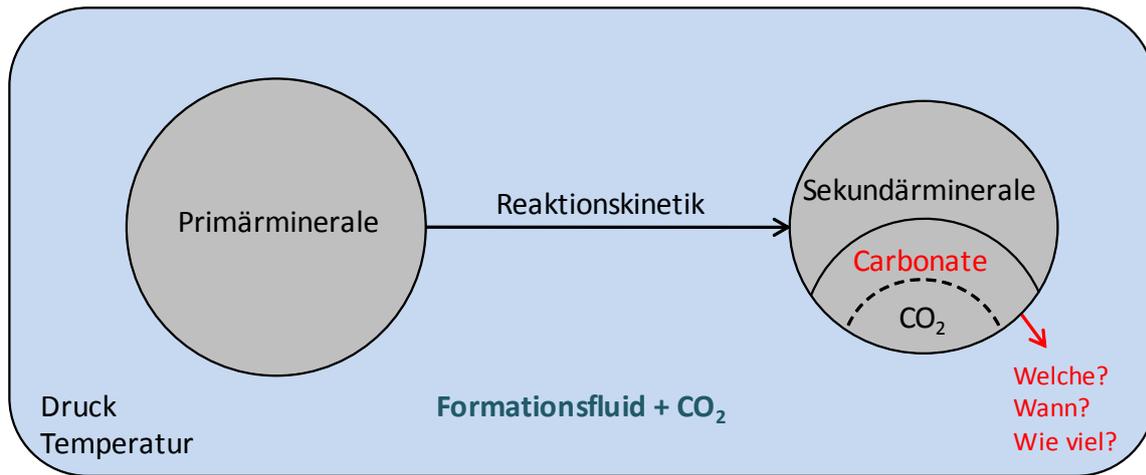


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Mineralisierung von CO_2 im Reservoir und der daraus resultierenden Problemstellung

Vorhersagen über die Mineralisierung von CO_2 erfolgen mit Hilfe numerischer Langzeitmodelle. Dabei können die geochemischen Prozesse eigenständig oder an die Grundwasserdynamik gekoppelt, untersucht werden. Die Wahl des Modelltyps richtet sich nach der konkreten Problem- und Zielstellung, der Datenlage, dem Rechenaufwand und der bevorzugten Auswertungsmethode. Dabei haben alle Langzeitmodelle eines gemeinsam: Die Validierung durch den Abgleich mit Feldmessungen ist nicht möglich. Damit rückt die Frage nach der Vertrauenswürdigkeit der Prognose in den Vordergrund. Eine erfolgssichere Methode bei der Aufstellung des Modells gibt es nicht. Die ergebnisorientierte und subjektive Herangehensweise des Modellierers erschweren die ganzheitliche Bearbeitung der Problemstellung.

1.2 Erweiterte Problemstellung

1.2.1 Die Wahl des Modelltyps

Ein Merkmal im Umgang mit komplexen Systemen ist die wachsende Komplexität der Modelle in Form von mehrdimensionalen und gekoppelten Modellen. Es wird angestrebt, Mehrphasenmodelle, die in der Lage sind Mehrkomponentensysteme zu beschreiben, mit geomechanischen und geochemischen Prozessen zu koppeln. Je größer die Komplexität des Modelltyps, desto höher der Rechenaufwand und desto schwieriger lassen sich Schwerpunkte auf einzelne Prozesse oder Teilsysteme legen.

Reaktive Transportmodelle sagen die Migration der Reaktionsfront in der Zeit voraus, sofern zuverlässige Eingangsdaten zu Fließraten, Permeabilität und Dispersivität des Mediums sowie Reaktionsraten vorhanden sind. Das geochemische Modell in seiner elementarsten Form ist ein geschlossenes Gleichgewichtssystem, bei dem die Verteilung von Masse zwischen Spezies und Mineralen vorausberechnet wird. Darüber hinaus werden die Aktivitäten der Spezies, der Sättigungsgrad vom Fluid in Bezug auf die verschiedenen Minerale und die Löslichkeit der auftretenden Gase bestimmt. (Bethke, 2008)

Die integrale Charakterisierung des geochemischen Systems ist grundlegend für das Verständnis und die Bewertung komplexerer Modelle, in denen auch Masse- und Wärmetransport berücksichtigt werden. Neben der konkreten Problemstellung, sollten bei der Wahl des Modelltyps folgende Aspekte in Betracht gezogen werden.

Datenlage: Bei standortspezifischen Modellen darf das Spektrum an benötigten Daten nicht signifikant größer als die vorliegenden Daten sein. Je mehr Parameter bei der Aufstellung des Modells abgeschätzt werden müssen, desto negativer wirkt sich das auf die Repräsentativität des Modells aus. Stattdessen sollten die erhobenen Daten, die für die Problemlösung relevant sind, bestmöglich genutzt werden und vollständig in das Modell einfließen.

Rechenaufwand: Ausgehend von einer eindeutigen Problemstellung gilt es, dem Ziel mit einem vertretbaren Rechenaufwand nachzukommen. Die Simulation von geochemischen Prozessen unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik, für eine Zeitskala von mehreren tausend Jahren, kann sich als rechenintensiv erweisen. Strömungsprozesse können dann nur bedingt bzw. mit radikaler Vereinfachung des geochemischen Systems einbezogen werden.

Auswertung: Je expliziter die Grenzen und Schwachstellen im Modellierungsprozess hervortreten, desto kritischer wird das Ergebnis bewertet. Dafür müssen die Eingangsgrößen des Modells aufgeschlüsselt werden, sodass Zusammenhänge und Interpretationsspielräume hervortreten. Das ist bei wachsender Komplexität des Modelltyps mit starken Mehrdeutigkeiten verbunden.

1.2.2 Die Diskrepanz zwischen Theorie und Praxis

Der Modellierungsprozess wird maßgeblich vom Entscheidungsverhalten des Modellierers bestimmt. Einerseits werden ein gut strukturiertes Fachwissen, das Erkennen von Abhängigkeiten, das richtige Maß zwischen Konkretheit und Abstraktion sowie eine zielgerichtete und zugleich flexible Vorgehensweise vorausgesetzt. Andererseits gibt es Vorgaben, die sich latent auf den Modellierungsprozess auswirken und die Grundlagen wissenschaftlichen Arbeitens torpedieren. Diese werden im Folgenden beschrieben.

Ergebnisdruck: Ziel des numerischen Modells ist die Modellprognose. Damit wird implizit der Anspruch auf ein eindeutiges, uneingeschränkt gültiges, leicht vermittelbares Ergebnis erhoben. Das kann zu einer ergebniszentrierten Vorgehensweise führen, die Interpretationsräume gezielt nutzt und die Relativierung des Lösungswegs zur Folge hat.

Zeitdruck: Steht für die Problemlösung eine begrenzte Zeit zur Verfügung, die der Komplexität der Problemstellung nicht gerecht wird, dann greift der Modellierer zu etablierten Mitteln, die wenig Raum für Kontroverse bieten. Dadurch steigen die Gemeinsamkeiten im Lösungsweg von Forschungsergebnissen und der Beitrag für die Wissenschaft sinkt.

Akzeptanzdruck: Schnelle Zustimmung in der Forschungsgemeinschaft finden Beiträge, die die bestehende Linie in einem Forschungsbereich verfolgen. Neue Ansätze, die etablierte Methoden in Frage stellen oder kritisch beleuchten finden nur schwer Anhänger. Der Mehraufwand einer ganzheitlichen Problemlösung zahlt sich für den Modellierer damit nicht aus.

1.2.3 Die Frage der Verantwortung

Langzeitvorhersagen zur Mineralisierung von CO₂ mit Hilfe numerischer Modelle werden zur Bewertung der Langzeitsicherheit herangezogen. Zugrunde liegt die Frage, ob das Risiko für Mensch und Umwelt, das von der CO₂-Speicherung als neue Technologie ausgeht, in Hinblick auf die Nachhaltigkeit, vertretbar ist. Gemäß Artikel 18 der EU-Richtlinie für die Geologische Speicherung von CO₂,

müssen folgende drei Anforderungen für die Stilllegung eines Standortes und die damit einhergehende Übertragung der Verantwortung an die zuständige Behörde erfüllt sein:

- Das beobachtete Verhalten des injizierten CO₂ entspricht den Vorhersagen der Modelle
- Es gibt keine nachweisbare Leckage
- Es zeigt sich eine Entwicklung des Standortes hin zur Langzeitstabilität

Dabei ist die Erarbeitung von spezifischen, technischen Akzeptanzkriterien für die praktische Umsetzung der Sicherheitsanforderungen, eine Aufgabe an die Wissenschaft. Der verantwortungsvolle Umgang mit dem Handlungsspielraum liegt damit im Ermessen der mitwirkenden Ingenieur- und Naturwissenschaftler. Für den Modellierer bedeutet das, die Modellprognose im Modellierungsprozess kritisch zu hinterfragen. Abb. 2 stellt schematisch den Kreislauf dar, der mit der Modellprognose entsteht.

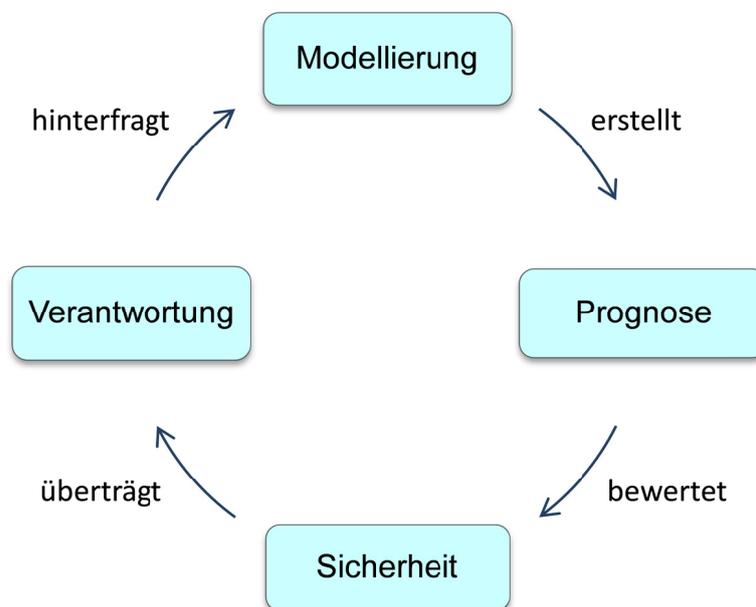


Abbildung 2: Aufgabe der Modellierung bei der Bewertung der Langzeitsicherheit von CO₂-Speichern und damit einhergehende Verantwortung

1.3 Stand der Forschung

Ziel der Abscheidung und geologischen Speicherung von CO₂ (CCS: Carbon Capture and Storage) ist die Verringerung von CO₂-Emissionen in die Atmosphäre (Metz et al., 2005). In drei Prozessschritten wird das CO₂ aus Kraftwerken, in denen Kohle, Erdöl, Erdgas oder Biomasse verbrannt wird, abgeschieden, transportiert und gespeichert. Die Zusammensetzung des CO₂-Stroms ergibt sich aus dem Abscheidungsprozess, in der Regel steigen mit der Reinheit die Kosten. Mögliche Beimengungen sind H₂S, SO₂, CH₄ und N₂. Gase wie H₂S und SO₂ bilden stärkere Säuren als CO₂, wenn sie sich im Formationswasser lösen (Bachu & Bennion, 2009), was Folgen für die Integrität von Reservoir- und Deckgestein haben kann. Die Eigenschaften von reinem CO₂, darunter Dichte, Viskosität und Löslichkeit, hängen von den Druck- und Temperaturbedingungen sowie von der Salinität des Formationsfluides ab. Für die Berechnung der Löslichkeit von CO₂ gibt es verschiedene Löslichkeitsmodelle, die für bestimmte Temperatur-, Druck- und Salinitätsbereiche gültig sind (Spycher & Pruess 2005; Spycher et al., 2003 und Duan & Sun, 2003).

Bei der Suche nach geeigneten Speicherstandorten steht die Frage der Langzeitsicherheit im Vordergrund. Die größte Gefahr stellen Leckagepfade dar, durch die Fluide (CO₂ und Sole) aus der Speicherformation entweichen können. Diese können durch Störungen und Bohrungen oder durch chemische Reaktionen zwischen dem Fluid und dem Gestein entstehen. Geologische Formationen, die für die CO₂-Speicherung besonders in Frage kommen, sind tiefe saline Sandsteinformationen und erschöpfte Öl- und Gasreservoirs. Entscheidend ist das Vorhandensein eines Speicherhorizontes mit ausreichender Speicherkapazität und einer Deckschicht mit langzeitwirksamer Abdichtung und Festigkeit gegenüber erhöhten Lagerstätten- bzw. Schichtdrücken. Das freie CO₂ steigt durch Auftriebskräfte in der Speicherstruktur auf und wird physikalisch unterhalb der Deckschicht zurückgehalten. Durch Kapillarkräfte bleibt CO₂ auch im Porenraum entlang von Migrationswegen haften. Neben den physikalischen gibt es auch chemische Stabilisierungsmechanismen, die zur Langzeitsicherheit im Re-

servoir beitragen (Abb. 3). Die Lösung von CO_2 im Formationswasser nimmt mit der Zeit durch Migrationsvorgänge zu. Die Senkung des pH-Wertes des Formationswassers treibt Gesteins-Fluid-Wechselwirkungen an, die zur Ausfällung von Carbonaten und damit zur Mineralisierung von CO_2 führen. Der effektive Beitrag der einzelnen Stabilisierungsmechanismen ist standortabhängig und wird von den geologischen Bedingungen bestimmt.

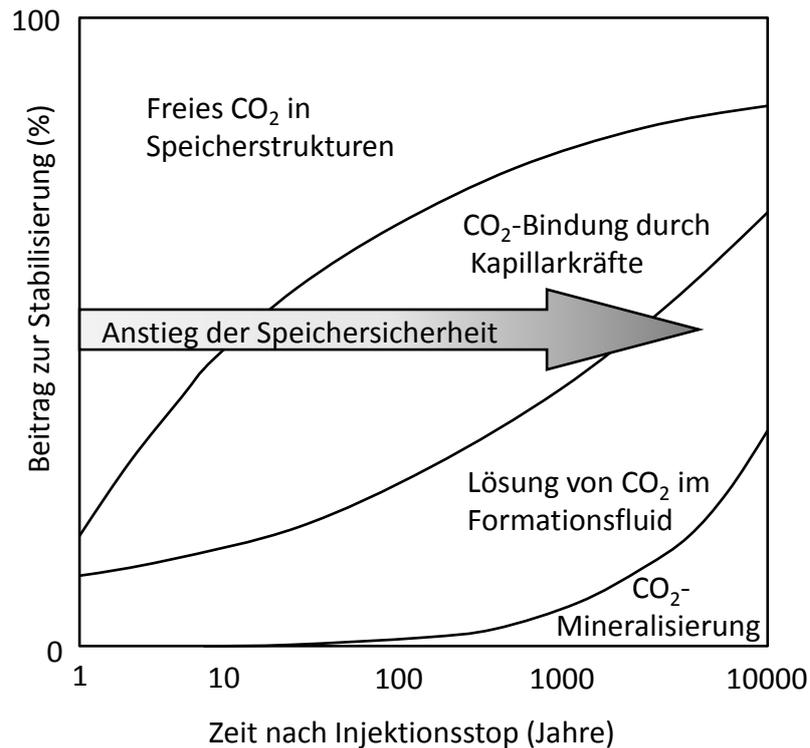


Abbildung 3: Anteiliger Beitrag von physikalischen und chemischen Stabilisierungsmechanismen zur Langzeitsicherheit von CO_2 -Speichern (qualitativ) (verändert nach Metz et al., 2005)

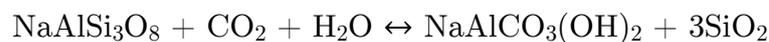
Die Mineralisierung von CO_2 ist ein langsamer Prozess, der während der Injektionsphase vernachlässigbar ist (Bachu et al., 2007). Betrachtet man jedoch geologische Zeiträume, birgt es ein hohes Stabilisierungspotential (Audigane et al., 2007). Im Untergrund finden Wechselwirkungen mit dem Formationsfluid und der Gesteinsmatrix statt: Das CO_2 löst sich im Formationsfluid und senkt den pH-Wert, die Kohlensäure dissoziiert und die Hydrogencarbonatkonzentration steigt (Xu et al., 2007). Durch die pH-Senkung lösen sich Gesteinsbildende Minerale und setzen dabei zweiwertige Kationen frei, die mit den Carbonatspezies reagieren, um Ca-, Mg- und Fe-Carbonate zu bilden. Carbonate und Sulfate haben eine schnelle Reaktionskinetik und lösen sich (sofern in der Gesteinsmatrix

vorhanden) während der Injektionsphase im Nahbereich der Injektionsbohrung. Nach der Injektion werden langsame Reaktionen weiter stattfinden, die für die Mineralisierung von CO_2 von Bedeutung sind. Dazu gehört die Lösung von Aluminosilikate, wie Tonminerale, Schichtsilikate, Chlorite und Feldspäte, die als Kationendonator fungieren können. Da die Ausfällung von Carbonaten Calcium- und Magnesiumquellen benötigt, sind siliziklastische Formationen besser für die CO_2 -Speicherung geeignet als carbonatische, in denen der pH-Wert schnell gepuffert wird (Zhang et al., 2009). Neben den Lösungs- und Fällungsreaktionen, können Redoxprozesse, Sorption und Ionenaustausch eine Rolle spielen.

Zu den Überwachungsmethoden die für die Untersuchung der räumlichen Ausbreitung von CO_2 im Untergrund genutzt werden, gehören geophysikalische Verfahren, wie Geoelektrik und Seismik (Juhlin et al., 2007; Christensen et al., 2006). Hinweise über die Beschaffenheit des Porenraumes und der Gesteins- und Fluidzusammensetzung geben außerdem Loggingverfahren, wie das Gamma-Log, Resistivity-Log und NMR-Log (Stroink et al., 2009). Die Gesteins-Fluid-Wechselwirkungen im Reservoir werden, sowohl mit Hilfe numerischer Modelle, als auch experimentell ermittelt. In Laborexperimenten wird das Reservoirgestein, bei in situ Druck- und Temperaturbedingungen, mit CO_2 -gesättigtem Formationswasser in Kontakt gebracht (Wigand et al., 2008). Diese können jedoch nur über einen beschränkten Zeitraum durchgeführt werden, sodass sich daraus keine Langzeitvorhersagen ableiten lassen. In Anbetracht des Zeitfaktors, der Komplexität und der Abhängigkeit von chemischen und physikalischen Prozessen, kann die Langzeitmineralisierung von CO_2 nur mit Hilfe numerischer Modellierung ermittelt werden. Dazu werden vor allem geochemische Modelle und 1D reaktive Transportmodelle eingesetzt, die den Schwerpunkt auf die Beschreibung der Mineralogie unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik von Mineralen legen (Gaus et al., 2008).

Die Mineralisierungsrate von CO_2 hängt von der chemischen Zusammensetzung des Formationsfluides und der Gesteinsmatrix (Primärminerale), der CO_2 -Fugazität, den Druck- und Temperaturbedingungen, sowie von der Reaktionski-

netik der beteiligten Minerale ab (Zerai et al., 2006). Die Ergebnisse von standortspezifischen Langzeitsimulationen zeigen, dass für CO₂-Speicher in tiefen salinaren siliziklastischen Grundwasserleitern, die Mineralisierung hauptsächlich in Form von Dawsonit (NaAlCO₃(OH)₂), Siderit (FeCO₃), Ankerit (Ca (Fe, Mg, Mn)(CO₃)₂), Magnesit (MgCO₃) und Calcit (CaCO₃) vorkommt (Gaus et al., 2005; Xu et al., 2010; Johnson et al., 2004; Zerai et al., 2006; Zhang et al., 2009). Unter günstigen Bedingungen, können 7 bis 10 kg CO₂ pro m³ Medium mineralisiert werden (Xu et al., 2004; Xu et al., 2010; Zhang et al., 2009). Eine häufig zitierte Reaktion ist die Alteration von Albit und der daraus resultierenden Bildung von Dawsonit (Audigane et al., 2007; Gaus, 2010; Labus & Bujok, 2011; Gaus et al., 2005; Zerai et al., 2006):



Albit	Dawsonit	Chalcedon
-------	----------	-----------

Die Reaktionskinetik wird unter anderem von der reaktiven Mineraloberfläche bestimmt, die basierend auf der geometrischen Oberfläche abgeschätzt werden kann (Gaus et al., 2005; Xu et al., 2010; Cantucci et al., 2009). Dabei wird die geometrisch basierte Oberfläche durch einen Rauheitsfaktor, der die Mikrorauigkeit der Mineraloberfläche widerspiegelt, vergrößert bzw. wenn berücksichtigt wird, dass nur ausgewählte Stellen der Mineraloberfläche an der Reaktion beteiligt sind, um bis zu drei Größenordnungen verkleinert. Die Unsicherheit bei der Quantifizierung der reaktiven Oberfläche kann einen Unterschied der Mineralisierung von CO₂ von mehreren Größenordnungen bedeuten (Zerai et al., 2006; Gaus et al., 2005; Zhang et al., 2009). Darüber hinaus wirken sich die Konsistenz von thermodynamischen Datenbanken (Unterschiede bei den Gleichgewichtskonstanten in den internen Datenbanken der Programme) und der Gültigkeitsbereich von Aktivitätsmodellen, in Hinblick auf hohe Salinitäten, auf die Zuverlässigkeit der Simulationsergebnisse aus (Gundogan et al., 2011).

Neben der Erhöhung der Genauigkeit von Eingangsgrößen und Parametern, stellt die Herleitung konsolidierter Erkenntnisse, aus natürlichen CO₂-Vorkommen (Analoge), eine weitere Herausforderung dar. Natürliche CO₂-

Vorkommen sind weit verbreitet: Montmiral (Südost Becken, Frankreich), Messokampos (Florina Becken, Griechenland), Triassic Lam Formation (Shabwa Becken, Yemen), Honggang Antiklinale (Songliao Becken, China). Der Einfluss von geochemischen Wechselwirkungen auf die Lithologie, das Strömungsregime sowie thermodynamische Gleichgewichtszustände können mit Hilfe von CO₂-Analoga untersucht werden (Gaus et al., 2005 (2)). So könnten sie Aufschluss darüber geben, welche Minerale sich bei bestimmten Bedingungen, unter dem Einfluss von CO₂, tatsächlich bilden. Umstritten ist z.B. ob Dawsonit langfristig CO₂ immobilisieren kann oder es mit der Druckabnahme nach der Injektion instabil wird (Hellevang et al., 2005). Einerseits ist es schwierig die Bildung von Dawsonit im Labor überhaupt nachzuweisen, andererseits sind CO₂-Analoga der Beleg für das Auftreten in Zusammenhang mit hohen CO₂-Drücken (Worden, 2006; Liu et al., 2011). Das hebt die Bedeutung der Zeitskala für die Mineralisierung von CO₂ hervor.

1.4 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Quantifizierung der Langzeitmineralisierung von CO₂ am Pilotstandort Ketzin, basierend auf geochemischer Modellierung. Dabei wird ermittelt, welche Carbonate sich wann und in welchen Mengen, aufgrund der Gesteins-Fluid-Wechselwirkung nach der CO₂-Injektion, im Untergrund bilden. Im Mittelpunkt steht die Bewertung der Vertrauenswürdigkeit der Prognose durch die systematische Aufschlüsselung der Einflussgrößen im Modellierungsprozess. Darüber hinaus soll die Vorgehensweise, durch die ganzheitliche Bearbeitung der Problemstellung, zur Formalisierung des Modellierungsprozesses beitragen, neue Argumentationspfade hervorbringen und den interdisziplinären Austausch fördern.

1.5 Vorgehensweise

Der Lösungsweg gliedert sich in vier aufeinander aufbauende Abschnitte (Abb. 4). Als erstes wird das Untersuchungsgebiet beschrieben. Dazu gehören die geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse, sowie die Mineralogie und Fluid-

zusammensetzung im Reservoir. Die Daten stammen aus Vorarbeiten und Altbohrungen in dem Gebiet und aus den abgeteuften Bohrungen für die CO₂-Speicherung. Des Weiteren werden die Anlage und der Speicherbetrieb beschrieben. Die obertägige Aufbereitung bestimmt unter anderem die Injektionsrate, den Injektionsdruck und die Injektionstemperatur. Darüber hinaus geben Arbeiten im Rahmen des Überwachungsprogramms Aufschluss über das Verhalten des CO₂ im Untergrund. Dafür werden vor allem geophysikalische Messungen, aber auch das darauf aufbauende geologische Modell und Reservoirsimulationen, herangezogen.

Im zweiten Schritt wird das geochemische Modell charakterisiert. Dafür werden die Eingangsgrößen in einem Ursache-Wirkungs-Diagramm klassifiziert, aus dem der Wirkzusammenhang von Haupt- und Nebeneingangsgrößen hervorgeht. Anschließend werden die Eingangsgrößen einzeln erläutert und prognoseschwächende Faktoren identifiziert. Diese treten in Folge komplexitätsreduzierender Maßnahmen auf, um das reale System in das Modell zu überführen. Die Auswirkung von prognoseschwächenden Faktoren auf das Ergebnis kann mit Hilfe von Szenarienanalysen und Sensitivitätstests ermittelt werden. Diese finden im dritten Abschnitt Anwendung.

Bei der Bewertung der standortspezifischen Repräsentativität werden die prozessrelevanten Eigenschaften des Systems für die Aufstellung des Modells ermittelt. Die Entwicklung von standortübergreifenden Methoden setzt Maßstäbe für die Bewertung der prozessrelevanten Standorteigenschaften. Daraus leiten sich das Basisszenario sowie Alternativen in Hinblick auf die Mineralauswahl für die Szenarienanalyse ab. Neben der Szenarienanalyse wird eine Sensitivitätsprüfung durchgeführt. Für alle Simulationen wird das Programm PHREEQC genutzt, das auf die Berechnung von wässrigen geochemischen Reaktionen spezialisiert ist. Das Erfassen von Interpretationsspielräumen und Grenzen des Modells bei der Definition des Ausgangszustandes, erlaubt die Vertrauenswürdigkeit der Prognose zu bewerten.

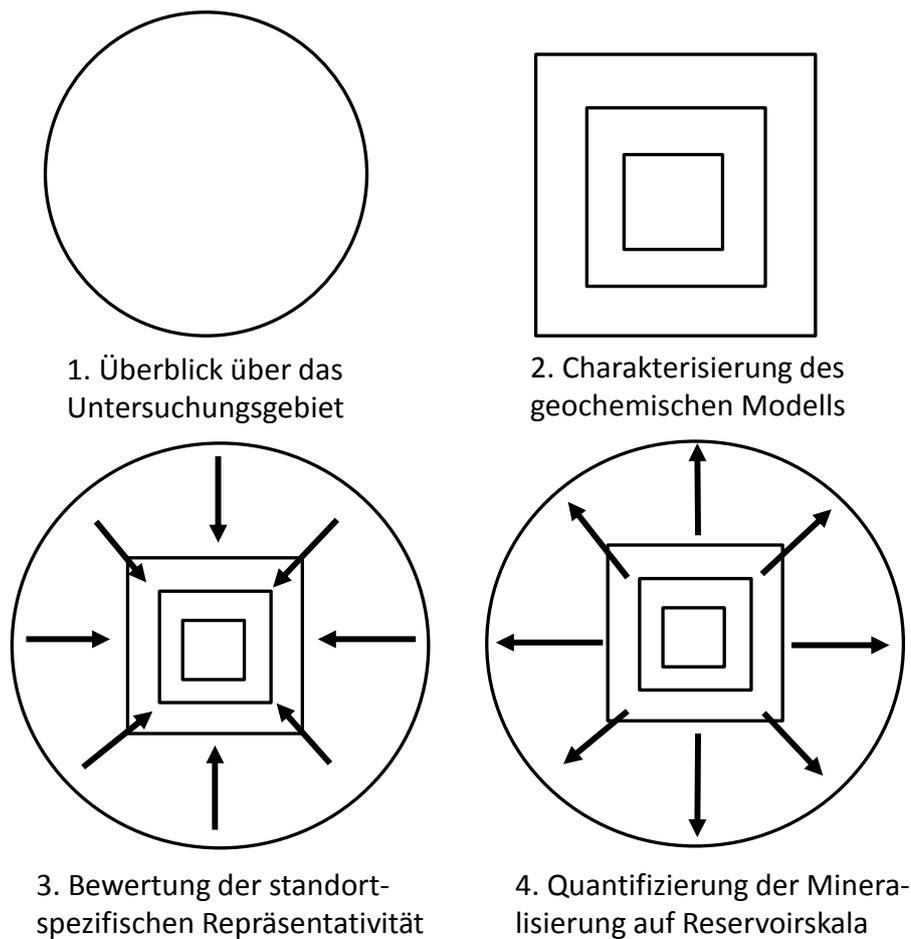


Abbildung 4: Vorgehensweise zur Lösung der Problemstellung

Die Quantifizierung der Mineralisierung erfolgt schrittweise, durch die Kopplung der Ergebnisse von geochemischer Simulation und Reservoirsimulation. Dafür wird der Einfluss der Variabilität von Eingangsgrößen in Zusammenhang mit der CO_2 -Ausbreitung, darunter Porosität, Wassersättigung, CO_2 -Konzentration und Druck bzw. CO_2 -Fugazität, auf die Mineralisierung von CO_2 untersucht. Gleichzeitig werden die räumliche und zeitliche Verteilung von Porosität und Wassersättigung sowie die CO_2 -Konzentration im Formationswasser aus der Reservoirsimulation ermittelt. Jedem Element des 3D-Grids, das die Auswahlkriterien erfüllt, wird eine Mineralisationsrate für den Zeitraum der CO_2 -Exposition zugeordnet und die Beiträge am Ende addiert.

2. DAS UNTERSUCHUNGSGEBIET

2.1 Lage und Geologie

Das Untersuchungsgebiet liegt 25 km westlich von Berlin, im Bundesland Brandenburg direkt an der Stadt Ketzin (Abb. 5). Am Pilotstandort Ketzin werden Sandsteine der Stuttgart-Formation (obere Trias) für die CO₂-Speicherung in 650 m Tiefe genutzt. Im Norddeutschen Becken hat das permische (Zechstein) Salz verbreitet Salzstrukturen gebildet, die zur Deformation der überlagernden Gesteinsschichten in Form von Synklinen und Antiklinen geführt haben (Kossov et al., 2000). Die über solchen Salzstrukturen lagernden Sandsteinformationen können, bei geeigneter Teufenlage und entsprechenden petrographischen Eigenschaften, mögliche Speicherhorizonte darstellen. In Brandenburg bilden die Sandsteine der Trias und des Jura potenzielle CO₂-Speicher (Höding et al., 2009) (Abb. 6). Der Pilotstandort Ketzin liegt im östlichen Teil der Roskow-Ketzin-Doppelantiklinalen.

Die ONO-WSW streichende Doppelantiklinale, deren Flanken flach mit einem Winkel von 15° einfallen, liegt oberhalb eines 1500-2000 m tiefen Salzkissens (Förster et al., 2006). Die Hebung der Antiklinale begann in der frühen Trias und setzte sich in der Unterkreide und im Tertiär fort, was zur Erosion von insgesamt 500 m mächtigen Sedimenten des Unter- und Mitteljuras sowie der Unterkreide führte. Sedimente der Oberkreide kamen vermutlich nie zur Ablagerung, da sich das Gebiet zu jener Zeit in einer Hochlage befand (Stackebrandt & Lippstreu, 2002). Erst mit der Ablagerung, des in Norddeutschland weit verbreiteten Rupeltons im Tertiär (Oligozän), setzte eine Becken-Absenkung ein (Stackebrandt & Lippstreu, 2002).



Abbildung 5: Lage vom Pilotstandort Ketzin in Deutschland

Der mittlere Keuper besteht in Norddeutschland überwiegend aus feinkörnigen Sedimenten (Ton, Silt) sowie Carbonaten und Salzgesteinen des Playa-Typs (lakustriner Fazieskomplex). Die Ablagerung der Playa-Fazies setzt mit der Grabfeld-Formation (Unterer Gipskeuper) ein, wird durch die Ablagerung der fluviatilen Sandsteine der Stuttgart-Formation (Schilfsandstein) unterbrochen und setzt sich mit der Weser- und Arnstadt-Formation (Oberer Gipskeuper bzw. Steinmergelkeuper) fort (Reinhardt & Ricken, 2000). In der lithologisch heterogenen Stuttgart-Formation alternieren fluviatile Sandsteinrinnen (Channel-Sandstein) der Strangfazies, die sich durch gute bis sehr gute Speichereigenschaften auszeichnen, mit Sedimenten der Stillwasserfazies (Überflutungsebene), die schlechte Speichereigenschaften aufweisen. Die Sandsteinrinnen der Stuttgart-Formation kommen beckenweit mit unterschiedlicher Mächtigkeit vor. Aufeinandergeschichtete Subchannels können eine laterale Ausdehnung von mehreren hundert Metern erreichen (Förster et al., 2006; Wurster, 1964). Sie wurden von

Flusssystemen, die Material von NO nach SW transportierten, entlang morphologischer Depressionen abgelagert (Beutler & Häusser, 1982).

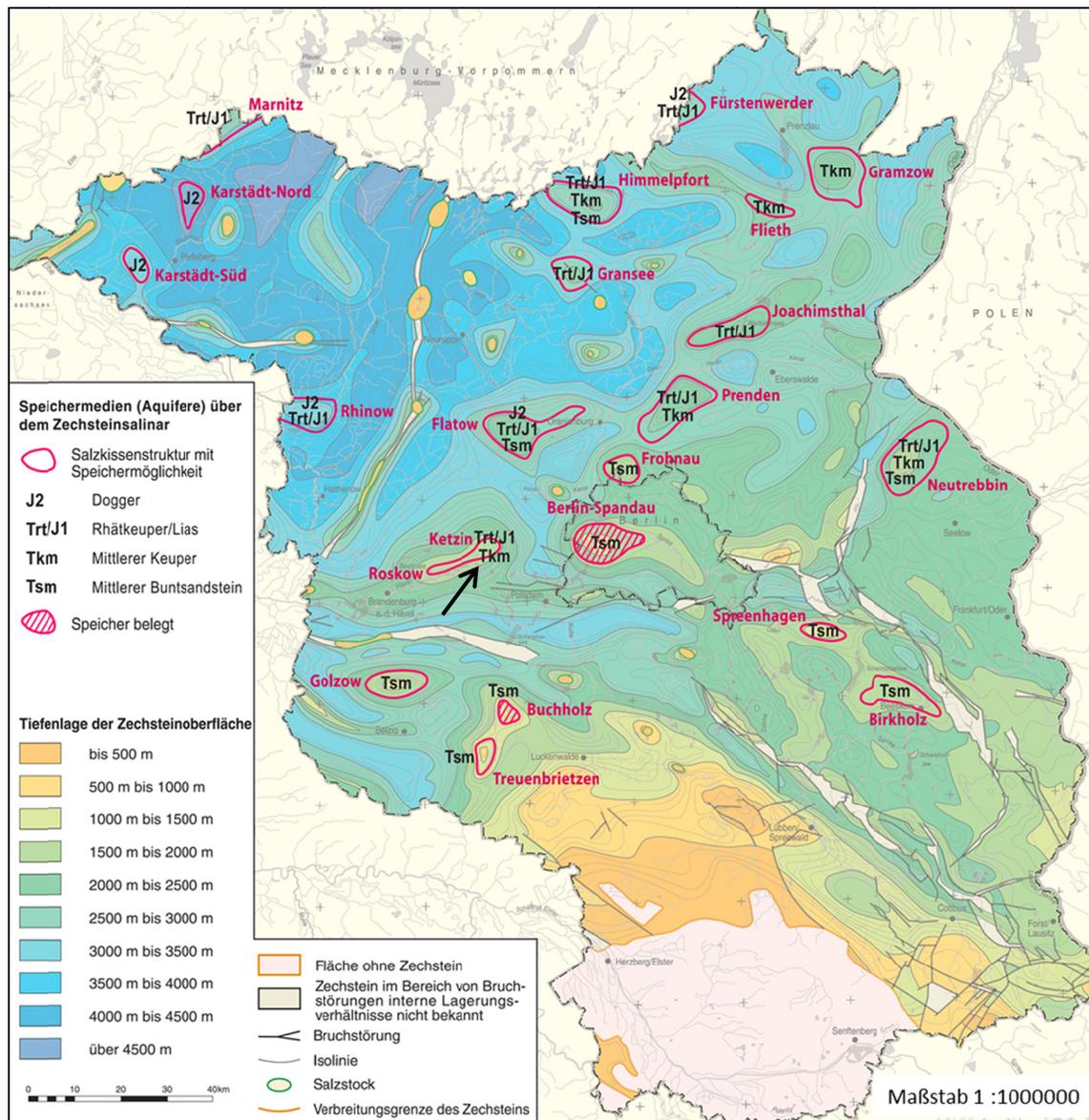


Abbildung 6: Übersicht über die Verbreitung von Salzstrukturen nach der Tiefenlage des Zechsteinsalinärs in Berlin-Brandenburg (Höding et al., 2009)

Die für die CO₂-Speicherung verwendete ca. 80 m mächtige Stuttgart-Formation wird von der Weser- und der Arnstadt-Formation überlagert, die aufgrund hoher Ton- und Siltsteingehalte einen etwa 210 m mächtigen Abdecker bilden. In den Tonsteinen der Weser-Formation finden sich Gips-, Anhydrit-, und Dolomit-Einschaltungen. Eine 10-20 m mächtige Anhydritlage (Heldburg-Gips) bildet die Oberkante der Weser-Formation und stellt einen sehr guten Reflektor bei Seismischen Untersuchungen dar (Juhlin et al., 2007). Die Arnstadt-Formation weist

Wechsellagerung von Tonstein und Dolomit auf, in denen sich lokal dünne siltige Sandsteinlagen finden (Förster et al., 2010). Es folgen bei einer Tiefe von 250 bis 400 m jurassische Sandsteine, diese wurden bis zum Jahr 2000 als saisonaler Erdgasspeicher genutzt. Der Abdecker dieses Speichers ist der tertiäre Rupelton, der eine Mächtigkeit von 80-90 m aufweist. Darüber liegen Quartäre Sande und Geschiebemergel.

Störungszonen spielen in Hinblick auf die Speichersicherheit eine wichtige Rolle, da sie mögliche Migrationswege darstellen können. Insbesondere bei der Bewertung der Integrität des Abdeckers stellen Störungen ein erhöhtes Risiko dar. Verschiedene seismische Messungen weisen auf eine 600-800 m breite Grabenstruktur hin, die sich zentral sowohl in der Roskow- als auch in der Ketzin Antiklinale mit einer Streichrichtung von West-Südwest - Ost-Nordost bis West-Ost erstreckt (Abb. 7). Die Abschiebungen entstanden wahrscheinlich in Folge der Extensionstektonik im Kamm der Ketzinstruktur, während der Haupthebungsphase in der Unterkreide (Juhlin et al., 2007). Einzelne Störungen weisen auch Blattverschiebungskomponenten auf und deuten darauf hin, dass die Störungszone nicht durch reine Extensionstektonik entstand. Die Störungen sind vor allem in den jurassischen Schichten ausgebildet und scheinen im Rupelton auszuweichen. Entlang der südwestlichen Hauptstörung der Grabenstruktur, im Bereich des ehemaligen Erdgasspeichers, konnte die Störungszone bis in die Stuttgart-Formation kartiert werden (Juhlin et al., 2007). Anzeichen dafür, dass die Störung offen ist und somit einen Migrationsweg für das CO₂ darstellt, gibt es nicht. Dennoch besteht ein Risikofaktor, der besonders in Bezug auf die Druckerhöhung bei der CO₂-Speicherung beurteilt werden muss.

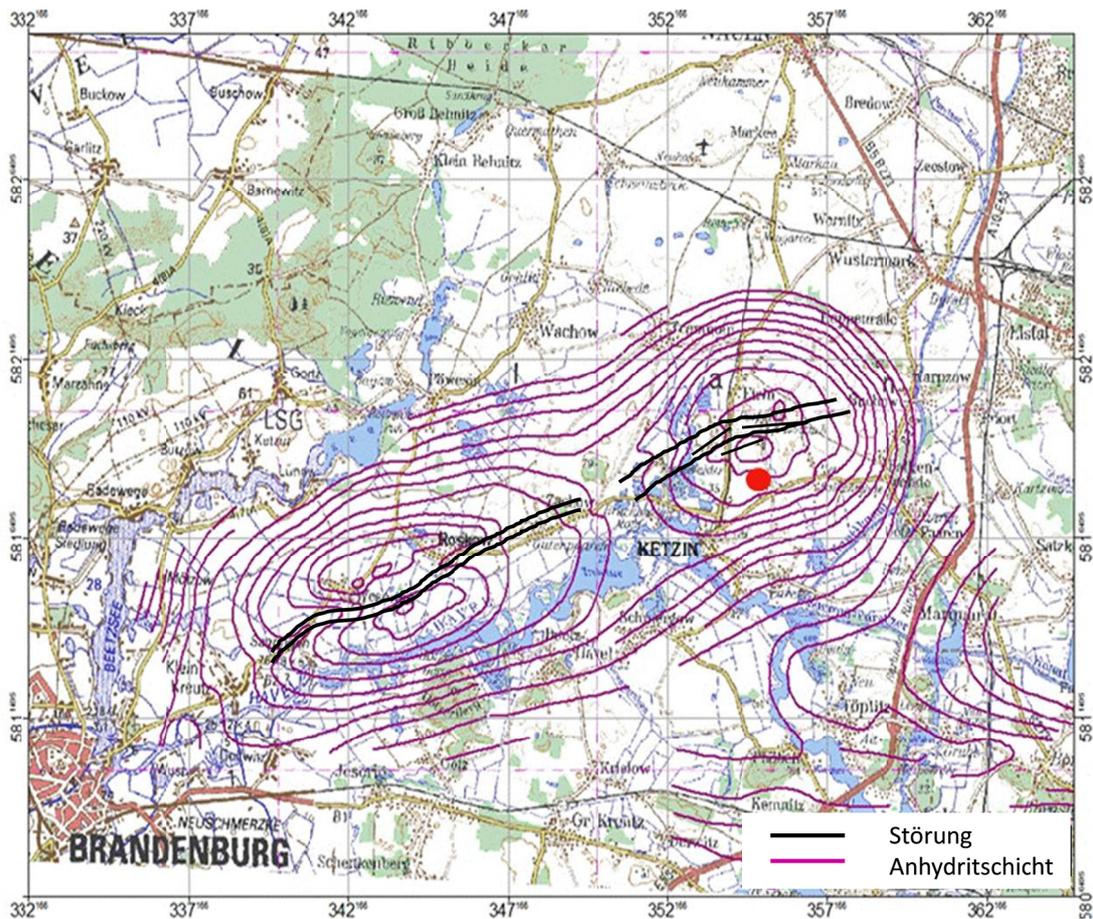


Abbildung 7: Grabenstruktur in der Roskow-Ketzin-Doppelantiklinalen (verändert nach co2ketzin.de/pilotstandort-ketzin/geologie.html, 10.09.13)

2.2 Hydrogeologie

Die hydrogeologischen Verhältnisse der Ketzin-Antiklinale werden von Förster et al. (2006) beschrieben. Die Hauptgrundwasserleiter der Region bilden 30 m mächtige quartäre Sande, die von Geschiebemergel überdeckt werden. Lokal finden sich über dem Geschiebemergel nochmals bis zu 12 m mächtige grundwasserleitende Sande. Das Grundwasser fließt in den quartären Sanden in N-S Richtung mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 240 m im Jahr. Der Rupelton trennt einen dritten, quartären bis tertiären, süßwasserführenden Grundwasserleiter von den tiefen mesozoischen, salinaren Grundwasserleitern. Der Rupelton verhindert damit als Grundwasserstauer die Versalzung der oberflächennahen Grundwasservorkommen. Eiszeitliche Prozesse haben an der westlichen und östlichen Flanke der Ketzin-Antiklinale zur Abtragung des Rupeltons in Form von tiefen, steil eingeschnittenen Rinnen geführt. Die Nauen-Havelländische Rinne im

Westen und die Falkensee-Oranienburger Rinne im Osten reichen bis in den Jura und sind mit quartären Sedimenten verfüllt, die sowohl grundwasserleitende als auch –stauende Eigenschaften aufweisen. Damit ist eine Verbindung zwischen den tiefen und oberflächennahen Grundwasserleitern möglich. Zu den salinaren Grundwasserleitern, oberhalb des tonigen Abdeckers der Stuttgart-Formation, gehören die ca. 20 m mächtigen Sandsteine der Exter-Formation und darüber die des Juras.

Was die Grundwasserzusammensetzung angeht, wurden im Rahmen der Kohlenwasserstoff-Exploration in den 1970er Jahren zahlreiche Grund- und Tiefenwasserproben aus dem Norddeutschen Becken gewonnen und analysiert. Diese wurden von Müller & Papendieck (1975) ausgewertet und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung charakterisiert und klassifiziert. Tesmer et al. (2007) hat die Daten zum Teil übernommen und ergänzt. Wasserproben aus dem Untertertiär bis zur Obertrias zeigen hinsichtlich ihrer Gesamtmineralisation eine lineare Tiefenkorrelation, mit einem an die Na-Cl-Konzentrationen gebundenen Anstieg der Gesamtmineralisation. Hochsalinare Wässer (250 bis 350 g/l) der Untertrias bis Unterperm weisen dagegen keine Tiefenkorrelation auf (Abb. 8). Bei triassischen Grundwässern ist insgesamt eine starke Streuung festzustellen. Das Gesamtlösungsinhalt-Teufen-Verhältnis von Proben aus dem Untersuchungsgebiet (Quartär bis Untertrias) ist zum Vergleich in das Diagramm mit den Proben aus dem Norddeutschen Becken geplottet (farbige Punkte). Während die Gesamtmineralisation der quartären bis jurassischen Grundwässer aus Ketzin die Tiefenkorrelation widerspiegelt, weist das Grundwasser der Stuttgart-Formation mit 230 bis 250 g/l eine erhöhte Mineralisation auf (pink). Der Gesamtlösungsinhalt des Formationsfluides am Pilotstandort Ketzin ist in Pink in Abb. 8 dargestellt.

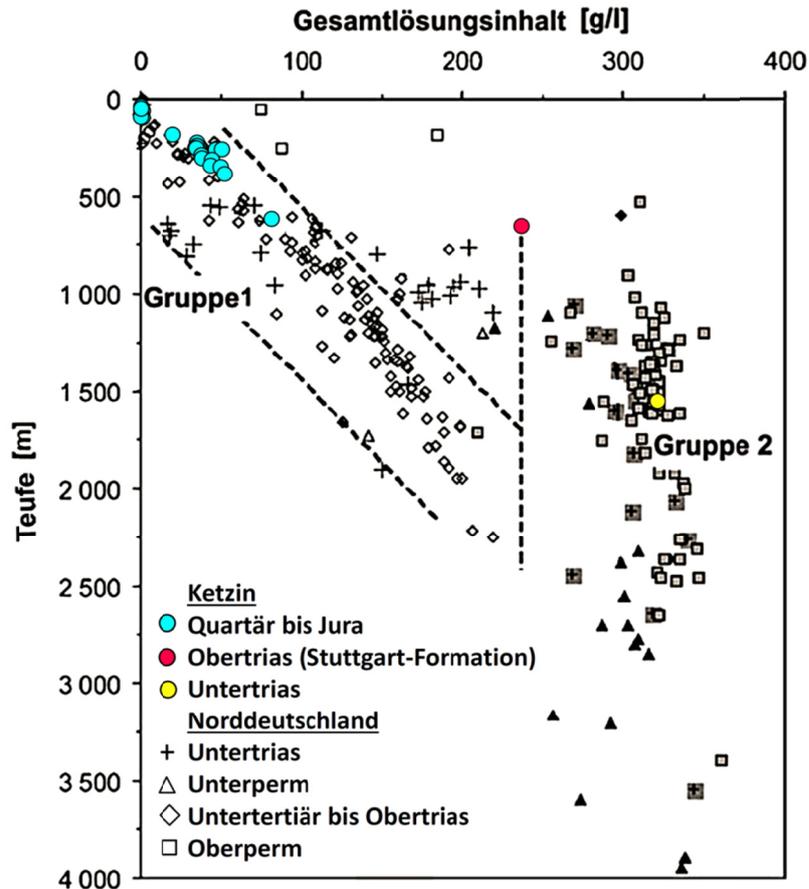


Abbildung 8: Gesamtlösungsinhalt-Teufen-Korrelation von Grund- und Tiefenwasserproben aus dem Norddeutschen Becken nach Altersgruppen (Tertiär bis Perm) differenziert (verändert nach Tesmer et al., 2007). Farbige Punkte = Proben aus dem Untersuchungsgebiet (Daten aus Förster, 2006 und ZGI, 1973)

2.3 Anlage und Speicherbetrieb übertage

Am Pilotstandort Ketzin werden im Rahmen nationaler und internationaler Projekte, das wissenschaftliche Verständnis der geologischen Speicherung von CO₂ weiterentwickelt und die dabei im Untergrund ablaufenden Prozesse erforscht. Drei Bohrungen, eine Injektionsbohrung (Ktzi 201) und zwei Beobachtungsbohrungen (Ktzi 200, Ktzi 202), wurden im Jahr 2007 bis zu einer Tiefe von 800 m abgeteuft (Prevedel et al., 2009). Es folgten eine flache Beobachtungsbohrung (P 300) im Jahr 2011 und eine tiefe Beobachtungsbohrung im Jahr 2012 (Ktzi 203). Abb. 9 zeigt einen schematischen Profilschnitt vom Pilotstandort Ketzin. Die Bohrungen sind, im Rahmen des interdisziplinären Monitoring Konzepts, mit einer umfangreichen Sensorik ausgestattet (Giese et al., 2009). Diese erlaubt regelmäßige Druck- und Temperaturmessungen im Reservoir sowie die Anwendung

von geophysikalischen Messverfahren (Liebscher et al., 2013, Schmidt-Hattenberger et al., 2011). Darüber hinaus können Fluidproben aus dem Reservoir und dem darüberliegenden Grundwasserleiter (Exter-Formation) für geochemische und mikrobiologische Untersuchungen gewonnen werden (Martens et al., 2012).

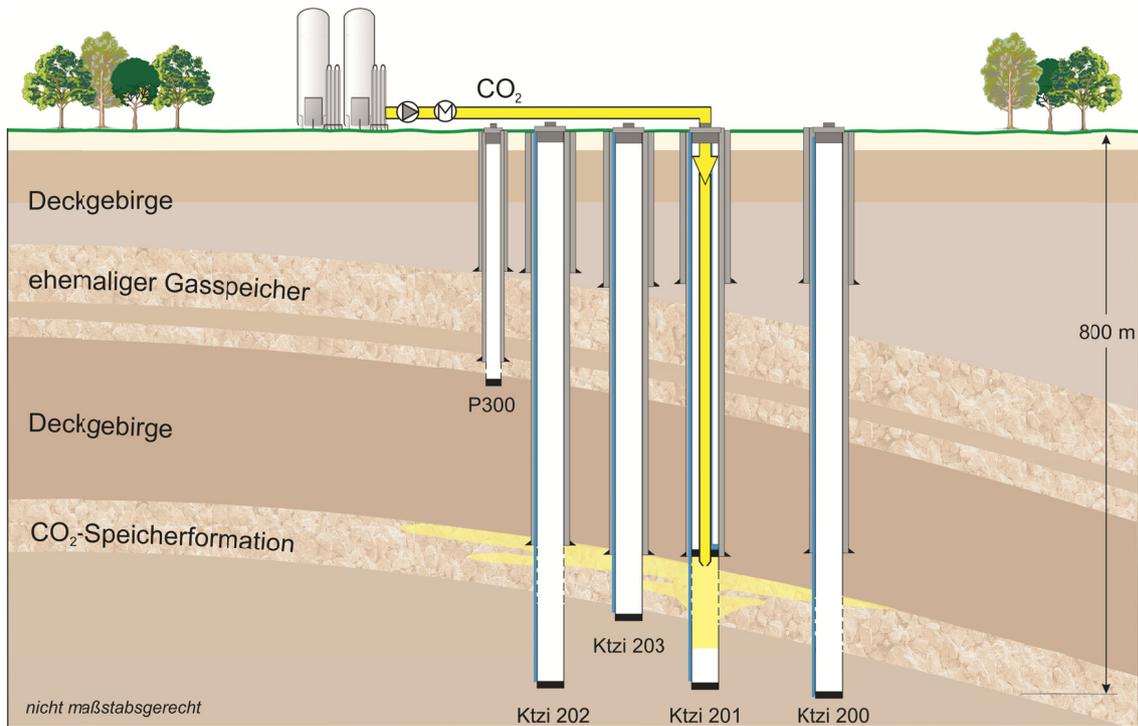


Abbildung 9: Schematischer Profilschnitt vom Pilotstandort Ketzin mit dem Ausbau der Injektionsbohrung und Beobachtungsbohrungen für die CO₂-Speicherung (co2ketzin.de/pilotstandort-ketzin/ueberblick.html, 24.09.13)

Im Zeitraum von Juni 2008 bis August 2013 wurden insgesamt 67271 t CO₂ mit einer durchschnittlichen Injektionsrate von 45 t pro Tag eingespeist. Mehr als 65000 t des eingebrachten CO₂ hatte eine Reinheit von > 99,9%. Über einen begrenzten Zeitraum wurde die Reinheit auf > 99,7% gesenkt. Übertage besteht die Anlage aus zwei Speichertanks mit jeweils 50 t Fassungsvermögen, 5 Kolbenpumpen für flüssiges CO₂, 4 Luftverdampfer und einer max. 300 kW Heizvorrichtung. Das CO₂ muss von -18°C auf 35°C erhitzt und von ca. 18 bar auf 60 bar verdichtet werden, bevor es über eine Pipeline die Injektionsbohrung erreicht. Abb. 10 zeigt eine Draufsicht des Pilotstandorts Ketzin mit der Anordnung der Bohrungen und der Aufbereitungsanlage. Der Injektionsdruck muss den Druck im Reservoir übersteigen, um das Formationswasser vom Injektions-

punkt zu verdrängen, darf aber nicht die Bruchgrenze von Speicher- und Barrieregestein erreichen, damit die Formation aus mechanischer Sicht hydraulisch intakt bleibt.

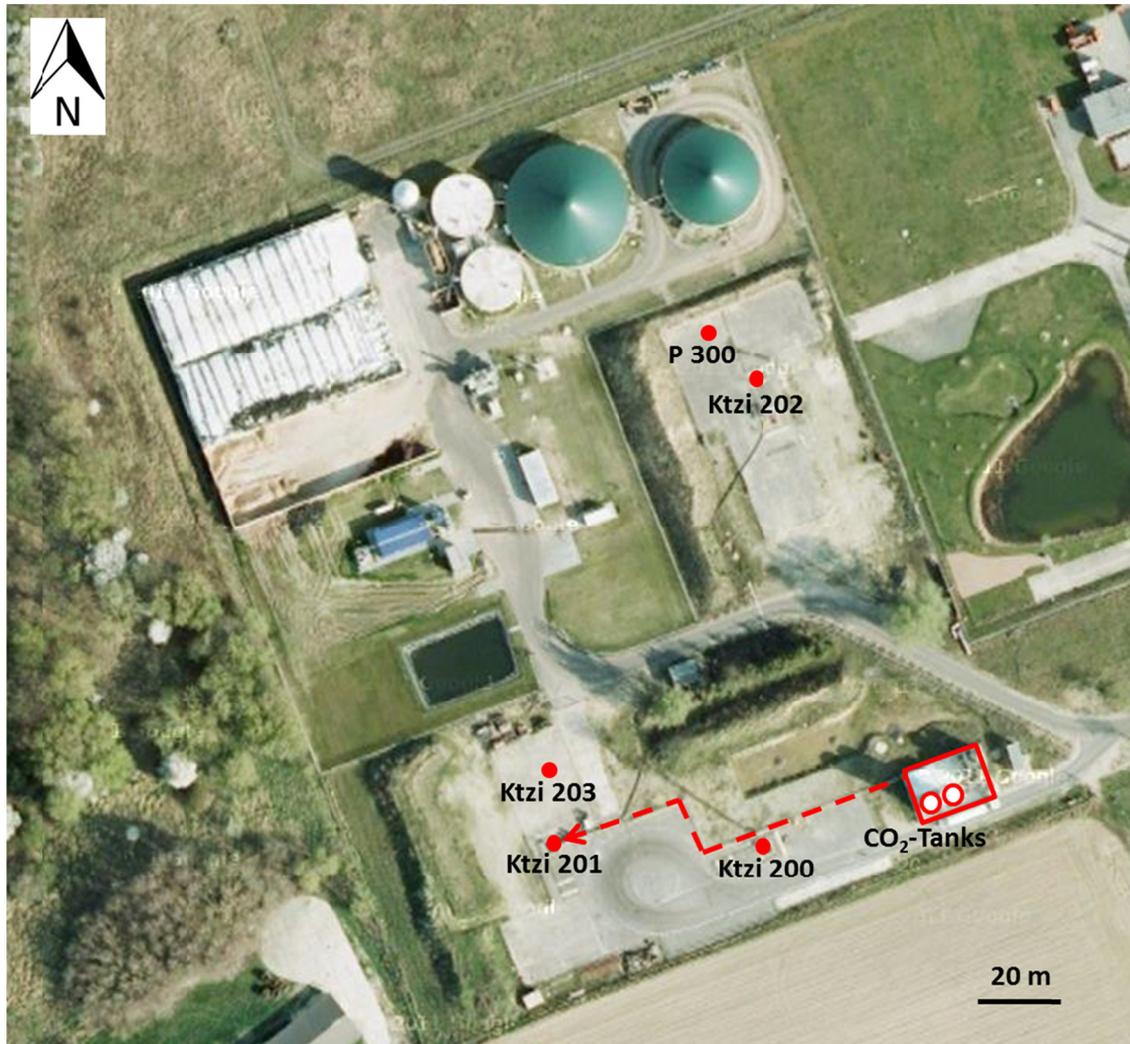


Abbildung 10: Draufsicht des Pilotstandorts Ketzin (Quelle Google map: 23.09.13) mit Lage der Injektionsbohrung und Beobachtungsbohrungen

2.4 Reservoircharakterisierung

2.4.1 Formationsfluid

Fünf Grundwasserproben aus dem Reservoir liegen für den Bereich des Pilotstandorts vor. Davon sind vier aus denen im Jahr 2007 abgeteufte Bohrungen (Ktzi 200-202), die fünfte ist aus Bohrung Ktzi 163, die 1969 etwa 4 km nordöstlich des Pilotstandorts abgeteuft wurde. Die Ergebnisse der Analyse sind in Ta-

belle 1 dargestellt. Die Proben 2 bis 5 wurden im Rahmen von Pumpversuchen, vor Beginn der CO₂-Injektion, nach hinreichend langer Pumpdauer, gewonnen.

Die räumliche und zeitliche Abweichung der Probennahme von Grundwasserprobe 1 spiegelt sich auch in der Zusammensetzung wider. Die durchschnittliche Konzentration der gemessenen Ionen (in mg/l) verteilt sich in einem Spektrum von über 4 Größenordnungen (Abb. 11). Die Hauptbestandteile sind Na⁺ und Cl⁻ mit hohen Konzentrationen an Ca²⁺ und SO₄²⁻. Sehr gering ist dagegen die HCO₃⁻ Konzentration. Der Eisengehalt wurde nur in einer Probe bestimmt und ist mit 5,56 mg/l relativ hoch. Die an der Oberfläche gemessene Wassertemperatur ist aufgrund der Abkühlung entlang der Bohrung 7 bis 12°C unter der Reservoirtemperatur von 34°C. Der pH-Wert liegt im neutralen bis schwach sauren Bereich von 6,9 bis 6,4.

Es wurden nur geringe Gasmengen von 10 bis 12 ml/l im Formationswasser nachgewiesen (Zimmer et al., 2011). Darunter 11 ml/l N₂, bis zu 0,5 ml/l H₂, jeweils zwischen 0,1 und 0,2 ml/l He, CO, CH₄ und 0,01 bis 0,02 ml/l CO₂. Der Sauerstoffgehalt ist dabei auf Luftkontamination zurückzuführen.

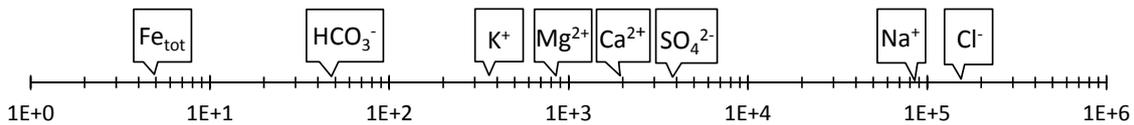


Abbildung 11: Durchschnittliche Ionenkonzentration in mg/l basierend auf den 5 Grundwasserproben aus Tabelle 1

Das Tiefenwasser der Stuttgart-Formation ist nach Davis & De Wiest (1969), entsprechend dem Gesamtlösungsinhalt, als Sole einzustufen. Die Gesamtmineralisation liegt zwischen 231 und 250 g/l und ist damit etwa 7 Mal höher, als die von Meerwasser. Abb. 12 vergleicht die durchschnittliche Zusammensetzung des Formationswassers mit der von Meerwasser in Form von Udluftdiagrammen. Beide Wässer sind vom NaCl Typ und die Ionenverhältnisse sind vergleichbar. Die Magnesiumkonzentration ist verhältnismäßig größer in Meerwasser.

Tabelle 1: Ergebnisse der Analyse von Grundwasserproben aus dem Reservoir (Quellen: Förster et al., 2006 (Probe 1) und Würdemann et al., 2010 (Probe 2))

Bohrung	Ktzi 163	Ktzi 202	Ktzi 201	Ktzi 200	Ktzi 201
Probennummer	1	2	3	4	5
Datum Probennahme	1969	10.01.2008			
Tiefe	730	638			
TDS (g/l)	250	236,5			
Dichte (kg/m ³)	1160	1151			
Temperatur (°C)	–	27,3			
pH	5,3	6,4			
Lf (mS/cm) ref. 25°C	–	224/226			
Redox (mV)	–	-163			
Konzentration (mg/l)					
Ca ²⁺	1760	2090			
Fe ^{2+/3+}	–	5,56			
K ⁺	430	282			
Mg ²⁺	1270	842			
Mn ²⁺	–	1,4			
Na ⁺	90100	90400			
Sr ²⁺	–	48,9			
NH ₄ ⁺	–	18,9			
Ba ²⁺	–	0,082			
Li ⁺	–	1,8			
Cl ⁻	143300	139000			
SO ₄ ²⁻	3600	3744			
HCO ₃ ⁻	40	58,7			
Br ⁻	–	44,9			
Ionenbilanzfehler (%)	0,08	1,83			

Die Daten sind vertraulich und liegen im Sekretariat des Fachgebietes Hydrogeologie der TU Berlin vor!

Ausgehend von einem mit der Tiefe linear ansteigenden Salinitätsgradient der untertertiären bis obertriassischen Wässer (Abb. 8), liegt die Salinität des Formationswassers der Stuttgart-Formation um etwa 150 g/l höher als erwartet. Der Grund dafür könnte aus der Tiefe aufsteigendes NaCl sein. Nach Ranganathan & Hanor (1987) kommt es oberhalb von tiefen Salzstrukturen zu einem starken Anstieg der NaCl Konzentrationen durch Diffusion. Hinweise dafür liefern das Na⁺/Cl⁻ Verhältnis von 1 und das geringe Br⁻/Cl⁻-Verhältnis der Pro-

ben (Hanor, 1994). Diese weisen auf Salzlösung als Ursache für die hohe Mineralisation hin.

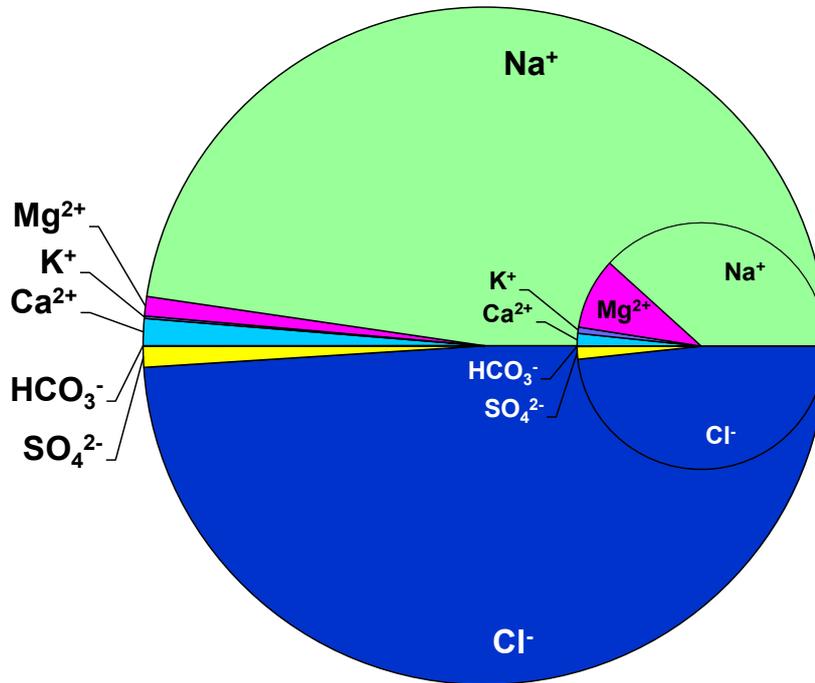


Abbildung 12: Vergleich der Zusammensetzung von Meerwasser (TDS=33g/l) und Formationsfluid (TDS=237g/l) durch Udluftdiagramme (Klein et al., 2013)

2.4.2 Petrophysik und Mineralogie

Die petrophysikalische und mineralogische Charakterisierung der Stuttgart-Formation stützt sich im Wesentlichen auf Daten der Injektionsbohrung Ktzi 201 und der zwei Beobachtungbohrungen Ktzi 200 und Ktzi 202, die durch Daten aus Altbohrungen der Umgebung ergänzt wurden. Bohrkern wurden zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung und für Porositäts- und Permeabilitätsmessungen in Verbindung mit Daten aus der Bohrlochgeophysik ausgewertet (Norden et al., 2010). Die Permeabilität wurde außerdem durch das NMR-Log im Bohrloch Ktzi 201 und über Pumpversuche in den drei Bohrungen ermittelt.

Das Reservoir in Ketzin ist durch eine heterogene Verteilung der Porosität (5-35%) und Permeabilität ($0,02 \cdot 10^{-15} - 5000 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$) gekennzeichnet (Norden et al., 2010). Pumpversuche ergaben durchschnittlich geringere Permeabilitäten von $50 \cdot 10^{-15}$ bis $100 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, was der räumlichen Heterogenität von hydraulischen Eigenschaften zugeordnet wird (Wiese et al., 2010). Diese treten insbeson-

dere im Zusammenhang mit Korngrößenverteilung, Fazieswechsel und Zementationsgrad auf (Norden et al., 2010). Die drei Bohrprofile offenbaren feine bis mittelkörnige sandige, siltige und tonige Sedimente von unterschiedlicher Mächtigkeit im unteren und mittleren Teil der Formation, mit mächtigeren Sandsteinhorizonten in dem obersten Abschnitt (Förster et al., 2010). Die wechselnde Lithologie in den Bohrlöchern zeugt von unterschiedlichen Ablagerungsmilieus. Die mächtigsten Sandsteinhorizonte stellen typische Sandsteinrinnen der fluviatilen Strangfazies dar. Dünne Sandsteinlagen, die in Wechsellagerung mit Tonstein- und Kohleschichten auftreten, werden der Stillwasserfazies zugeordnet (Förster et al., 2010). Porenzemente sind in den Sandsteinen unregelmäßig, aber weit verbreitet. Bei starker Anhydritzementation kann die Porosität weniger als 2% betragen. Das aus allen vorhandenen lithologischen und petrographischen Daten entwickelte geologische Reservoirmodell, findet sich in Norden & Frykman (2013).

Die Sandsteine der Stuttgart-Formation können als feldspatische Litharenite und lithische Arkosen klassifiziert werden. Ihre mineralogische Zusammensetzung wird von Förster et al. (2010) beschrieben und ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Hauptbestandteile sind Quarz (22-43 Gew.%), Plagioklas (19-32 Gew.%) und Kalifeldspat (5-13 Gew.%). Plagioklas liegt mit einem Anorthitgehalt von 0 bis 26% überwiegend als Albit und Oligoklas vor. Sowohl Kalifeldspäte als auch Plagioklase sind zum großen Teil albitisiert. Die am meisten verbreiteten Tonminerale sind Muskovit, Illit und Chlorit, diese treten in moderaten, relativ konstanten Mengen auf. Biotit kommt in den Sandsteinen der Strangfazies kaum und in der Stillwasserfazies in kleinen Mengen von unter 6 Gew.% vor. Fe- und Ti-Oxide (darunter Hämatit) treten als Gesteinsfragmente und Mineralbeschichtung (coatings) auf. Die Porenzemente Anhydrit, Analcim und Dolomit kommen unregelmäßig und in variierenden Mengen vor. Lokal kann der Anhydritgehalt größer 30 Gew.% sein, was zu einer drastischen Porositätsreduktion führt. Außer Dolomit und Spuren von Siderit kommen keine Carbonate in den Sandsteinproben vor. In Proben mit größerer Porosität sind kleine Mengen Halit ausgefallen.

Tabelle 2: Mineralogie der Sandsteine (Strangfazies) der Stuttgart-Formation (nach Förster et al., 2010)

Probennummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Teufe (m)	633,2	635,3	632,3	635,8	638,5	640,5	641,0	642,0	643,9	646,3	646,7	649,1
Quarz	29,4	33,6	41,1	39,0	38,9	39,1	37,7	37,3	41,2	39,8	39,9	38,2
Kalifeldspat	8,7	5,6	5,3	7,7	11,0	9,4	7,2	7,5	10,7	10,6	11,9	11,9
Plagioklas	19,0	20,2	23,1	27,1	22,7	25,7	24,8	25,6	25,8	30,2	28,5	32,0
Muskovit+Illit+Smeکتیت	4,1	5,5	6,7	9,0	6,9	4,9	10,4	6,5	6,7	3,6	6,6	6,6
Biotit	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,4	1,4	1,1	0,0	1,4
Chlorit	3,8	2,7	5,5	5,8	4,5	4,3	6,2	5,3	5,2	3,7	6,3	5,6
Oxide/Hydroxide (Fe, Ti)	0,6	2,2	2,2	2,4	2,5	2,8	2,2	1,5	1,1	1,3	1,0	1,9
Anhydrit	31,7	28,5	8,6	5,8	2,7	6,2	5,3	9,8	1,8	0,9	0,5	0,5
Analcim	2,2	1,4	6,3	1,4	3,8	6,1	3,8	64,9	3,9	6,5	2,7	0,7
Dolomit	0,0	0,0	0,0	0,0	5,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Halit	0,0	0,0	0,9	1,3	1,3	1,0	1,0	0,9	2,0	1,4	2,2	1,0
Andere	0,4	0,4	0,3	0,2	0,5	0,1	0,9	0,1	0,2	0,5	0,3	0,2

2.5 CO₂-Ausbreitung im Untergrund

2.5.1 Druck- und Temperaturentwicklung

Die Druck- und Temperaturentwicklung im Nahbereich der Injektionsbohrung wird maßgeblich vom Injektionsregime bestimmt. Das CO₂ wird in gasförmigen Zustand, bei etwa 60 bar Bohrlochkopfdruck und 35°C, im nahezu überkritischen Druck- und Temperaturbereich injiziert. In der Injektionsbohrung werden Druck und Temperatur kontinuierlich am Bohrlochkopf und bei einer Tiefe von 550 m gemessen. Mit einem Aufschlag von 2 bar wird der gemessene Druck bei 550 m auf die Reservoirtiefe von 630 m extrapoliert (Martens et al., 2012). Die Temperatur wird außerdem, regelmäßig entlang der drei Bohrungen, mittels eines faseroptischen, ortsauflösenden Temperaturmesskabels (DTS) gemessen. Darüber hinaus werden im Rahmen geophysikalischer Bohrlochmessungen P-T Profile aufgezeichnet (Liebscher et al., 2013).

Abb. 13 stellt die Druckentwicklung in der Injektionsbohrung Ktzi 201 und die kumulative Menge an eingebrachtem CO₂, für den Zeitraum von vier Jahren nach Injektionsbeginn, dar. Die Injektionsrate lässt sich aus der Änderung der Steigung von injiziertem CO₂ bestimmen. Eine Abflachung der Kurve bedeutet eine Senkung der Injektionsrate bzw. eine Injektionspause und hat einen Abfall des Druckes zufolge. Der initiale Reservoirdruck von ca. 60 bar erreichte im Juni 2009 im Nahbereich der Injektionsbohrung einen Höchstwert von 78 bar und stabilisierte sich nach zwei Jahren Speicherbetrieb bei ca. 74 bar. Im Reservoir darf der maximale Injektionsdruck von 85 bar nicht überschritten werden.

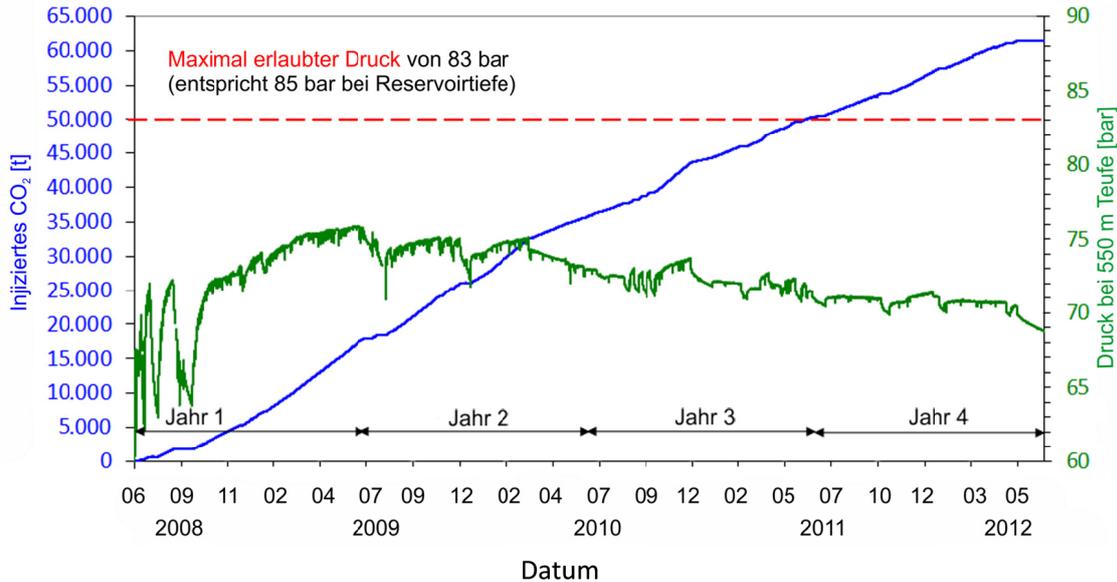


Abbildung 13: Druckentwicklung in der Injektionsbohrung Ktzi 201 und kumulative Menge an eingebrachtem CO_2 , für den Zeitraum von vier Jahren nach Injektionsbeginn (verändert nach Martens et al., 2013)

Entlang der Beobachtungsbohrungen Ktzi 200 und Ktzi 202 weisen Druck- und Temperaturanomalien auf die Ausbildung eines Zwei-Phasenzustandes in Tiefen bis zu 400 m hin. Im oberen Abschnitt der Bohrung kondensiert das CO_2 , was Wärme freisetzt und zu erhöhter Temperatur führt, im unteren Teil dagegen verdampft CO_2 und die Temperatur sinkt. Dieser Prozess führt zu einem variierenden Verhältnis von flüssigem und gasförmigem CO_2 . Innerhalb eines Phasenzustands folgt die Temperaturentwicklung dem geothermischen Gradienten. In der Injektionsbohrung wird der Übergang des CO_2 von der Gasphase in eine flüssige Phase durch ein stabiles Injektionsregime vermieden. (Henniges et al., 2011)

2.5.2 Fluideigenschaften und Mehrphasenströmung

Die Untersuchung der Ausbreitung des CO_2 im Reservoir ist notwendig, um frühzeitig Hinweise auf Leckagen zu erhalten und um die Wirksamkeit der Stabilisierungsmechanismen zu bewerten. Dabei muss zwischen einer freien (mobilen) CO_2 -Phase (gasförmig bzw. überkritisch), einer im Kapillarraum zurückgehaltenen gasförmigen CO_2 -Phase und einer im Formationswasser gelösten CO_2 -Phase unterschieden werden. Die Richtung und Geschwindigkeit der Ausbreitung des freien und des gelösten CO_2 in einer Mehrphasenströmung wird einerseits durch

die Fluideigenschaften (Dichte, Viskosität, Löslichkeit), andererseits durch die Gesteinsbeschaffenheit (Porosität, Permeabilität) und den Druckgradienten gesteuert. Weitere Eigenschaften, wie der Kapillardruck, die relative Permeabilität, die hydraulische Leitfähigkeit und die Benetzbarkeit des Fluides, die in der Mehrphasenströmung auch eine Rolle spielen, leiten sich aus den Gesteins- und Fluideigenschaften ab.

Die Fluideigenschaften von CO₂ und dem Formationsfluid, darunter die Dichte, Viskosität und Löslichkeit, werden vor allem durch die Druck- und Temperaturbedingungen sowie der Salinität des Formationsfluides bestimmt. Geringe Druck- und Temperaturgradienten im Reservoir können zu Änderungen der Fluideigenschaften von CO₂ führen (Ivanova et al., 2013). Sinkt der Druck oder die Temperatur im Reservoir unterhalb des kritischen Punktes, kann das CO₂ in mehr als einer Phase vorliegen. Der überkritische Punkt von CO₂ liegt bei 31°C und 74 bar, oberhalb davon hat das CO₂ die Transporteigenschaften (Viskosität und Diffusionsvermögen) eines Gases und die Dichte einer Flüssigkeit (Kaszuba et al., 2006) (Abb. 14).

In Ketzin liegt der kritische Druck zwischen dem initialen Formationsdruck und dem Injektionsdruck (siehe 2.5.1), dadurch kann das CO₂ von den gasförmigen in den überkritischen Zustand übergehen, was mit Dichteänderungen von 171 kg/m³ auf bis zu 645 kg/m³ und Viskositätsänderungen von 0,018 mPas bis 0,049 mPas verbunden ist (Lengler, 2012). Der größte gemessene Temperaturunterschied im Reservoir von 4°C (38°C in der Injektionsbohrung und 34°C im Bereich der Beobachtungsbohrung) führt zu Dichteunterschieden von 260 bis 320 kg/m³ (Ivanova et al., 2013). In jedem Fall ist die Viskosität und Dichte von CO₂ bei Reservoirbedingungen geringer als die vom Formationswasser, was die Fluidodynamik und damit auch die Strömungs- und Transportprozesse beherrscht.

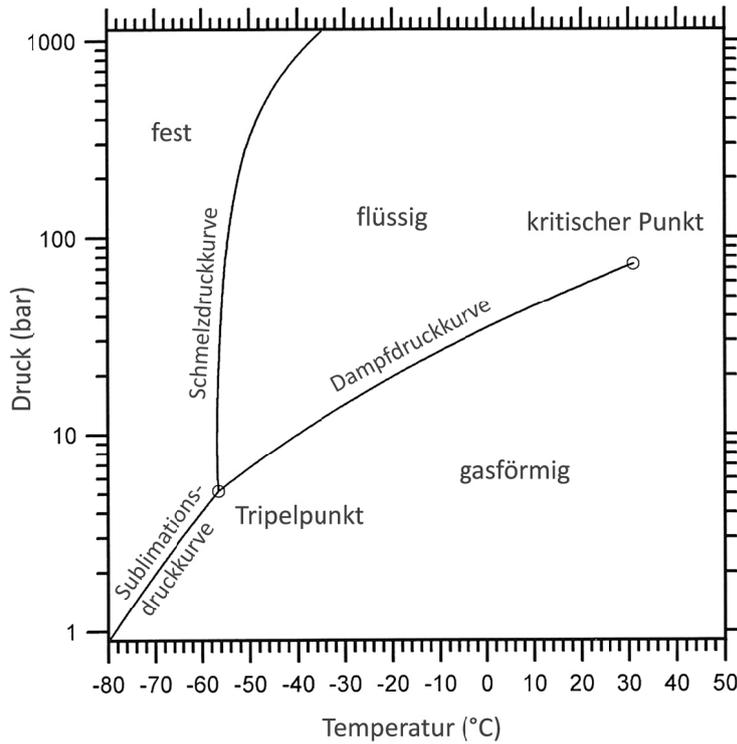


Abbildung 14: P-T Phasendiagramm von CO₂ (verändert nach Marini, 2007)

Das freie CO₂ steigt im Reservoir durch Auftrieb, aufgrund seiner geringeren Dichte im Vergleich zum Formationsfluid auf, sammelt sich unterhalb der Abdeckformation und breitet sich dann lateral aus. Mit dem Migrationsvorgang nimmt die Lösung von CO₂ im Formationsfluid zu, dadurch wird das Wasser spezifisch schwerer und sinkt ab. Die konvektive Strömung aufgrund der Dichteunterschiede beschleunigt die Lösung des CO₂ im Formationsfluid (Lindeberg & Bergmo, 2003). Die geringe Viskosität von CO₂ im Vergleich zum Formationswasser, in Verbindung mit dem Druckgradienten, der durch den Injektionsdruck entsteht, kann auch zur fingerartigen Ausbreitung des CO₂ entlang von präferentiellen Fließwegen führen. Tabelle 3 fasst die wichtigsten Strömungs- und Transportprozesse bei der CO₂-Speicherung mit ihren Antriebsmechanismen zusammen.

Tabelle 3: Antriebsmechanismen von Strömungs- und Transportprozessen bei einer Mehrphasenströmung im Reservoir

Antriebsmechanismus	Beschreibung	Strömungs-/Transportprozess
Dichtedifferenz	$\text{CO}_2(\text{Gas}) < \text{Formationsfluid}$, $\text{Formationsfluid mit gelöstem CO}_2 >$ $\text{Formationsfluid ohne gelöstes CO}_2$	Auftrieb, Konvektion
Druckgradient	Injektionsdruck $>$ unbeeinflusster Reservoirdruck	Advektion
Konzentrationsgradient	$\text{Formationsfluid mit gelöstem CO}_2 >$ $\text{Formationsfluid ohne gelöstes CO}_2$	Diffusion
Viskositätsdifferenz	$\text{CO}_2(\text{Gas}) \gg \text{Formationsfluid}$	CO_2 -Ausbreitung entlang präferenzierter Fließwege

2.5.3 Überwachungsmethoden

Um die Sättigung des CO_2 im Porenraum und die Geometrie der Ausbreitung abzubilden, werden in Ketzin seismische und geoelektrische Verfahren angewendet. Diese sind, aufgrund des Dichtekontrasts bzw. durch die unterschiedliche elektrische Leitfähigkeit von Gasphase und Formationswasser, besonders geeignet. Wiederholungsmessungen erlauben, aus dem zeitlichen Versatz die Ausbreitung von CO_2 im Untergrund zu ermitteln. In der Regel steigt mit der Zeit und Injektionsmenge die Intensität der Signale. Einen weiteren Anhaltspunkt liefern die Ankunftszeiten des CO_2 in den Beobachtungbohrungen. Die Ergebnisse der Feldmessungen werden zudem für die Parametrisierung und Validierung des geologischen Modells und der darauf aufbauenden Reservoirsimulationen verwendet.

Die erste Wiederholungsmessung der 3-D Oberflächenseismik wurde im Herbst 2009, nachdem 22000 t CO_2 injiziert waren, durchgeführt. Daraus ergab sich eine Ausbreitung des CO_2 um die Injektionsbohrung, von 250 m in N-S Richtung und 350 m in W-O Richtung, mit einer bevorzugten Migration Richtung Westen (Ivanova et al., 2012). Die integrale Auswertung der Seismik in Kombination mit petrophysikalischen Laborexperimenten und dem Neutron-Gamma Log zeigten, dass 93 bis 95% der Masse an gespeichertem CO_2 abgebildet werden konnte (Ivanova et al., 2012). Die Entwicklung der Widerstandsverteilung im Reservoir und den Nachbarformationen lieferten ebenfalls Erkenntnisse, die zur Quantifizierung des injizierten CO_2 beigetragen haben (Schmidt-Hattenberger et al.,

2012). Dafür wurde die Sättigungs-Widerstands-Beziehung genutzt, die vom Reservoirgestein und dem Formationsfluid abhängig ist und mit Hilfe der Archiegleichung bestimmt wird (Kiessling et al., 2010). Die dritte Wiederholungsmessung der Elektrischen-Widerstands-Tomographie erfolgte nachdem 13500 t CO₂ injiziert waren. Es zeigten sich ein Anstieg des elektrischen Widerstands mit der Zeit und eine bevorzugte Migration des CO₂ in Richtung Nordwesten (Bergmann et al., 2012). Die CO₂-Sättigung im Bereich der Injektionsbohrung betrug zu dem Zeitpunkt etwa 70%. Die Ankunft des freien CO₂ an den Beobachtungsbohrungen konnte mit Hilfe des Gas-Membran-Sensors festgestellt werden. Die erste 50 m entfernte Beobachtungsbohrung (Ktzi 200) wurde nach der Injektion von ca. 500 t erreicht. In der zweiten, 112 m entfernten Beobachtungsbohrung, (Ktzi 202) wurde das CO₂ nach dem Einbringen von 11000 t detektiert (Zimmer et al., 2011).

2.5.4 Reservoirsimulationen

Langzeitvorhersagen zur CO₂-Ausbreitung erfolgen über Reservoirsimulationen, ausgehend von der Übereinstimmung der simulierten mit den gemessenen Ankunftszeiten des CO₂ an den Beobachtungsbohrungen. Das zugrunde liegende geologische Modell wird stetig, entsprechend dem Daten- und Erkenntnisgewinn, weiterentwickelt. Um die komplexe Struktur der Stuttgart-Formation trotz begrenzter Explorationsdaten abzubilden, werden stochastische Modellierungstechniken angewendet. Dabei wird zuerst die Faziesarchitektur des Reservoirs modelliert und anschließend die Porosität und Permeabilität zugeordnet (Norden & Frykman, 2013). Es werden sieben, zur Grabenstruktur gehörende Störungen, mit einem vertikalen Versatz von 10 bis 20 m in der Stuttgart-Formation identifiziert, die in vertikaler Richtung als hydraulisch undurchlässig im Modell implementiert werden (Kempka & Kühn, 2013). Die Unsicherheiten des geologischen Modells, aufgrund der komplexen Architektur der Channels und des starken Permeabilitätskontrasts zwischen den Fazies, führen zu einer erheblichen Variabilität der möglichen Ausbreitungsszenarien von CO₂ (Norden & Frykman, 2013). Für das ausgewählte Szenario sagen Langzeitsimulationen der Mehrphasenströmung voraus, dass die CO₂-Ausbreitung vom Aufstieg des CO₂ zum Top

der Formation und dem NNW gerichteten Fluss entlang hochpermeabler Sandchannels dominiert sein wird (Kempka et al., 2013). Nach 16000 Jahren sind mehr als 99% des gesamten CO₂ im Formationsfluid gelöst, dabei führt die Ausbreitung durch Diffusion großräumig zu geringen CO₂-Konzentrationen (Klein et al., 2013) (Abb. 15).

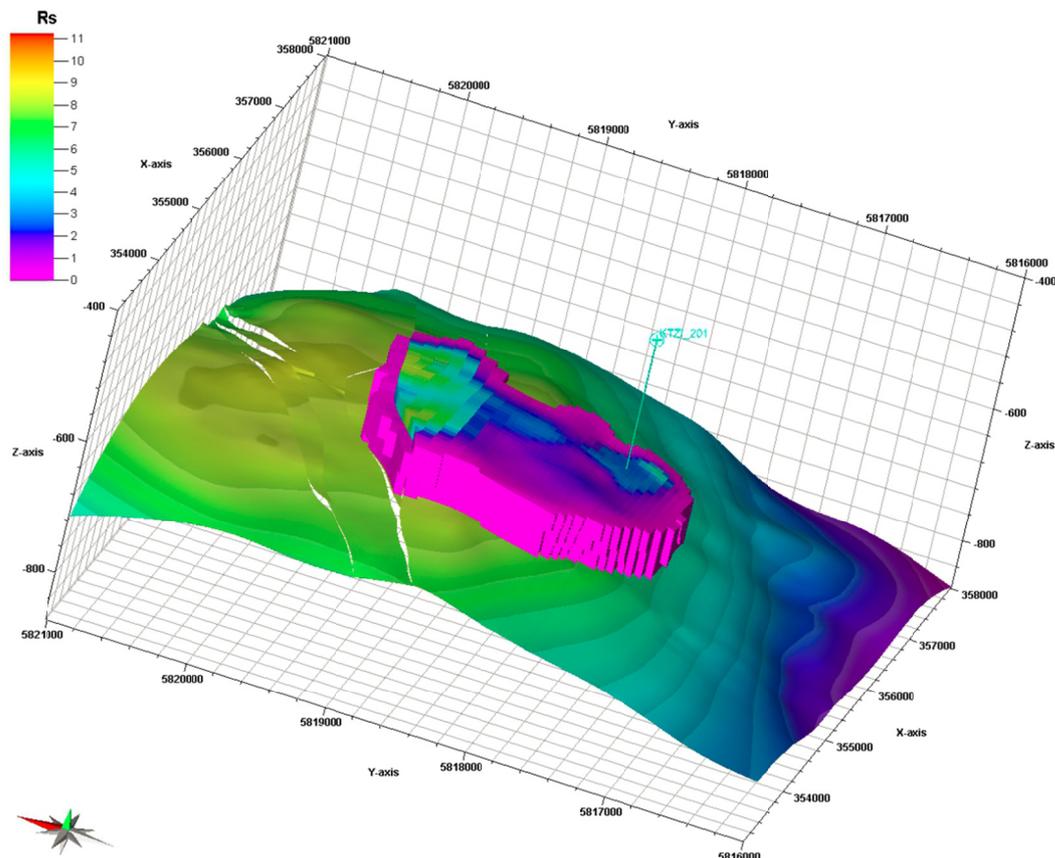


Abbildung 15: Ergebnis der Reservoirsimulation für die räumliche Verteilung von gelöstem CO₂ nach 16000 Jahren (R_s ist die Konzentration von gelöstem CO₂ in Sm^3/Sm^3 , wobei die Standardbedingungen $15,6^\circ\text{C}$ und 1 atm sind) (nach Klein et al., 2013)

2.5.5 Geochemische und mikrobiologische Reaktionen

Das CO₂ wirkt sich sowohl auf die geochemischen als auch auf die mikrobiologischen Prozesse im Reservoir aus. Diese können im Nahbereich der Injektionsbohrung schon vor Beginn des Speicherbetriebs einsetzen. Dazu gehört die in Ketzin, durch die biologische Umsetzung der Bohrspülung, verursachte Permeabilitätsreduktion und die damit verbundene Bildung von Eisensulfid. Nach Hydrolyse und Fermentation der organischen Bestandteile der Bohrspülung nutzten sulfat-reduzierende Bakterien das bei der Vergärung gebildete Acetat, den bei der

Stahlkorrosion gebildeten Wasserstoff und das Eisen zur Bildung von Eisensulfid. Die Injektivitätsminderung wurde durch ein Gashebeverfahren (N_2 -Lift) beseitigt (Zettlitzer et al., 2010). Um eine CO_2 -induzierte Salzausfällung durch Trocknungseffekte zu vermeiden, wurde als Präventionsmaßnahme zudem eine 6%ige KCl-Lösung vor Beginn der Speicherung injiziert (Würdemann et al., 2010).

Die Analysen zur Charakterisierung der Zusammensetzung und Aktivität der mikrobiellen Biozönose zeigen, dass unter den geochemisch reduzierenden Bedingungen, fermentative und sulfatreduzierende Bakterien den Stoffwechsel im Reservoir dominieren. Die Mikroorganismen weisen eine hohe Anpassungsfähigkeit an Veränderungen der Umweltbedingungen auf. Nach einem vorübergehenden Rückgang, durch das Gashebeverfahren und dem Beginn der CO_2 -Injektion, ist die Anzahl der Organismen, nach 5 Monaten CO_2 -Exposition, wieder leicht angestiegen. Zudem wurde eine deutliche Erhöhung des Anteils stoffwechselaktiver Bakterien nachgewiesen. Die Anpassungsfähigkeit der Mikroorganismen an das CO_2 wurde auch durch Laborexperimente unter in situ Bedingungen bestätigt. (Morozova et al., 2010; Wandrey et al., 2011)

Um die kurz- bis mittelfristigen Auswirkungen von CO_2 im Reservoir zu untersuchen, wurden regelmäßig Fluidproben entnommen und Laborexperimente an den Sandsteinproben durchgeführt. Die ersten Fluidproben nach Ankunft des CO_2 an den Beobachtungsbohrungen zeigen einen Abfall des pH-Wertes auf 5,5 und einen Anstieg der Eisenkonzentrationen von 6 mg/l auf etwa 200 mg/l, was vermutlich aus Korrosionsprozessen an der Verrohrung stammt (Morozova et al., 2010).

In den Laborexperimenten wurden Sandsteinproben bei 5,5 MPa und $40^\circ C$ über einen Zeitraum von 40 Monaten einer synthetischen Sole und CO_2 ausgesetzt. Dabei zeigten sich zum einen ein deutlicher Anstieg der Ionenkonzentrationen in den ersten 15 bis 21 Monaten, zum anderen Hinweise für die Lösung von Plagioklas, Anhydrit, Kalifeldspat, Analcim, Hämatit, Chlorit und Biotit, mit insgesamt jedoch sehr geringen mineralogischen Veränderungen (Fischer et al., 2013).

Weiterhin wurde bei NMR-Messungen ein leichter Anstieg der Porosität in den mit CO₂ behandelten Sandsteinproben festgestellt (Zemke et al., 2010). Da bei den Versuchen die Zusammensetzung der synthetischen Sole von der des Formationsfluides abweicht, sind die beobachteten Gesteins-Fluid-Wechselwirkungen allerdings nicht nur CO₂-induziert, sondern beinhalten Gleichgewichtsreaktionen mit dem Gestein und dem residualen Formationsfluid in der Probe (Wandrey et al., 2011).

Die Untersuchung der Langzeitmineralisierung von CO₂ mit Hilfe numerischer Modelle ist Gegenstand dieser Arbeit, sodass an dieser Stelle auf eine Zusammenfassung der Ergebnisse verzichtet wird.

3. CHARAKTERISIERUNG DES GEOCHEMISCHEN MODELLS

3.1 Definition des geochemischen Systems

Der erste Schritt bei der Entwicklung des geochemischen Modells ist die Definition des Systems in Hinblick auf die zu untersuchenden Prozesse. Bei der Mineralisierung von CO_2 in Form von Carbonaten stehen Lösungs- und Fällungsreaktionen im Vordergrund. Diese werden auf einer Zeitskala von 10000 Jahren, unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik untersucht. Andere geochemische Prozesse unter Beteiligung des Wassers, die unter Umständen eine Rolle spielen könnten, darunter Sorption und Ionenaustausch, Oxidation und Reduktion sowie biologische Vorgänge werden nicht einbezogen.

Betrachtet wird ein geschlossenes System, bestehend aus Mineralen, Wasser mit darin gelösten Feststoffen und einer CO_2 -Gasphase, die sich ebenfalls im Wasser löst (Abb. 16). Die Verlagerung der einzelnen Stoffe im System erfolgt einerseits durch die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Gasphase, andererseits durch die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Festphase. Ausschlaggebend sind dabei unter anderem die Druck- und Temperaturbedingungen, die Eigenschaften und Mengenverhältnisse der beteiligten Stoffe sowie die reaktive Mineraloberfläche, die für die Reaktion zur Verfügung steht. Neben den Primärmineralen, die von Anfang an im System sind, werden Sekundärminerale (darunter Carbonate) vorgegeben, die in Folge der Reaktionen möglicherweise gebildet werden können. Für die Quantifizierung der Systemkomponenten im geochemischen Modell wird ein Referenzvolumen definiert, das den Berechnungen zugrunde liegt. Anders als in einem reaktiven Transportmodell, in dem das repräsentative Elementarvolumen als charakteristisches Volumen gilt, über das Transportprozesse basierend auf der Kontinuums-Theorie gemittelt werden (Bear, 1972), besitzt das Referenzvolumen im geochemischen Modell weder eine statistische noch eine prozessbezogene Relevanz.

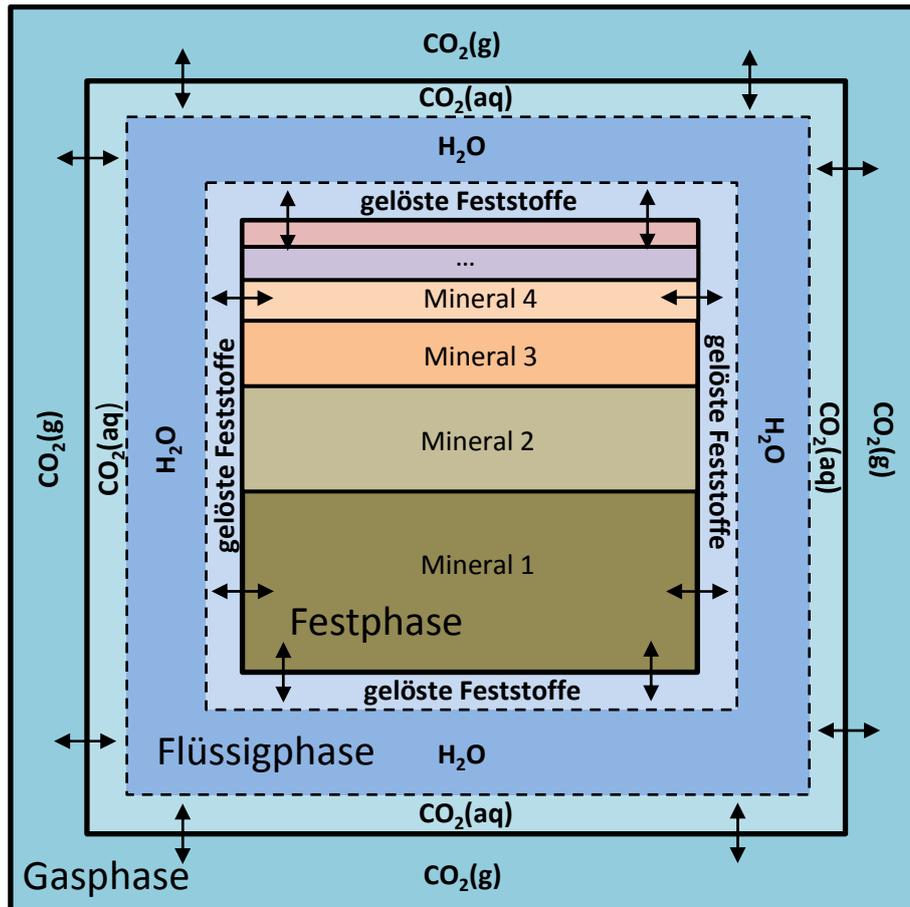


Abbildung 16: Schematische Darstellung des geochemischen Modells als geschlossenes System, bestehend aus Mineralen, Wasser mit darin gelösten Feststoffen, und der CO₂-Gasphase, die sich ebenfalls im Wasser löst

3.2 Klassifizierung der Eingangsgrößen

3.2.1 Ursache-Wirkungs-Diagramm

Eine effektive, komplexitätsreduzierende Maßnahme ist die graphische Darstellung der Eingangsgrößen des Modells in einem Ursache-Wirkungs-Diagramm (Abb. 17). Aus diesem lässt sich der Zusammenhang zwischen Eingangsgrößen und dem Ergebnis ableiten. Dafür werden die fünf Haupteingangsgrößen des geochemischen Modells in Nebeneingangsgrößen unterteilt, sodass eine zusammenfassende Ordnung entsteht. Das Diagramm kann als Leitfaden für den Modellierungsprozess und zur Kontrolle der Vollständigkeit verwendet werden.

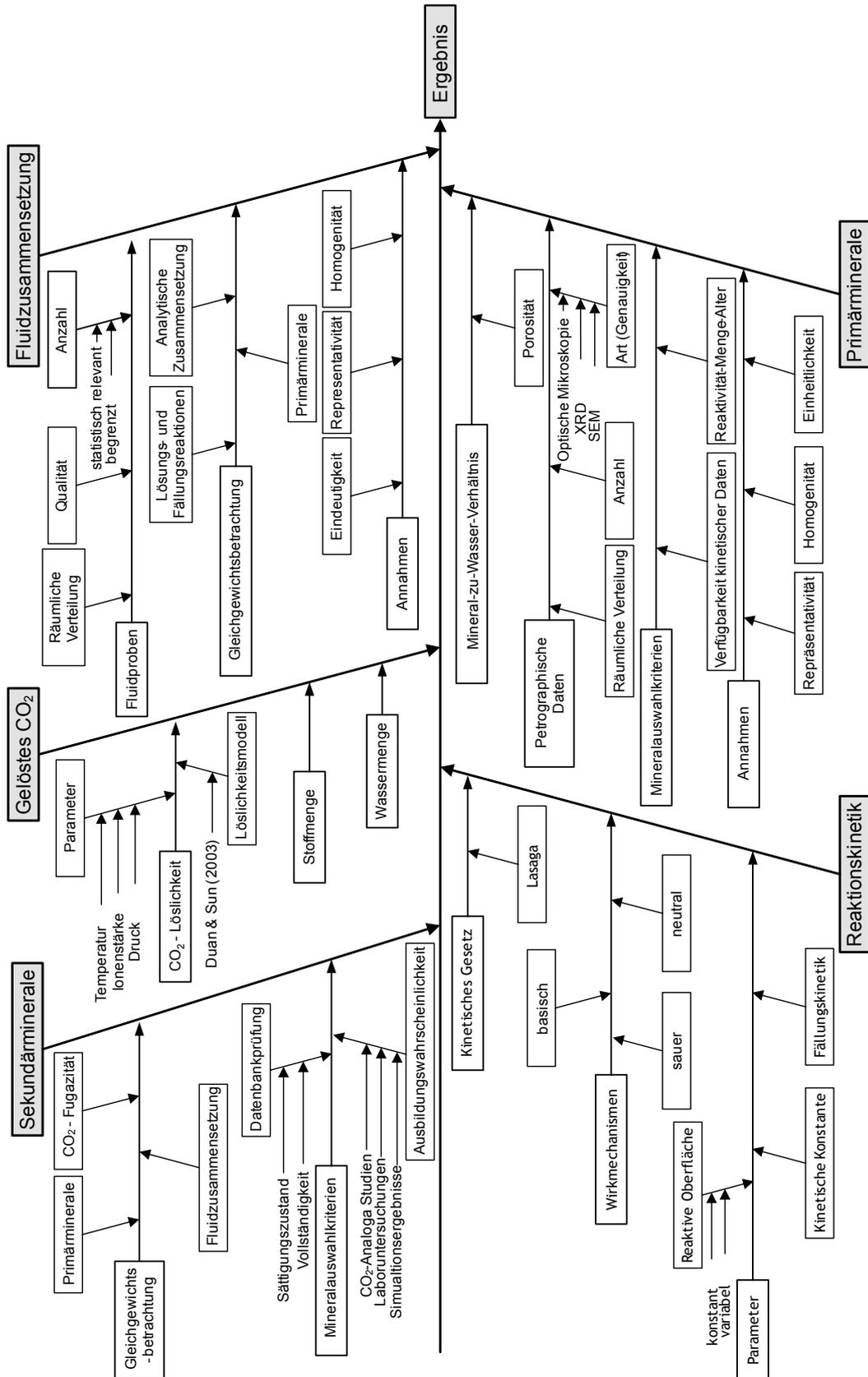


Abbildung 17: Klassifizierung der Eingangsgrößen des geochemischen Modells im Ursache-Wirkungs-Diagramm

3.2.2 Primärminerale

Die Gesteinszusammensetzung wird mit Hilfe von Annahmen und Auswahlkriterien, in Form einzelner Mineralphasen in das Modell übertragen. Die Art und Menge der petrographischen Daten, sowie die Heterogenität und Streuung der Ergebnisse, bestimmen das Gewicht der Annahmen. Wenige, ungenaue Daten mit starker Streuung verleihen Annahmen über Einheitlichkeit, Homogenität und Repräsentativität mehr Gewicht als viele genaue Daten, die auf einen relativ homogenen Untergrund hinweisen. Da nicht alle Minerale, die in Gesteinsproben nachgewiesen werden, im Modell aufgenommen werden können, muss die Relevanz der Minerale einzeln geprüft werden. Dabei spielen unter anderem die Menge und Verteilung, die Reaktivität, die Entstehungsgeschichte, der Gleichgewichtszustand mit dem Formationsfluid sowie die Verfügbarkeit von kinetischen Daten eine Rolle.

Um die Menge jedes Minerals in das Modell einzugeben, muss das Verhältnis der Minerale untereinander und das Matrix-zu-Wasser Verhältnis im Referenzvolumen bestimmt werden (Klein et al., 2013). Die Anfangsmole n_i eines Minerals lassen sich dann wie folgt berechnen:

$$n_i = V_{rock} \cdot (1 - \varphi) \cdot \frac{1}{\sum(w_i \cdot \frac{V_{mi}}{M_i})} \cdot \frac{w_i}{M_i} \quad (1)$$

Dabei ist V_{rock} das Referenzvolumen, φ die Porosität, w_i die Menge eines Minerals i in Gewichtsprozent sowie V_{mi} und M_i jeweils das Molvolumen und Molgewicht eines Minerals i . Die Masse Wasser m_w im Referenzvolumen berechnet sich dann aus Gleichung (2). Häufig wird mit 1 kg Wasser gerechnet (Bethke, 2007).

$$m_w = V_{rock} \cdot \varphi \cdot S_w \cdot (\rho_{Fluid} - TDS) \quad (2)$$

dabei ist S_w die Wassersättigung, ρ_{Fluid} die Dichte des Fluids und TDS der Gesamtlösungsinhalt. Bei konstanter Gesteins- und Fluidzusammensetzung berechnet sich das Mineral (in Mol)-zu-Wasser-Verhältnis C , für verschiedene Porositäten und Wassersättigungen, dann wie folgt:

$$C = \frac{n_i}{m_w} = \frac{1 - \varphi}{S_w \cdot \varphi} \quad (3)$$

Es ist üblich in den Simulationen mit 1 kg Wasser zu rechnen (Bethke, 2008). Häufig finden sich dazu jedoch keine Angaben in der Literatur, wie auch nicht zum Mineral-zu-Wasser-Verhältnis, das den Simulationen zugrunde liegt.

3.2.3 Fluidzusammensetzung

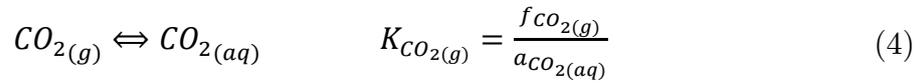
Für die Definition der Anfangszusammensetzung des Fluides, das im Modell in Kontakt mit den Primärmineralen gebracht wird, gilt es zunächst, die Fluidzusammensetzung im Reservoir vor Beginn der CO₂-Speicherung möglichst genau zu bestimmen. Dafür wird eine vollständige Analyse der gewonnenen Grundwasserproben benötigt, die alle relevanten Ionenkonzentrationen für die Untersuchung der Gesteins-Fluid-Wechselwirkungen enthält. Dazu gehören auch die Aluminium-, Silizium- und Eisenkonzentrationen, die nicht immer standardmäßig analysiert werden (siehe 2.4.1). Diese spielen in siliziklastischen Formationen, in denen Aluminosilikate, wie Tonminerale, Schichtsilikate, Chlorite und Feldspäte, als Kationendonator für die Ausfällung von Carbonaten fungieren, eine wichtige Rolle. In den meisten Fällen liegt keine statistisch relevante Anzahl an Proben vor, um eine repräsentative Zusammensetzung mit Hilfe von statistischen Methoden zu bestimmen.

Ausgehend von einer hinreichend langen Kontaktzeit zwischen Gestein und Formationsfluid wird die analytische Fluidzusammensetzung im zweiten Schritt, in Gleichgewicht mit den Primärmineralen gebracht. Das erlaubt, einen eindeutigen Ausgangszustand zu definieren und ausschließlich CO₂-induzierte geochemische Reaktionen im System abzubilden. Dabei kann die resultierende Fluidzusammensetzung von der analytischen Zusammensetzung abweichen, wodurch sich die Gleichgewichtsannahme als problematisch erweist. Das Formationsfluid kann in Bezug auf Minerale, die nicht an Ort und Stelle entstanden sind und unter den veränderten Bedingungen instabil sind, stark untersättigt sein (Appelo & Postma, 2009). Weiterhin kann das Gleichgewicht durch die Mischung von Grundwässern gestört werden (Mazor, 1992). Abweichungen können auch bei

der Aufstellung des Modells, durch die Wahl der Primärminerale oder der Berechnung des Sättigungszustandes entstehen.

3.2.4 CO_2 -Fugazität

Die Untersuchung der Gesteins-Fluid-Wechselwirkungen erfordert die genaue Berechnung der Löslichkeit von CO_2 unter den Reservoirbedingungen. Diese wird von Druck und Temperatur sowie der Salinität des Formationfluides bestimmt. Die Lösung von CO_2 ist eine schnelle Reaktion, bei der thermodynamisches Gleichgewicht angenommen werden kann (Gl. 4) (Marini, 2007).



Dabei ist $CO_{2(g)}$ das CO_2 in der Gasphase und $CO_{2(aq)}$ das CO_2 in der wässrigen Phase, $K_{CO_{2(g)}}$ ist die wahre Gleichgewichtskonstante, $f_{CO_{2(g)}}$ die Fugazität der Gaskomponente und $a_{CO_{2(aq)}}$ die Aktivität der Komponente in der wässrigen Phase. Nach der Definition für Fugazität und Aktivität eines Stoffes ist:

$$f_{CO_{2(g)}} = \phi_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_{2(g)}} \cdot P_{tot} \quad (5)$$

$$a_{CO_{2(aq)}} = \gamma_{CO_{2(aq)}} \cdot H \quad (6)$$

Dabei ist ϕ_{CO_2} der Fugazitätskoeffizient, $\gamma_{CO_{2(g)}}$ und $\gamma_{CO_{2(aq)}}$ der Stoffmengenanteil (jeweils in der Gasphase und wässrigen Phase), P_{tot} der Gesamtdruck und H die Henry-Konstante. Substituiert man Gl. 5 und 6 in Gl. 4, erhält man für die Löslichkeit von CO_2 in der wässrigen Phase:

$$\gamma_{CO_{2(aq)}} = \frac{\phi_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_{2(g)}} \cdot P_{tot}}{K_{CO_{2(g)}} \cdot H} \quad (7)$$

Da bei Reservoirbedingungen nicht von einem idealen Gas und einer idealen Lösung ausgegangen werden kann, richten sich die unterschiedlichen Lösungsansätze für Gl. 7 vor allem nach dem Druck-, Temperatur- und Salinitätsbereich. Löslichkeitsmodelle für CO_2 , die für Reservoirbedingungen anwendbar sind, wurden von Spycher & Pruess (2005), Spycher et al. (2003) und von Duan & Sun (2003) entwickelt. Die Gleichgewichtskonstante ist druck- und temperaturabhängig. Der Fugazitätskoeffizient beschreibt die druckabhängige Abweichung des Verhaltens

des realen vom idealen Gas und berechnet sich aus der Zustandsgleichung. PHREEQC nutzt keinen Fugazitätskoeffizienten, sondern nimmt an, dass die Fugazität eines Gases gleich dessen Partialdruck ist, was zu einer Überschätzung der Löslichkeit bei hohen Drücken führt (Gundogan et al., 2011).

Neben der Lösung von überkritischem CO₂ im Formationsfluid, findet auch eine Lösung des Formationsfluides in der CO₂-Gasphase statt (Spycher et al., 2003). Für die Bewertung der Mineralisierung von CO₂ in Form von Carbonaten, werden jedoch ausschließlich wässrige Reaktionen betrachtet. Wie viel CO₂ zu einem bestimmten Zeitpunkt an einem bestimmten Ort des Reservoirs tatsächlich gelöst wird, hängt neben der Löslichkeit auch vom Migrationsverhalten ab. Demnach kann das Formationsfluid weiträumig an gelöstem CO₂ untersättigt sein.

3.2.5 Reaktionskinetik

Mineralreaktionen können in Hinblick auf die im Modell untersuchte Zeitskala in drei Gruppen eingeteilt werden. Zu der ersten Gruppe gehören Reaktionen, die aufgrund der langsamen Reaktionsrate vernachlässigt werden können. Die zweite Gruppe bilden Reaktionen, die so schnell sind, dass Gleichgewicht angenommen werden kann. Die dritte Gruppe sind Reaktionen, für die eine kinetische Beschreibung nötig ist. (Bethke, 2008)

Die Reaktionsrate eines Minerals hängt von der verfügbaren Menge, der Geschwindigkeit der Reaktion und von der Entfernung zum Gleichgewicht ab (Gundogan et al., 2011). Die Geschwindigkeit von Auflösung und Ausfällung wird vom langsamsten Prozess begrenzt. Dabei kann der limitierende Faktor durch den Stofftransport oder durch eine, im Vergleich zum Transport, langsame Oberflächenreaktion gegeben sein (Appelo & Postma, 2009). Ist der Stofftransport der limitierende Faktor, bildet sich ein Konzentrationsgefälle von der Mineraloberfläche hin zur durchschnittlichen Gesamtlösung aus. Dominiert die Oberflächenreaktion, werden aus der Kristallstruktur freigesetzte Ionen schnell davongetragen, ohne dass ein Konzentrationsgefälle entsteht. Bei löslichen Mineralen, wie Salz, findet eine transportdominierte Lösung statt, während die Lösung

unlöslicher Silikate und Feldspäte durch Oberflächenreaktionen gesteuert werden (Appelo & Postma, 2009).

In der geochemischen Modellierung wird in der Regel ein allgemeines kinetisches Gesetz genutzt, das auf Lasaga (1981) und Aagaard & Helgeson (1982) zurückzuführen ist. Darin werden, um die unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zu beschreiben, neben den physikochemischen Parametern wie Temperatur und pH-Wert auch mineralspezifische kinetische Konstanten benötigt. Gleichung 8 gibt das Gesetz in vereinfachter Form wieder.

$$r_n = \pm k_n A_n \left| 1 - \left(\frac{Q_n}{K_n} \right)^\theta \right|^\eta \quad (8)$$

Hierbei ist r_n die Lösungs- bzw. Fällungsrate in mol/s, k_n die kinetische Konstante in mol/m²s, A_n die spezifische reaktive Oberfläche in m², Q_n der Ionenaktivitätsprodukt, K_n die Gleichgewichtskonstante und ϑ und η Anpassungsparameter. Die kinetische Konstante k setzt sich aus drei pH-abhängigen Termen zusammen, die jeweils den neutralen (nu), sauren (H) und basischen Mechanismus (OH) darstellen (Gl. 9).

$$k = k_{25}^{nu} \exp \left[\frac{-E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{25}^H \exp \left[\frac{-E_a^H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_H^{n_H} + k_{25}^{OH} \exp \left[\frac{-E_a^{OH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{OH}^{n_{OH}} \quad (9)$$

Darin ist R die Gaskonstante (8.314 Jmol⁻¹K⁻¹), T die absolute Temperatur in K, a die Aktivität der Spezies, k_{25} die kinetische Konstante bei 25°C, E_a die scheinbare Aktivierungsenergie und n die Reaktionsordnung. Auch wenn Konstanten als allgemeingültig zu betrachten sind, können diese bei stark veränderten Bedingungen unscharf werden. Die kinetische Konstante wird experimentell im Labor ermittelt und spiegelt damit die dominanten Reaktionsmechanismen unter Versuchsbedingungen wider (Bethke, 2008). Finden sich für ein Mineral keine kinetischen Konstanten in der Literatur, werden häufig stellvertretend die Daten eines verwandten Minerals genutzt (z.B. in Xu et al., 2010).

Die größte Unsicherheit bei der Beschreibung der Reaktionskinetik geht von der spezifischen reaktiven Oberfläche aus, die den an der Reaktion beteiligten Mine-

ralanteil bestimmt. Diese ist für jedes Mineral und je nach Gesteinsbeschaffenheit unterschiedlich und ohne BET-Messungen nur schwer abzuschätzen. Eine Möglichkeit ist, die spezifische reaktive Oberfläche aus der geometrischen Mineraloberfläche (Gl. 10) abzuleiten (Klein et al., 2013; Cantucci et al., 2009; Gaus et al., 2005).

$$A_G = \frac{6}{\rho_M \cdot d} \quad (10)$$

Dabei ist A_G die geometrische Oberfläche in m^2/g , ρ_M die Dichte des Minerals und d der durchschnittliche Korndurchmesser. Die Rauigkeit der Mineraloberfläche kann durch einen zusätzlichen Faktor von 10 wiedergegeben werden (Xu et al., 2010; Zerai et al., 2006; Zhang et al., 2009). Ausgehend davon, dass nicht die gesamte Oberfläche eines Minerals für die Reaktion zur Verfügung steht, wird die geometrische Oberfläche um bis zu drei Größenordnungen verkleinert (White & Peterson, 1990). Dabei ist die Bestimmung der reaktiven Oberfläche von ausfallenden Mineralen mit noch größeren Unsicherheiten verbunden (Gaus et al., 2005), die sich stark auf das Simulationsergebnis auswirken.

3.2.6 Sekundärminerale

Sekundärminerale sind Minerale, die vor der CO_2 -Injektion nicht im Reservoir vorkommen und erst infolge der (durch CO_2 angetriebenen) geochemischen Reaktionen ausfallen. Dabei können nur die Minerale ausfallen, die vor Beginn der Simulation ausgewählt werden. Dafür werden die Primärminerale mit dem Formationsfluid und der berechneten CO_2 -Fugazität in Gleichgewicht gebracht. Das Programm, in diesem Fall PHREEQC, berechnet dann den Sättigungsindex aller Minerale aus der Datenbank. Übersättigte Minerale (Sättigungsindex > 0), die mit Wahrscheinlichkeit unter Reservoirbedingungen gebildet werden können, sollten in das Modell aufgenommen werden. Dazu gehören auch Carbonate, die für die Mineralisierung von CO_2 verantwortlich sind.

3.2.7 Implizite Eingangsgrößen

Ein wichtiger Bestandteil der geochemischen Simulation ist die Berechnung der effektiven Konzentration der einzelnen Spezies in der wässrigen Phase, unter der

Annahme von lokalem thermodynamischem Gleichgewicht. Dazu wird die Aktivität der Spezies, über das Massenwirkungsgesetz, mit der Gleichgewichtskonstante der Reaktion in Verbindung gebracht. Das setzt die Wahl des richtigen Aktivitätsmodells in Hinblick auf die Gültigkeitsgrenzen voraus. Dafür stehen verschiedene Datenbanken in PHREEQC zur Verfügung, die eine breite Auswahl an Mineralphasen, Gasphasen und Spezies sowie die dazugehörigen thermodynamischen Konstanten enthalten. Standardmäßig werden die Gleichgewichtskonstanten für 25°C aufgeführt und bei höheren Reservoirtemperaturen intern extrapoliert. Dabei ist, unabhängig von Gültigkeitsbereichen, mit Abweichungen zwischen unterschiedlichen Datenbanken und Programmen zu rechnen (Gundogan et al., 2011, Dethlefsen et al., 2011). In PHREEQC kann die Datenbank über das Eingabeskript direkt modifiziert bzw. neue Daten hinzugefügt werden (Parkhurst & Appelo, 1999).

In Hinblick auf die Reservoirbedingungen bei der CO₂-Speicherung kann vor allem die hohe Salinität des Fluides zum Problem bei der Wahl eines Aktivitätsmodells werden. Ab einer Ionenstärke von etwa 0,7 (entspricht Meerwasser) beginnt die Löslichkeit der Minerale zu sinken, während der Aktivitätskoeffizient steigt (Appelo & Postma, 2009). Aktivitätsmodelle, wie die erweiterte Debye-Hückel Gleichung zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten, können bei Chlorid dominierten Lösungen, bis zu einer Ionenstärke von 2, eine gute Annäherung liefern (Appelo & Postma, 2009). Das Formationsfluid am Pilotstandort Ketzin hat eine Ionenstärke von über 3, sodass sich die Spezies untereinander stark beeinflussen und der Pitzerformalismus zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten genutzt werden sollte (Pitzer, 1991). Der Pitzerformalismus hat jedoch den wesentlichen Nachteil, dass vorhandene Datenbanken entweder keine Al und Si Spezies enthalten und die für die Mineralisierung von CO₂ entscheidenden Aluminosilikate fehlen oder diese nicht auf Konsistenz geprüft sind (Klein et al., 2013).

3.3 Identifikation der prognoseschwächenden Faktoren

Um die Plausibilität der Modellprognose zu beurteilen, müssen als erstes die allgemeinen Schwachstellen und Grenzen identifiziert werden, die trotz größter Sorgfalt im Modellierungsprozess auftreten. In dieser Arbeit wird dafür der Begriff *prognoseschwächende Faktoren* eingeführt. Prognoseschwächende Faktoren treten infolge komplexitätsreduzierender Maßnahmen auf, um das reale System in das Modell zu überführen. Dazu zählen Annahmen, Imponderabilien, Vereinfachungen und Limitationen.

Vereinfachung: ist die bewusste und gerichtete Reduktion einer seiner Definition nach bekannten Größe. Ziel von Vereinfachungen ist, die mathematische Komplexität des Modells oder die Anzahl von Möglichkeiten zu reduzieren und damit die Auswertung zu erleichtern. Beispiele dafür sind die Einführung von Druck und Temperatur als Konstante (Randbedingung), statt als Variable und die Abkürzung einer mathematischen Gleichung zur Berechnung einer Größe, mit einer daraus folgenden systematischen Unterschätzung/Überschätzung. Das liegt z.B. dann vor, wenn der Partialdruck, statt die Fugazität, zur Berechnung der Löslichkeit verwendet wird.

Annahme: erlaubt aus Punktdaten, die die räumliche Heterogenität des Untergrundes nur unvollständig widerspiegeln, einen eindeutigen Ausgangszustand abzuleiten. Dafür wird dem System eine Eigenschaft auferlegt, die nicht zwangsläufig zutrifft. Die Art, Menge und Qualität der Daten, zusammen mit der darauf basierenden Interpretation, bestimmt das Gewicht der Annahme. Ein Beispiel ist die Annahme von chemischem Gleichgewicht zwischen Primärmineralen und der initialen Fluidzusammensetzung. Weitere Annahmen, die als Randbedingungen ins Modell eingehen können, sind ein wassergesättigter Porenraum und die CO₂-Sättigung des Formationsfluides.

Limitation: ist durch die Gültigkeitsgrenzen von thermodynamischen Submodellen gegeben, die von den Randbedingungen Druck, Temperatur und Ionenstärke abhängen. Um die physikalischen und chemischen Prozesse unter Reser-

voirbedingungen in Form von mathematischen Gleichungen auszudrücken, werden Submodelle benötigt, die erlauben, die thermodynamischen Gesetze auf nicht ideale Lösungen anzuwenden. Bei der Auswahl einer Methode für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten sowie der Löslichkeit und des Fugazitätskoeffizienten von CO_2 kann es sein, dass kein Modell vollkommen auf die gegebenen Randbedingungen zugeschnitten ist.

Eine weitere Art von Limitation besteht in Hinblick auf die Konsistenz und Genauigkeit von kinetischen und thermodynamischen Konstanten. Die Abweichungen in den Gleichgewichtskonstanten eines Minerals, die sich zwischen verschiedenen Datenbanken finden, machen sich in den berechneten Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten bemerkbar (Gundogan et al., 2011). Nicht immer ist es dabei möglich, die Vorteile bzw. Prävalenz einer Datenbank gegenüber einer anderen festzustellen. Was die Auswahl der kinetischen Konstanten in der Literatur angeht, so muss häufig auf unterschiedliche Quellen zurückgegriffen werden, was zu Inkonsistenzen führen kann.

Imponderabilie: ist eine Eingangsgröße, die sich beim Stand der Forschung bzw. mit den verfügbaren Mitteln nicht genau bestimmen lässt. Diese weist ein eigenes Komplexitätsmuster auf, in dem physikalisch und mathematisch nicht fassbare Abhängigkeiten bestehen oder die zeitliche und/oder räumliche Auflösung im Modell nicht wiedergegeben werden kann. Imponderabilien können nur abgeschätzt werden und unterscheiden sich von Vereinfachungen dadurch, dass weder Grad noch Art der Schätzung (Über- oder Unterschätzung) angegeben werden kann. Die wichtigste Imponderabilie im geochemischen Modell ist die reaktive Oberfläche der beteiligten Minerale.

3.4 Umgang mit prognoseschwächenden Faktoren

Um die Reichweite von prognoseschwächenden Faktoren im Modellierungsprozess zu erfassen, müssen die Möglichkeiten, die aus einer vollständigen Interpretation der Daten hervorgehen, begründet und das Entscheidungsverhalten do-

kumentiert werden. Im Folgenden werden Methoden im Umgang mit prognoseschwächenden Faktoren beschrieben.

3.4.1 Szenarienanalyse

Bei einer Szenarienanalyse werden Eingangsgrößen des Modells variiert, sodass verschiedene Ausgangszustände definiert und die Simulationsergebnisse miteinander verglichen werden. Damit soll der Einfluss der räumlichen Heterogenität des Untergrundes erfasst und Annahmen getestet werden. Ausgangspunkt der Szenarienanalyse ist die Definition eines Basisszenarios, das möglichst auf der von den Daten ausgehenden Wahrscheinlichkeit beruht. Das kann bei begrenzter Datenlage mit starken Unsicherheiten verbunden sein. Die Abweichung der Simulationsergebnisse zum Basisszenario erlaubt, die Repräsentativität des Modells zu bewerten.

Das geochemische Modell ist im Vergleich zu gekoppelten Modellen gut für eine Szenarienanalyse geeignet. Während in einem nulldimensionalen geochemischen Modell die Ergebnisse relativ einfach auf ein konkretes Szenario zurückgeführt werden können, ergeben sich in einem reaktiven Transportmodell weitaus mehr mögliche Konfigurationen, was die Herausarbeitung relevanter Szenarien erschwert. Darüber hinaus ist die Umsetzung einer Szenarienanalyse bei reaktiven Transportmodellen, durch den Zeit- und Rechenaufwand beschränkt.

Damit die Szenarienanalyse aussagekräftig ist, müssen aufschlussreiche Szenarien in Hinblick auf die Problemstellung hergeleitet werden. Das setzt eine ausführliche Analyse der Daten voraus, aus der hervorgeht, welche Eingangsgrößen variiert werden sollen. Die Auswirkungen von Gesteins- und Fluidzusammensetzung auf die Mineralisierung von CO₂, stehen bei dieser Arbeit im Vordergrund. Die Entwicklung von Methoden für die Mineralauswahl und Konsistenzprüfung ist damit Ausgangspunkt für die Szenarienanalyse.

3.4.2 Sensitivitätsprüfung

Die Sensitivitätsanalyse ist ein zufallsbasiertes Verfahren, um zu ermitteln, wie stark die Unsicherheit einer Eingangsgröße den Modellausgang beeinflusst (Salt-

elli et al., 2005). Dabei kann weder die Richtigkeit der Eingangsgröße, noch des Zusammenhangs zwischen Ein und Ausgang festgemacht werden. Es gibt zahlreiche Methoden um eine Sensitivitätsanalyse durchzuführen, die sich unter anderem nach dem Rechen- und Zeitaufwand, der Anzahl von Eingangsgrößen und dem Komplexitätsgrad der Modellkodierung richten (Saltelli et al., 2008). Bei umfangreichen Sensitivitätsanalysen wird das Ergebnis von der gewählten Methode mitbestimmt und müsste streng genommen weiterer Prüfung unterliegen. Die einfachste Form der Sensitivitätsanalyse (hier als Sensitivitätsprüfung bezeichnet), bei der nur eine Eingangsgröße verändert wird, ist in diesem Sinne unkritisch und daher besonders geeignet, um den Einfluss von Imponderabilien auf das Ergebnis zu erfassen.

3.4.3 Vergleichen von Simulationssoftware und Datenbanken

Der Vergleich von Simulationssoftware und den darin enthaltenen Datenbanken und Submodellen ist ein Mittel, um Limitationen aufzudecken. Damit können die Eigenschaften der Programme optimiert werden und die Genauigkeit der numerischen Approximation von Submodellen sowie die Konsistenz von Datenbanken verbessert werden. Das wird basierend auf ein gemeinsames Modellszenario, unter Berücksichtigung der Gültigkeitsgrenzen, durchgeführt. In den meisten Fällen offenbaren sich dabei Unterschiede in den Gleichgewichtskonstanten und den berechneten Aktivitätskoeffizienten (Haase et al., 2013). Weiterhin können die Gleichungen für die Extrapolation der Gleichgewichtskonstante auf Reservoirtemperatur variieren. Das führt zu Abweichungen der berechneten CO_2 -Löslichkeit und des pH-Wertes und damit auch im Reaktionsverlauf (Gundogan et al., 2011).

Die Unterschiede in den Simulationsergebnissen können für die Bewertung der Prognosesicherheit herangezogen werden, erlauben jedoch keine Prävalenz eines Ergebnisses gegenüber den anderen festzumachen (Dethlefsen et al., 2011). Dafür wäre zusätzlich ein Vergleich mit experimentellen Werten nötig, was aufgrund der benötigten Zeitskala praktisch nicht umsetzbar ist. Der Vergleich von Submodellen kann auch zu einer Sensitivitätsanalyse ausgeweitet werden. Thomas et

al. (2012) haben am Beispiel eines CO₂-Speichers aus dolomitischen Kalkstein verschiedene thermodynamische Submodelle getestet. Mit dem Ergebnis, dass die Berechnungsmethode von Fugazitätskoeffizienten einen größeren Einfluss auf die Modellprognose hat als die von Aktivitätskoeffizienten und als die Wahl des Löslichkeitsmodells von CO₂.

4. BEWERTUNG DER STANDORTSPEZIFISCHEN REPRÄSENTATIVITÄT

4.1 Prüfung der Datenqualität

Die Daten aus dem Pilotstandort Ketzin müssen den Anforderungen zur Aufstellung eines standortspezifischen, repräsentativen geochemischen Modells gerecht werden. Mangelnde Datenqualität führt zwangsläufig zu unzuverlässigen Modellprognosen. Konkrete Anforderungen sollten daher vor der Datenerhebung formuliert werden. Es gibt verschiedene Ansätze für die Definition der Qualitätsmerkmale von Daten (Batini & Scannapieco, 2006). In Bezug auf die Modellierung sollten zwei Kriterien erfüllt werden. Zum einen müssen die Messwerte richtig sein, zum anderen sollte der Informationsbedarf gedeckt werden. Bei der Gleichgewichtsbetrachtung von Gesteins- und Fluidzusammensetzung können Inkongruenzen auftreten, die sich nicht eindeutig auf eine Ursache zurückführen lassen. Eine gute Datenqualität trägt maßgeblich dazu bei, diese zu beseitigen. Folgende Anforderungen werden daher an die Daten gestellt.

Korrektheit: *Die Daten müssen mit der Realität übereinstimmen.* Das setzt eine richtige Messung und Auswertung voraus. Bevor die Daten ins geochemische Modell einfließen, sollten Plausibilitätsprüfungen vorgenommen werden. Das trifft vor allem auf Daten ohne sorgfältig dokumentierten Messvorgang zu. Die Ionenbilanzfehler der 5 Fluidproben vom Pilotstandort Ketzin liegen unter 3%, was auch mit der hohen NaCl-Konzentration zusammenhängt, durch die sich andere Ionenkonzentrationen weniger stark auf die Ionenbilanz auswirken. Die Korrektheit der Daten lässt sich in der Regel nicht über einen direkten Weg verifizieren, sodass zusätzliche Kriterien für die Bewertung der Qualität heranzuziehen sind.

Konsistenz: *Ein Datensatz darf in sich und zu anderen Datensätzen keine Widersprüche aufweisen.* Für den Pilotstandort Ketzin wurden mit Hilfe unterschiedlicher Messmethoden petrographische, mineralogische, mineral-chemische Analysen sowie geochemische Analysen der Gesamtgesteinszusammensetzung

durchgeführt (Förster et al., 2010). Die Daten sind konsistent, wenn sie sich ergänzen und keine Widersprüche in Hinblick auf die Gesteinszusammensetzung aufweisen.

Vollständigkeit: *Ein Datensatz muss alle notwendigen Attribute enthalten. Diese sollten darüber hinaus **einheitlich** strukturiert sein.* Die Analysen der Fluidproben aus Ketzin sind unvollständig. Weder die Aluminium-, noch die Siliziumkonzentration, die in Hinblick auf die Gesteinszusammensetzung und bei der Bildung von Carbonaten eine wichtige Rolle spielen, wurden bestimmt. Darüber hinaus wurde die Hydrogencarbonatkonzentration nur in 3 von 5 Proben bestimmt, die Eisenkonzentration nur in einer von 5 Proben und die Bromkonzentration nur in 2 von 5 Proben. Die Lithium-, Barium- und Ammoniumkonzentration sowie das Redoxpotential wurden nur in einer Probe gemessen.

Zuverlässigkeit: *Die Entstehung der Daten muss nachvollziehbar sein.* Die Probennahmebedingungen und die Mess- und Auswertmethode sollten sorgfältig dokumentiert werden und der Umgang mit den Daten nachvollziehbar sein. Von den 4 Fluidproben, die im Zeitraum von 2007/2008 am Pilotstandort Ketzin gewonnen und analysiert wurden, scheint nur eine veröffentlicht und für die Reservoircharakterisierung herangezogen worden zu sein. Die Analyseergebnisse wurden nicht sorgfältig und systematisch zusammengetragen.

Relevanz/Interpretierbarkeit: *Der Informationsgehalt von Datensätzen muss den jeweiligen Informationsbedarf erfüllen.* Für die numerische Modellierung sollte die Art und Genauigkeit der Datenerhebung, darunter die Anzahl und Verteilung der Messungen, in Abstimmung mit dem Modellierer erfolgen. Die Fluidprobenanzahl sollte für die Reservoircharakterisierung möglichst der Gesteinsprobenanzahl entsprechen. Häufig wird jedoch der Schwerpunkt auf das Reservoirgestein gelegt, sodass die Untersuchung des Formationsfluides zu kurz kommt.

4.2 Anforderungen an das Modell

Aus der standortspezifischen Bewertung der Mineralisierung von CO_2 sollen allgemeingültige Aussagen zur Sicherheit der CO_2 -Speicherung abgeleitet werden. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist, dass unterschiedliche Standorte mit ihren individuellen Merkmalen gemeinsame Rückschlüsse erlauben. Damit das Modell repräsentativ für den untersuchten Standort ist, muss es in der Lage sein, die prozessrelevanten Eigenschaften des Systems wiederzugeben. Dabei gilt es, folgende drei Anforderungen an das Modell zu erfüllen (Abb. 18).

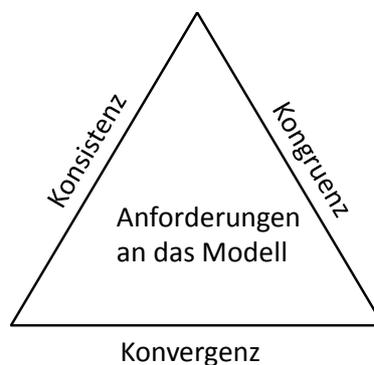


Abbildung 18: Allgemeine Anforderungen an das Modell für die standortspezifische Bewertung der Mineralisierung von CO_2

Konsistenz: Das Modell ist dann konsistent, wenn es die prozessrelevanten Eigenschaften des Systems wiedergibt. Grundlage dafür ist die Qualität, Auswertung und Interpretation von standortspezifischen Daten, nach einheitlichen Maßstäben. In dieser Arbeit werden standortübergreifende Bewertungsmethoden entwickelt, um die Eigenschaften von bestehenden und potenziellen CO_2 -Speichern, in salinaren Sandsteinformationen, zu bewerten und Anhaltspunkte für die Mineralauswahl abzuleiten.

Kongruenz: Die Fluidzusammensetzung und die Primärminerale müssen durch eine Gleichgewichtsbetrachtung in Einklang gebracht werden. Die Komponenten des chemischen Systems sollten sowohl im Fluid als auch in den Mineralen vorkommen, sodass jede Ionenkonzentration durch die Lösung/Fällung von mindestens einem Mineral direkt gesteuert werden kann. Dabei können Abweichungen von der analytischen Fluidzusammensetzung entstehen, die bestimmte Minerale bzw. Mineralkombinationen als Primärminerale disqualifizieren. Dadurch redu-

ziert sich die Anzahl der Szenarien, die für die weitere Rechnung in Frage kommen.

Konvergenz: Szenarien, die sich als konsistent und kongruent erweisen, können für die Bewertung der Langzeitmineralisierung von CO_2 herangezogen werden, sofern diese unter den Konvergenzkriterien mathematisch lösbar sind. Die Reaktionskinetik eines oder mehrerer Minerale kann zu einem komplexen Gleichungssystem mit hohem Rechenaufwand führen. Maßnahmen zur Vereinfachung des geochemischen Systems, wie die Reaktionskinetik zu vereinfachen, die Anzahl der Minerale im System zu verkleinern, Minerale in Gleichgewicht zu definieren (statt mit Kinetik) oder ausschließlich auflösen oder ausfallen zu lassen, bergen das Risiko eines Konsistenzverlusts.

Die Anforderungen an das Modell werden nacheinander im Modellierungsprozess abgearbeitet. Bei der Umsetzung hat der Modellierer einen Entscheidungsspielraum, der für die Bewertung der Zuverlässigkeit der Prognose eine Rolle spielt. Der Entscheidungsspielraum ist am Anfang des Modellierungsprozesses am größten und erfordert komplexitätsreduzierende Maßnahmen. Im Laufe des Modellierungsprozesses wird der Entscheidungsspielraum geringer, während die insgesamt vorgenommene Komplexitätsreduktion steigt (Abb. 19).

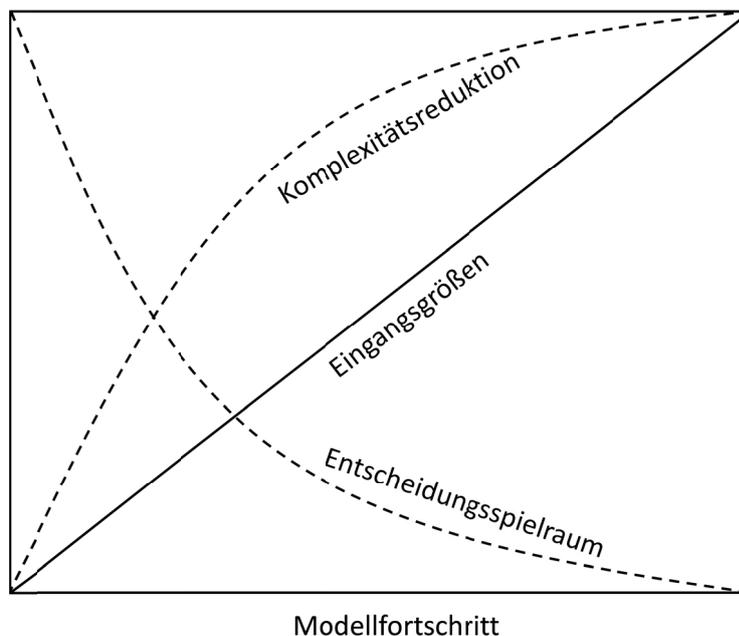


Abbildung 19: Entscheidungsspielraum des Modellierers im Modellierungsprozess und benötigte Komplexitätsreduktion

4.3 Standortübergreifende Bewertungsmethoden

4.3.1 Korrelation von Druck-Temperatur-Salinität

Zu den allgemeinen Voraussetzungen für die Nutzung einer Sandsteinformation als CO₂-Speicher gehören eine ausreichende Porosität und Permeabilität, keine aktive Tektonik in Form von Vulkanismus oder Erdbeben und das Vorhandensein von mindestens einer Deckschicht, die den Aufstieg des CO₂ zur Erdoberfläche verhindert (Gunter et al., 2004). Ein weiteres Kriterium für die Eignung eines salinaren Sandsteinreservoirs als CO₂-Speicher ist die Druck- und Temperaturbedingung im Reservoir, bei der das CO₂ einen überkritischen Zustand erreichen soll. In der Regel sind dafür Tiefen von über 800 m erforderlich. Mit der Tiefe steigt die Verweilzeit des Grundwassers und damit die Salinität des Formationsfluides. Darüber hinaus, nimmt mit steigendem Druck und steigender Temperatur, die Löslichkeit der meisten gesteinsbildenden Minerale zu. Die Löslichkeit von CO₂ hängt sowohl von Druck und Temperatur als auch von der Salinität ab. Über die Korrelation von Druck, Temperatur und Salinität können Sandsteinreservoirs charakterisiert und Unterscheidungsmerkmale identifiziert werden.

Abb. 20 fasst die Daten zu Druck, Temperatur und Salinität von potentiellen und operierenden CO₂-Speichern in Sandsteinformationen aus der Literatur zusammen. Die Sandsteinreservoirs, auf die sich die Daten beziehen, sind unter Angabe der Quellen in Tabelle 4 dargestellt. Während sich für den Druck und die Temperatur eine Tiefenkorrelation abzeichnet, lässt die Salinität keinen Trend erkennen. Das liegt daran, dass der Salinitätsgradient regional unterschiedlich ausgebildet und innerhalb eines Sedimentbeckens stratifiziert sein kann (siehe Abb. 8). Datenpunkte, die weit von der Trendlinie abweichen, deuten auf Druck- bzw. Temperaturanomalien hin. Im Vergleich liegt die Salinität des Formationsfluides vom Pilotstandort Ketzin deutlich höher als bei anderen Standorten, gleichzeitig herrschen niedrige Druck- und Temperaturverhältnisse.

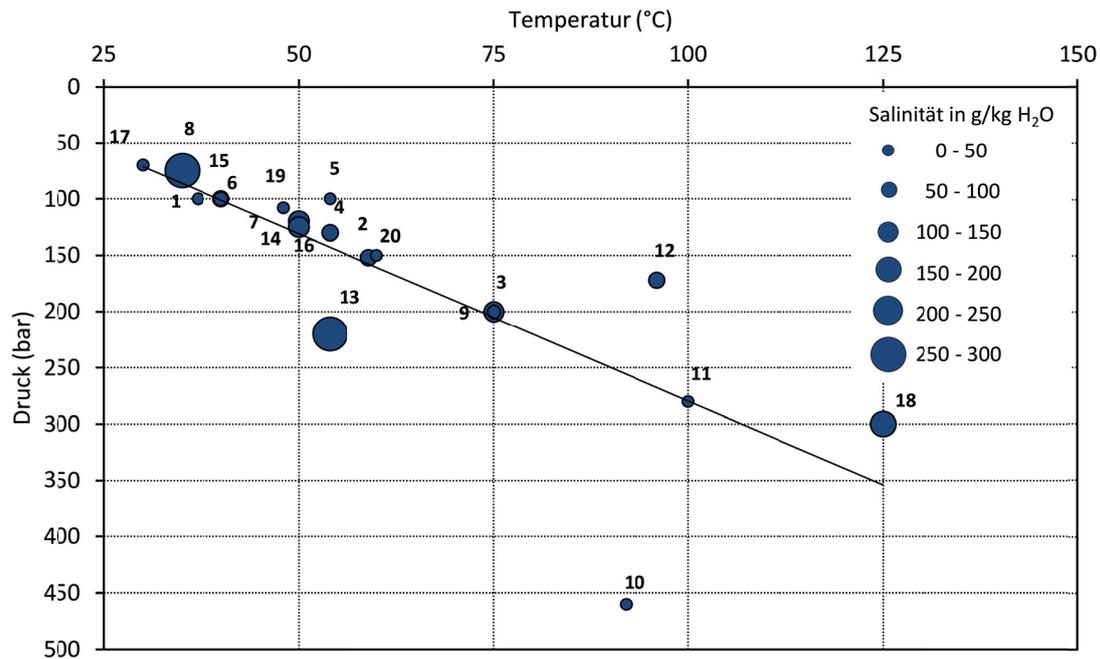


Abbildung 20: Druck-Temperatur-Salinität von potentiellen und operierenden CO₂-Speichern in Sandsteinformationen (Daten (1-20) beziehen sich auf Tabelle 4)

Tabelle 4: Potentielle und operierende CO₂-Speicher in Sandsteinformationen

Nummer	Sandsteinreservoir	Quelle
1	Sleipner, Utsira Formation, Norwegen	Audigane et al. (2007)
2	Pilotstandort Frio-I, Frio Formation, USA	Xu et al. (2010)
3	Mt. Simon Formation, USA	Liu et al. (2011)
4	Alberta Becken, Kanada	Gunter et al. (2000)
5	White Rim Formation, USA	White et al. (2005)
6	Sedimente der Golfküste, USA	Xu et al. (2005)
7	Songliao Becken, China	Zhang et al. (2009)
8	Pilotstandort Ketzin, Deutschland	Klein et al. (2013)
9	Paris Becken, Frankreich	Gherardi et al. (2012)
10	Rannoch Formation, Nordsee	
11	Oseberg Formation, Nordsee	Gundogan et al. (2011)
12	Forties Formation, Nordsee	
13	Rose Run Formation, USA	Zerai et al. (2006)
14	Oberschlesisches Kohlebecken, USSS Fm., Polen/Tschechien	
15	Oberschlesisches Kohlebecken, MS Fm., Polen/Tschechien	
16	Oberschlesisches Kohlebecken, PS Fm., Polen/Tschechien	Labus & Bujok (2011)
17	Oberschlesisches Kohlebecken, Debowiec Fm., Polen/Tschechien	
18	Cranfield Standort, Tuscaloosa Formation, USA	Lu et al. (2012)
19	Pilotstandort Nagaoka, Japan	Mito et al. (2008)
20	Guantao Formation, Bohai-Bucht Becken, China	Pang et al. (2012)

Die Charakterisierung eines Standortes über Druck, Temperatur und Salinität kann einerseits Hinweise für diagenetische Reaktionen und physikalische Prozesse geben, die sich auf die Gesteins- und Fluidzusammensetzung auswirken und für die Aufstellung des Modells relevant sind. Andererseits sind Abweichungen

des untersuchten Standortes von der Norm wichtig, um allgemeingültige Aussagen für die CO₂-Speicherung ableiten zu können. Beim Zusammenstellen der Daten unterschiedlicher Standorte wird zudem deutlich, dass diese zum Teil nicht auf standortspezifischen Messungen beruhen, sondern auf Annahmen und Schätzungen basieren (Bsp. Xu et al., 2005, Audigane et al., 2007). Das unterstreicht die Notwendigkeit, standortübergreifende Bewertungsmaßstäbe aufzustellen.

4.3.2 Gewichtung der Minerale nach ihren Eigenschaften

Im geochemischen Modell ist die Anzahl der Phasen und Komponenten begrenzt, sodass die Mineralogie des Reservoirs nicht in vollem Umfang wiedergegeben werden kann. Die Auswahl der Minerale sollte nach einheitlichen Kriterien erfolgen, die erlauben, ihre Relevanz im geochemischen System zu bewerten. In dieser Arbeit wird ein Punktesystem entwickelt, das auf der Gegenüberstellung und Gewichtung der Mineraleigenschaften basiert. Dafür werden als erstes die mineralogischen Daten aufbereitet. Mineralgruppen, wie Plagioklase und Fe-Oxide/Hydroxide, müssen durch eindeutige Mineralphasen vertreten sein. Hinweise für die Wahl der Vertreter, leiten sich in der Regel aus der ausführlichen mineralogischen Beschreibung ab. Die Minerale, die für das geochemische Modell in Frage kommen, werden anschließend nach 6 Kriterien (A-F) bewertet. Priorität haben dann Minerale mit der höchsten Gesamtpunktzahl. Tabelle 5 stellt die Ergebnisse für den Pilotstandort Ketzin dar.

Die Verfügbarkeit von kinetischen und thermodynamischen Daten für die einzelnen Minerale und die Konsistenz mit der Fluidzusammensetzung entscheiden in letzter Instanz darüber, welche Minerale als Primärminerale ins Modell eingehen. Die Gewichtung dient als Referenz für die Mineralauswahl. Jede Mineralgruppe, der mehr als zwei Minerale zugeordnet sind, sollte im Modell mindestens durch ein Mineral vertreten sein. Minerale die 2 Punkte oder weniger in der Gesamtbewertung erhalten, können vernachlässigt oder als Sekundärmineral eingeführt werden. Im Folgenden werden die Bewertungskriterien erläutert.

Tabelle 5: Gewichtung der Minerale nach den Bewertungskriterien (A-F) als Referenz für die Mineralauswahl

Mineral	A	B	C	D	E	F	Gesamt
Quarz	0	3	1	0	-1	0	3
Hämatit	0	0	1	0	0	1	2
Pyrit	0	0	1	0	0	0	1
Kalifeldspat	1	1	1	0	0	0	3
Oligoklas	1	2	1	0	0	0	4
Albit	1	2	1	0	0	1	5
Analcim	1	1	1	0	0	0	3
Muskovit	1	1	1	1	0	0	4
Illit	1	1	1	1	0	0	4
Smektit	1	1	1	1	0	-1	3
Biotit	1	0	0	1	0	0	2
Chlorit	1	1	1	1	0	0	4
Anhydrit	0	1	0	0	0	1	2
Dolomit	0	0	0	0	1	1	2
Halit	0	0	0	0	0	0	0

 Oxide/Hydroxide	 Feldspäte/Feldspatvertreter	
 Tonminerale	 Sulfate/Karbonate	 Halogenide

Bewertungskriterien		-1	0	1	2	3
A	Direkter Beitrag zur Carbonatbildung	-	nein	ja	-	-
B	Durchschnittliche Menge (Gew.%)	-	< 2	2-10	10-30	30 >
C	Räumliche Verteilung	-	inhomogen	homogen	-	-
D	Reaktive Oberfläche	-	-	groß	-	-
E	Lösungsrate bei Reservoirtemperatur	niedrig	-	hoch	-	-
F	Diagenetisches Merkmal	negatives Indiz	-	positives Indiz	-	-

A: Beitrag zur Carbonatbildung

Alumosilikate, darunter Feldspäte und Tonminerale lösen sich aufgrund der pH-Wert Senkung und tragen langfristig zu Erhöhung der Kationenkonzentrationen Ca^{2+} , Fe^{2+} und Mg^{2+} bei, was die Bildung von Carbonaten ermöglicht (Gaus, 2010).

B und C: Durchschnittliche Menge und räumliche Verteilung

Je mehr von einem Mineral für eine Reaktion zur Verfügung steht, desto stärker kann es sich auf die Entwicklung des geochemischen Systems auswirken. Dabei spielt auch die räumliche Verteilung eine Rolle. Kommt ein Mineral nur lokal in größeren Mengen vor, ist die Aufnahme ins Modell nicht repräsentativ für das Reservoir.

D: Reaktive Oberfläche

Die reaktive Oberfläche kann experimentell durch BET-Messungen an Gesteinsproben bestimmt werden (Landrot et al., 2012). Liegen jedoch keine standortspezifischen Messungen vor, sind die Schätzungen mit starken Unsicherheiten verbunden (Zerai et al., 2006). In diesem Fall gilt die allgemeine Annahme, dass Tonminerale aufgrund der geringeren Korngröße eine größere reaktive Oberfläche aufweisen (Balashov et al., 2013).

E: Lösungsrate bei Reservoirtemperatur

Die pH-Wert-abhängige Lösungsrate eines Minerals bei Reservoirtemperatur berechnet sich über die Abwandlung von Gl. 9 (nach Palandri & Kharaka, 2004), mit Hilfe der kinetischen Parameter aus der Literatur. In der Regel steigt die Lösungsrate mit niedrigeren pH-Werten und höheren Temperaturen (Balashov et al., 2013). Je geringer die Lösungsrate eines Minerals, im Verhältnis zu den anderen Mineralen (bei Reservoirbedingungen), desto geringer sein Einfluss auf den Verlauf der Reaktionen. Während Carbonate sich schnell auflösen und den pH-Wert puffern, ist die Reaktivität von Quarz, der langfristig die Siliziumkonzentration kontrolliert, gering (Balashov et al., 2013).

F: Diagenetische Merkmale

Diagenetische Merkmale können Aufschluss über die Wechselwirkung der Minerale mit dem Formationsfluid im Laufe der Versenkungsgeschichte geben. Das erlaubt, Minerale innerhalb einer Mineralgruppe stärker zu differenzieren. Die diagenetische Albitisierung von Kalifeldspat und Plagioklas sowie die frühdiage-

netische Eisenoxidbeschichtung in Ketzin (Förster et al., 2010), lassen auf eine verstärkte Wechselwirkung von Albit und Hämatit mit dem Formationsfluid schließen. Smektit kommt dagegen nur in Verbindung mit Illit oder anderen Tonmineralen vor und wird daher abgestuft.

4.3.3 Erkenntnisse aus natürlichen CO₂-Analoga

Die Langzeitfolgen hoher CO₂-Konzentrationen im Formationsfluid, können an natürlichen CO₂-Analoga beobachtet werden. Dabei können die Lösungs- und Fällungsreaktionen, die über geologische Zeiträume stattgefunden haben, zum Teil rekonstruiert werden. Im Gegensatz dazu, können bei Laborexperimenten nur schnelle Reaktionen erfasst und Kurzzeitprozesse charakterisiert werden. Allgemeine Aussagen aus Beobachtungen natürlicher CO₂-Analoga für die CO₂-Speicherung abzuleiten, gestaltet sich dennoch schwer. Die Fluidzusammensetzung, die Anfangsmineralogie und die Temperatur während der Wechselwirkungen mit CO₂ lassen sich nicht genau bestimmen, sodass Interpretationen mit Mehrdeutigkeiten verbunden sind. Nichtsdestotrotz weisen natürliche CO₂-Analoga Gemeinsamkeiten auf, die als statistisch verwertbare Anzeichen in die Bewertung eingehen können. In jedem Fall liefern sie den Beweis für die Mineralisierung von CO₂ in Form von Carbonaten durch die Lösung von Alumosilikaten.

Die Bedeutung von Dawsonit (NaAlCO₃(OH)₂) für die Langzeitmineralisierung von CO₂ ist umstritten. Einerseits gelten Alumosilikate (Alkalifeldspat, Muskovit, Kaolinit) und Na-reiche Solen als Voraussetzung für die Bildung (Kaszuba et al., 2011). Andererseits gibt es Zweifel, dass Dawsonit langfristig CO₂ immobilisieren kann. Es gibt Hinweise, dass es mit dem Druckabfall nach Injektionsstop instabil werden könnte (Hellevang et al., 2005). Die Tatsache, dass numerische Simulationen mehrfach die Bildung von Dawsonit vorhersagen (Johnson et al., 2001; Xu et al., 2004; Knauss et al., 2005; Zerai et al., 2006; Xu et al., 2007), während Laborexperimente das nicht belegen können (Pearce et al., 1996; Kaszuba et al., 2003, 2005; Newell et al., 2008; Hangx & Spiers, 2009), fördert die Skepsis. Natürliche CO₂-Vorkommen in Sandsteinformationen, in denen

Dawsonit nachgewiesen wurde, sind relativ weit verbreitet, darunter das Bowen-Gunnedah-Sydney-Becken, die Lam Formation, die Fizzy Akkumulation, das Songliao Becken, die Cerro Barcino Formation, das Springerville-St Johns Feld und das Hailer Becken. Trémosa et al. (2014) haben die Mineralogie von dawsonitführenden und -nichtführenden CO₂-Analoga miteinander verglichen und dabei festgestellt, dass sich Dawsonit in unreifen Sandsteinen mit verhältnismäßig geringem Quarzanteil und höheren Alumosilikatgehalten gebildet hat.

Anhand der Analogastudien können die in Folge der Wechselwirkungen mit CO₂, an Lösungs- und Fällungsreaktionen beteiligten Minerale identifiziert und eine Häufigkeit bestimmt werden (Tabelle 6). Dafür werden die Eigenschaften von 17 CO₂-Analoga, die in Trémosa et al. (2014) zusammengefasst sind, herangezogen. Die Ergebnisse sind vor dem Hintergrund variabler Zusammensetzung der Sandsteine und des Formationsfluides sowie unterschiedlicher Druck- und Temperaturbedingungen zu betrachten. Am häufigsten wird die Lösung von Alkalifeldspäten und Plagioklasen (Albit und Oligoklas), gefolgt von Tonmineralen (Chlorit, Illit, Muskovit), beobachtet. Die häufigsten Reaktionsprodukte sind Kaolinit und Quarz sowie Carbonate, darunter Calcit, Dolomit, Siderit, Ankerit und Dawsonit. Fraglich bleibt, welcher Quarzanteil einer Wechselwirkung mit CO₂ zugeschrieben werden kann.

Die Auswertung der Ergebnisse von Langzeitsimulationen lassen ebenfalls bevorzugte Reaktionsteilnehmer erkennen. Tabelle 7 stellt die Minerale dar, die bei der Auswertung von 15 Simulationsergebnissen am häufigsten in Sandsteinformationen gelöst bzw. ausgefällt werden. Diese stimmen weitgehend mit den Beobachtungen an CO₂-Analoga überein. Unterschiede bestehen erstens darin, dass Simulationen relativ häufig die Bildung von Magnesit vorhersagen, während Magnesit in CO₂-Analoga nicht vorkommt und zweitens darin, dass Kaolinit in Simulationen sowohl ausfällt, als auch gelöst wird. Im Gegensatz dazu, fällt Kaolinit in CO₂-Analoga in erster Linie aus.

Tabelle 6: Minerale, die in Folge der Wechselwirkung mit CO_2 am häufigsten in CO_2 -Analoge (Sandsteinformationen) gelöst bzw. ausgefällt werden. In die Auswertung fließen 17 CO_2 -Analogastudien, die in Trémosa et al. (2014) zusammengefasst werden

	Auflösung	Ausfällung
häufig	Feldspat (allg.), darunter Alkalifeldspat, Plagioklas und Tonminerale, darunter Muskovit, Illit, Chlorit	Dawsonit, Kaolinit, Quarz, Dolomit
weniger häufig	Calcit, Dolomit	Calcit, Siderit, Ankerit

Tabelle 7: Minerale, die bei der Auswertung von 15 Simulationsergebnissen am häufigsten in Sandsteinformationen in Folge der Wechselwirkung mit CO_2 gelöst bzw. ausgefällt werden. Die Quellen können Tabelle 4 entnommen werden (mit Ausnahmen von Nr. 9, 18, 19 und 20) sowie zusätzlich Knauss et al. (2005) und Xu et al. (2003)

	Auflösung	Ausfällung
häufig	Alkalifeldspat, Chlorit, Albit, Kaolinit	Dawsonit, Siderit, Quarz (Chalcedon), Kaolinit, Ankerit, Illit
weniger häufig	Oligoklas, Illit, Calcit	Dolomit, Calcit, Magnesit

CO_2 -Analoge können auch Aufschluss über den Einfluss wenig verbreiteter Minerale auf die Mineralisierung von CO_2 geben. In Ketzin kommt Analcim als frühdiagenetisches Porenzement vor (Förster et al., 2010). Analcim gehört zur Gruppe der Zeolithe und wird meistens durch Reaktionen zwischen salinaren Lösungen und vulkanischem Glas in pyroklastischen Sedimenten gebildet (English, 2001). Weniger häufig entsteht es in feldspat- und tonreichen detritischen Sedimenten, unter Beteiligung salinärer Lösungen (English, 2001). Im CO_2 -Analoge Bravo Dome in der Cerro Barcino Formation in Argentinien, wurde Analcim, das in Verbindung mit Na-reichem Formationsfluid vorkommt, infolge der Wechselwirkungen mit CO_2 gelöst und Dawsonit aus den Reaktionsprodukten gebildet (Zalba et al., 2011).

4.3.4 Gleichgewichtsbetrachtung und Datenverfügbarkeit

Bei der Gleichgewichtsbetrachtung müssen die Minerale und das Fluid aufeinander abgestimmt werden, um einen eindeutigen Ausgangszustand zu erzeugen. Dabei sollten die Komponenten des chemischen Systems, sowohl im Fluid als auch in den Mineralen vorkommen, sodass jede Ionenkonzentration durch die Lösung bzw. Fällung von mindestens einem Mineral direkt gesteuert werden

kann. Eine Ausnahme stellt die Chloridkonzentration dar, da Chloridionen nicht unmittelbar an Gesteins-Fluid-Wechselwirkungen teilnehmen. Tabelle 8 stellt für den Pilotstandort Ketzin die Minerale, die für die Steuerung in Betracht kommen, dar. Die Hydrogencarbonatkonzentration ist aufgrund der Abwesenheit von Carbonaten sehr gering und spielt vor allem in Hinblick auf die Bildung von Sekundärmineralen eine Rolle. Die Aluminium- und die Siliziumkonzentration, die nicht bestimmt wurden, werden von Feldspäten und von Tonmineralen reguliert.

Ziel des eindeutigen Ausgangszustandes ist, durch die Simulation ausschließlich CO₂-induzierte geochemische Reaktionen im System abzubilden. Zugrunde liegt die Annahme einer hinreichend langen Kontaktzeit zwischen Gestein und Formationsfluid vor der CO₂-Perturbation. Diese Annahme muss jedoch aus verschiedenen Gründen (siehe 3.2.3) nicht zwingend zutreffen, was die Gleichgewichtsbetrachtung erschwert. Tabelle 9 stellt die resultierende Fluidzusammensetzung nach Gleichgewicht der durchschnittlichen analytischen Fluidzusammensetzung mit möglichen Primärmineralen dar. Geht Oligoklas statt Albit als Primärmineral ins Modell ein, werden die Eisen- und Kaliumkonzentration stark unterschätzt, während sich eine hohe Siliziumkonzentration ergibt. Ähnliche Abweichungen entstehen, wenn Anorthit als Vertreter für die Ca-reiche Komponente von Plagioklas ins Modell eingeht. Beide Minerale kommen daher nicht für die Szenarienanalyse in Frage. Die Kaliumkonzentration zeigt in den Analysen eine größere Schwankung, weshalb die Halbierung (durch das Gleichgewicht mit Kalifeldspat und Albit) als vertretbar gilt. Das Gleichgewicht mit Anhydrit, führt zur Verdoppelung der Calcium- und Sulfatkonzentration.

Tabelle 8: Minerale, die für die Steuerung der Ionenkonzentration bei der Gleichgewichtsbetrachtung in Frage kommen

	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Al ³⁺	Fe ^{2+/3+}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂
Quarz										x
Hämatit						x				
Pyrit						x		x		
Kalifeldspat		x			x					x
Oligoklas	x			x	x					x
Albit				x	x					x
Analcim				x	x					x
Muskovit		x			x					x
Illit		x								x
Smektit	x	x	x	x	x	x				x
Biotit		x	x	x	x	x				x
Chlorit			x		x	x				x
Anhydrit	x							x		
Dolomit	x		x						x	
Halit				x			x			

Tabelle 9: Resultierende Fluidzusammensetzung nach Gleichgewicht der durchschnittlichen, analytischen Fluidzusammensetzung mit möglichen Primärmineralen in PHREEQC

Primärminerale	GG1	GG2	GG3	GG4	GG5	GG6	GG7	Analytische Fluidzusammensetzung
Quarz (SiO ₂)			x					
Hämatit (Fe ₂ O ₃)	x	x	x	x	x	x	x	
Kalifeldspat (KAlSi ₃ O ₈)	x	x	x	x	x	x	x	
Oligoklas (CaNa ₄ Al ₆ Si ₁₄ O ₄₀)					x			
Albit (NaAlSi ₃ O ₈)	x	x	x	x		x	x	
Anorthit (CaAl ₂ (SiO ₄) ₂)						x		
Analcim (NaAlSi ₂ O ₆ *(H ₂ O))				x				
Muskovit (KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂)							x	
Illit (K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{1,8} Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂)	x	x	x	x	x	x		
Chlorit (Mg _{2,5} Fe ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈)	x	x	x	x	x	x	x	
Anhydrit (CaSO ₄)		x						
Konzentration nach GG mit Primärmineralen (mol/kg H ₂ O)								
Al ³⁺	1,78 · 10 ⁻⁸	1,82 · 10 ⁻⁸	1,29 · 10 ⁻⁸	4,54 · 10 ⁻⁸	1,49 · 10 ⁻⁶	2,55 · 10 ⁻³	3,01 · 10 ⁻⁹	-
HCO ₃ ⁻	9,65 · 10 ⁻⁴	9,66 · 10 ⁻⁴	9,65 · 10 ⁻⁴	9,65 · 10 ⁻⁴				
Ca ²⁺	5,67 · 10 ⁻²	9,75 · 10 ⁻²	5,67 · 10 ⁻²	5,67 · 10 ⁻²	6,00 · 10 ⁻²	8,60 · 10 ⁻²	5,67 · 10 ⁻²	5,67 · 10 ⁻²
Cl ⁻	4,34	4,34	4,34	4,34	4,34	4,34	4,34	4,34
Fe ^{2+/3+}	1,05 · 10 ⁻⁴	1,06 · 10 ⁻⁴	5,31 · 10 ⁻⁴	2,39 · 10 ⁻⁶	7,38 · 10 ⁻¹³	3,05 · 10 ⁻¹¹	1,02 · 10 ⁻⁴	1,09 · 10 ⁻⁴
K ⁺	5,21 · 10 ⁻³	5,23 · 10 ⁻³	5,21 · 10 ⁻³	5,22 · 10 ⁻³	4,12 · 10 ⁻⁵	5,21 · 10 ⁻³	5,21 · 10 ⁻³	1,04 · 10 ⁻²
Mg ²⁺	4,06 · 10 ⁻²	4,06 · 10 ⁻²	4,13 · 10 ⁻²	4,04 · 10 ⁻²	3,91 · 10 ⁻²	3,20 · 10 ⁻²	4,06 · 10 ⁻²	4,06 · 10 ⁻²
Na ⁺	4,19	4,19	4,19	4,19	4,20	4,20	4,19	4,19
SO ₄ ²⁻	4,45 · 10 ⁻²	8,52 · 10 ⁻²	4,45 · 10 ⁻²	4,45 · 10 ⁻²	4,45 · 10 ⁻²	4,45 · 10 ⁻²	4,45 · 10 ⁻²	4,45 · 10 ⁻²
SiO ₂	1,28 · 10 ⁻⁴	1,27 · 10 ⁻⁴	1,48 · 10 ⁻⁴	9,65 · 10 ⁻⁵	5,43 · 10 ⁻³	7,44 · 10 ⁻³	2,31 · 10 ⁻⁴	-
pH	6,59	6,60	6,39	7,04	9,50	11,4	6,69	6,40
pE	-2,14	-2,16	-2,25	-1,86	0,085	0,27	-2,42	-2,14

Abweichung um mehr als 300% von der AFZ

Abweichung um 50-100% von der AFZ

Ein weiterer einschränkender Faktor bei der Definition des Ausgangszustands ist die Datenverfügbarkeit. Die kinetischen Daten (kinetische Konstante, Aktivierungsenergie) der Minerale, zur Parametrisierung der kinetischen Reaktionen, sollten möglichst einer Quelle entstammen, um Inkongruenzen durch zugrundeliegende Annahmen und Randbedingungen zu vermeiden. Finden sich für einzelne Minerale keine kinetischen Daten, gilt es zu prüfen und abzuwägen ob: a) eine andere Quelle für die Daten in Frage kommt, b) die kinetischen Daten eines ähnlichen Minerals genutzt werden können, c) es Anhaltspunkte für eine schnelle Lösung/Fällung gibt, sodass Gleichgewicht während der Simulation angenommen werden kann oder d) das Mineral vom Modell ausgeschlossen werden muss.

4.4 Szenarienanalyse und Sensitivitätsprüfung

4.4.1 Szenarienübersicht

Aus der vorangegangenen Bewertung leiten sich verschiedene Alternativen für die Mineralauswahl ab. Die Szenarienanalyse greift diese in einem Basiszenario und 4 darauf aufbauenden Simulationsszenarien (SZ1 bis SZ4) auf (Abb. 21).

Basisszenario (BSZ)

Das Basisszenario sollte vor dem Hintergrund der Erkenntnisse repräsentativ und plausibel sein und gleichzeitig mit vertretbarem Rechenaufwand zu einem Ergebnis führen. Dabei kann vor allem die Beschreibung der Reaktionskinetik zu Konvergenzproblemen führen. Als Primärminerale gehen Kalifeldpsat, Albit (als Vertreter für Na-reiches Plagioklas), Illit (als Vertreter für die Gruppe Muskovit, Illit und Smektit), Chlorit, Hämatit (als Vertreter von Fe-Oxide/Hydroxide) und Anhydrit ins Modell ein. Die initiale Fluidzusammensetzung ergibt sich aus dem Gleichgewicht der analytischen Zusammensetzung mit den Primärmineralen (Tabelle 9, GG2). Als wahrscheinliche Sekundärminerale unter Reservoirbedingungen und entsprechender CO₂-Konzentration werden Calcit, Dolomit, Magnesit, Siderit und Kaolinit ins Modell aufgenommen. Bis auf Calcit und Anhydrit, die in Gleichgewicht angenommen werden, erfolgt die Simulation der Lösung und Fällung von Mineralen unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik.

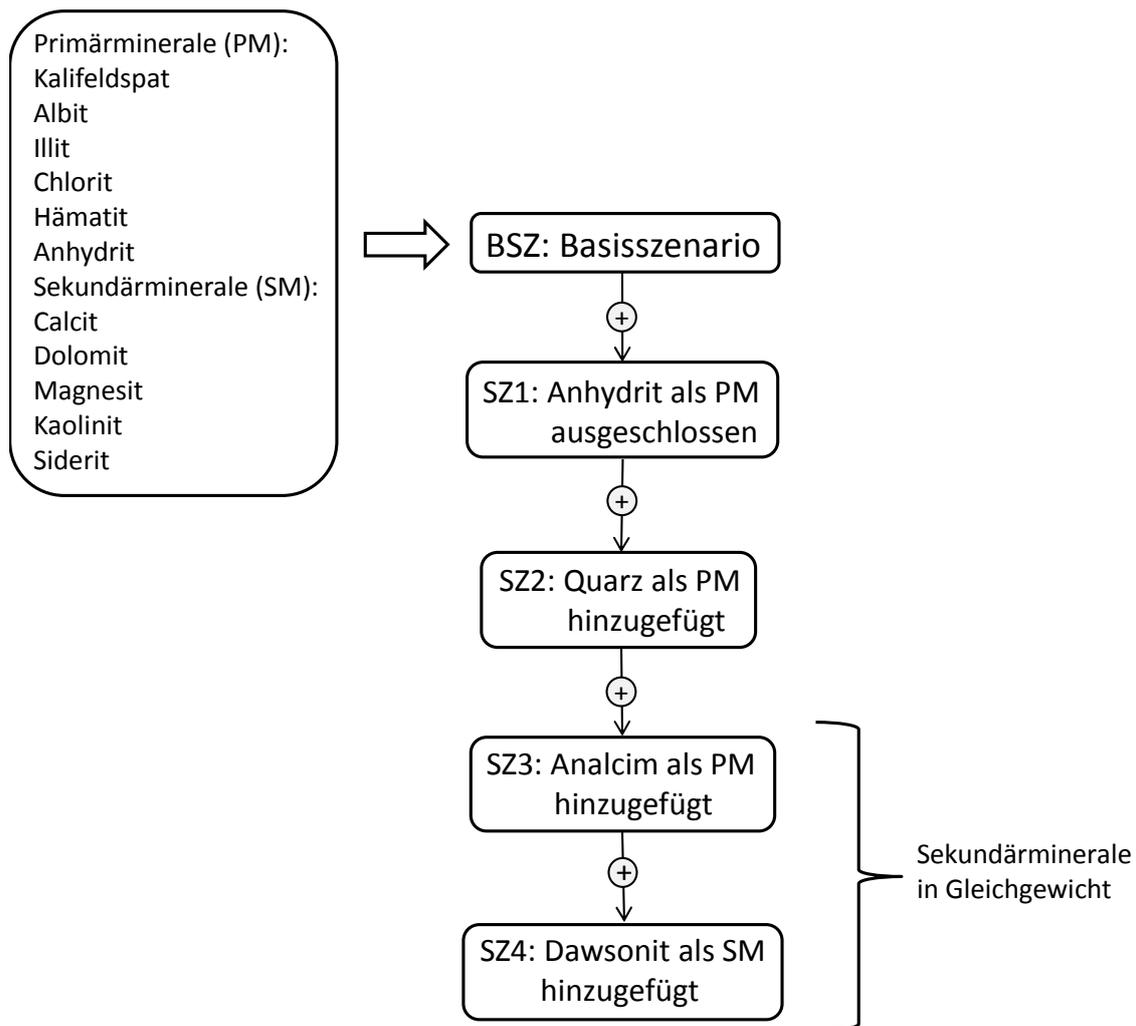


Abbildung 21: Vorgehensweise der Szenarienanalyse, bei der das Basisszenario (BSZ) in 4 aufeinander aufbauenden Simulationsszenarien (SZ1-SZ4) modifiziert wird

Szenario 1 (SZ1): Anhydrit als Primärmineral ausgeschlossen

Indem Anhydrit als Primärmineral ins Modell eingeht, verdoppeln sich die Calcium- und Sulfatkonzentrationen. In SZ1 wird Anhydrit daher als Primärmineral ausgeschlossen (Tabelle 9, GG1). Dadurch gehen die analytischen Calcium- und Sulfatkonzentrationen ins Modell ein, wobei die Sulfatkonzentration von keiner Mineralphase in der Simulation gesteuert wird.

Szenario 2 (SZ2): Quarz als Primärmineral hinzugefügt

Bei einer Reservoirtemperatur von 35°C ist die Löslichkeit von Quarz sehr gering. Quarz ist daher nicht im Basiszenario enthalten. Da Quarz allerdings in größeren Mengen vorkommt und langfristig einen Einfluss auf die Siliziumkon-

zentration und damit auf die Lösung anderer Silikate haben kann, wird Quarz in SZ2 als Primärmineral hinzugefügt (Tabelle 9, GG3).

Szenario 3 (SZ3): Analcim als Primärmineral hinzugefügt

Im Basisszenario ist Analcim aufgrund fehlender kinetischer Daten nicht enthalten. In SZ3 wird Analcim, unter Verwendung der kinetischen Daten des morphologisch ähnlichen Leucit (Trémosa et al., 2014), als Primärmineral hinzugefügt. Dadurch steigt die Eisenkonzentration, auf annähernd das Vierfache (Tabelle 9, GG4).

Szenario 4 (SZ4): Dawsonit als Sekundärmineral hinzugefügt

Dawsonit wird aufgrund seiner umstrittenen Bedeutung als Sekundärmineral vom Basisszenario ausgeschlossen. In SZ4 wird Dawsonit als Sekundärmineral hinzugefügt. Basierend auf Analogastudien und Modellprognosen (siehe 4.3.3) ist die Bildung von Dawsonit in Zusammenhang mit hoher CO₂-Fugazität plausibel.

In SZ3 und SZ4 werden alle Sekundärminerale in Gleichgewicht angenommen, sodass nur die Lösung und Fällung der Primärminerale unter kinetischen Bedingungen erfolgt. Dadurch soll vor allem der Rechenaufwand verringert und Konvergenzprobleme vermieden werden. Für diese Maßnahme spricht auch die Tatsache, dass die Beschreibung der Reaktionskinetik bei der Ausfällung von Mineralen ohnehin mit erheblichen Unsicherheiten verbunden ist. Darüber hinaus wird der Anstieg der Konzentration zweiwertiger Kationen durch die langsame Lösung der Alumosilikate gesteuert, was Voraussetzung für die Carbonatfällung ist.

4.4.2 Eingangsdaten

Die Simulationen werden mit PHREEQC unter Verwendung der internen Datenbank LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) durchgeführt. Die LLNL-Datenbank basiert auf der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten. Extrapolationsfehler aufgrund der hohen Salinität des Fluides, werden durch die hohe NaCl-Konzentration begrenzt.

Chlorit ist in der LLNL-Datenbank nicht enthalten, sodass es aus der Datenbank von TOUGHREACT hinzugefügt wird.

Die Primärminerale für jedes Szenario gehen mit den durchschnittlichen Gewichtsprozent (die mit Gleichung (1) in Mole umgerechnet werden) aus den petrographischen Daten ins Modell ein (Tab. 10). Die Simulationen werden für ein Referenzvolumen von $0,01 \text{ m}^3$ Gestein gerechnet. Die zu jedem Szenario gehörende initiale Fluidzusammensetzung kann Tabelle 9, entsprechend der Beschreibung der Szenarienanalyse in 4.4.1, entnommen werden.

Tabelle 10: Primärminerale, die in die geochemische Modellierung eingehen

Primärminerale	Gew. %
Quarz	39,22
Kalifeldspat	9,32
Albit	26,55
Illit	6,79
Chlorit	5,24
Anhydrit	4,21
Analcim	4,01
Hämatit	1,00

Die Fugazität von CO_2 bei einem konstanten Druck von 75 bar und einer Temperatur von 35°C , ist nach De Lucia et al. (2012) berechnet und beträgt 46,9 bar. Während die Fugazität als Randbedingung konstant bleibt, ist die Löslichkeit von CO_2 auch von der Ionenstärke abhängig, die sich während der Simulation infolge der Lösungs- und Fällungsreaktionen ändern kann.

Die kinetischen Daten (für Gleichung (9)) sind aus Palandri & Kharaka (2004). Darin finden sich keine Daten für Siderit, Illit, Chlorit und Analcim. Für Siderit werden daher kinetische Daten aus Knauss et al. (2005) (für den neutralen Mechanismus) und Golubev et al. (2009) (für den sauren Mechanismus) genutzt. Für Illit, Chlorit und Analcim werden dagegen jeweils die kinetischen Daten von Muskovit, Clinochlor und Leucit verwendet. Tabelle 11 fasst die kinetischen Daten zusammen, die sowohl für die Beschreibung der Auflösung als auch der Ausfällung von Mineralen genutzt werden.

Tabelle 11: Kinetische Daten zur Parametrisierung der kinetischen Reaktionsgleichungen (Palandri & Kharaka, 2004)

Mineral	Neutral		Sauer			Basisch		
	logk25	Ea	logk25	Ea	n(H ⁺)	logk25	Ea	n(H ⁺)
Quarz	-13,99	87,7						
Kalifeldspat	-12,41	38	-10,06	51,7	0,5	-21,2	94,1	-0,823
Albit	-12,56	69,8	-10,16	65	0,457	-15,6	71	-0,572
Illit	-13,55	22	-11,85	22	0,37	-14,55	22	-0,22
Chlorit	-12,52	88	-11,11	88	0,5			
Analcim	-9,2	75,5	-6	132,2	0,7	-10,66	56,6	-0,2
Hämatit	-14,6	66,2	-9,39	66,2	1			
Dolomit	-7,53	52,2	-3,19	36,1	0,5	-5,11	34,8	0,5
Magnesit	-9,34	23,5	-6,38	14,4	1	-5,22	62,8	1
Siderit	-8,9	62,76	-3,747	48	0,75			
Kaolinit	-13,18	22,2	-11,31	65,9	0,777	-17,05	17,9	-0,472

Für die Berechnung der reaktiven Oberfläche aus der geometrischen Oberfläche (Gl. 10) wird eine Korngröße von $2 \cdot 10^{-6}$ m für Tonminerale (Kaolinit, Illit, Chlorit) und von $2 \cdot 10^{-5}$ m für alle anderen Minerale angenommen (Klein et al., 2013). Die reaktive Oberfläche bei der Ausfällung wird dagegen nicht mineralspezifisch bestimmt, sondern nach Gaus et al (2005) mit $10000 \text{ m}^2/\text{kg H}_2\text{O}$ geschätzt. Der Faktor von 0,001 wird für alle Minerale (Lösung und Fällung) eingeführt, um den selektiven Charakter der reaktiven Oberfläche wiederzugeben. Tabelle 12 stellt die geometrische Oberfläche der Minerale, für die Beschreibung der Lösungsreaktionen dar.

Tabelle 12: Resultierende geometrische Mineraloberfläche A_G zur Beschreibung der Lösungsreaktionen

Minerale	$A_G(\text{m}^2/\text{mol})$
Quarz	6,802
Kalifeldspat	32,745
Albit	29,686
Illit	404,104
Chlorit	645,405
Analcim	29,353
Hämatit	9,125
Dolomit (dis.)	19,076
Magnesit	8,431
Siderit	9,147
Kaolinit	294,478

4.4.3 Sensitivitätsprüfung

Die Auswirkung der Unsicherheit der reaktiven Mineraloberfläche auf das Ergebnis wird in einer Sensitivitätsprüfung ermittelt. Für jedes Mineral kann die im Basisszenario definierte reaktive Oberfläche, sowohl für die Auflösung als auch Ausfällung, vergrößert oder verkleinert werden. Das bedeutet eine Vielzahl an mathematisch möglichen Kombinationen für eine Sensitivitätsprüfung. Um die Anzahl der Simulationen für die Sensitivitätsprüfung gering zu halten und dennoch aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, werden die reaktiven Oberflächen des Basisszenarios nach vergleichbaren Kriterien systematisch modifiziert (Tab. 13, Gl. 11). In SP1 bis SP3 wird die reaktive Oberfläche um das Zehnfache bzw. Fünffache vergrößert und in SP4 und SP5 auf ein Fünftel verkleinert. Dabei wird in SP5 für die Tonminerale (Chlorit, Illit, Kaolinit) ein Korndurchmesser von $1 \cdot 10^{-5}$ m statt von $2 \cdot 10^{-6}$ m angenommen und so die reaktive Oberfläche auf ein Fünftel verkleinert.

$$SP(1 - 5) = A_r(BSZ) \cdot \text{Faktor} \quad (11)$$

Tabelle 13: Modifikationen der reaktiven Oberfläche des Basisszenarios in den Simulationen (SP1-SP5) für die Sensitivitätsprüfung

	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5
Faktor	10	5	5	1/5	1/5
Minerale	alle	alle	Tonminerale	alle	Tonminerale
Auflösung/ Ausfällung	nur Fällung	Lösung und Fällung	nur Lösung	Lösung und Fällung	nur Lösung

4.5 Simulationsergebnisse

4.5.1 Basisszenario

Abb. 22 zeigt die Lösung und Fällung von Mineralen im Zeitraum von 1000 Jahren für das Basisszenario. Die Tonminerale Chlorit und Illit fangen nach 10 Jahren an sich kontinuierlich zu lösen, auch Anhydrit löst sich, aber in geringen Mengen. Infolge der Lösung von Tonmineralen, fällt Kaolinit als erstes Sekundärmineral nach etwa 100 Jahren aus. Albit und Kalifeldspat werden zunächst geringfügig gelöst und beginnen ebenfalls nach 100 Jahren auszufallen. Nach 1000 Jahren sind noch keine Carbonate ausgefallen. Abb. 23 zeigt die Ergebnisse

nach 10000 Jahren. Die fortdauernde Lösung von Chlorit und Illit hält die Ausfällung von Kaolinit aufrecht und erlaubt Siderit nach 1000 Jahren, als erstes Carbonat auszufallen. Neben der Sideritfällung, fällt Dolomit erstmals nach 7000 Jahren aus. Calcit bildet sich nur temporär und in sehr geringen Mengen. Magnesit, das als Sekundärmineral ins Modell aufgenommen worden war, fällt unter den Bedingungen nicht aus. Hämatit bleibt unverändert und wird weder gelöst noch ausgefällt. Insgesamt sind die Änderungen des Matrixvolumens durch die Lösungs- und Fällungsreaktionen minimal, sodass die Porosität und hydraulischen Prozesse davon unbeeinflusst bleiben.

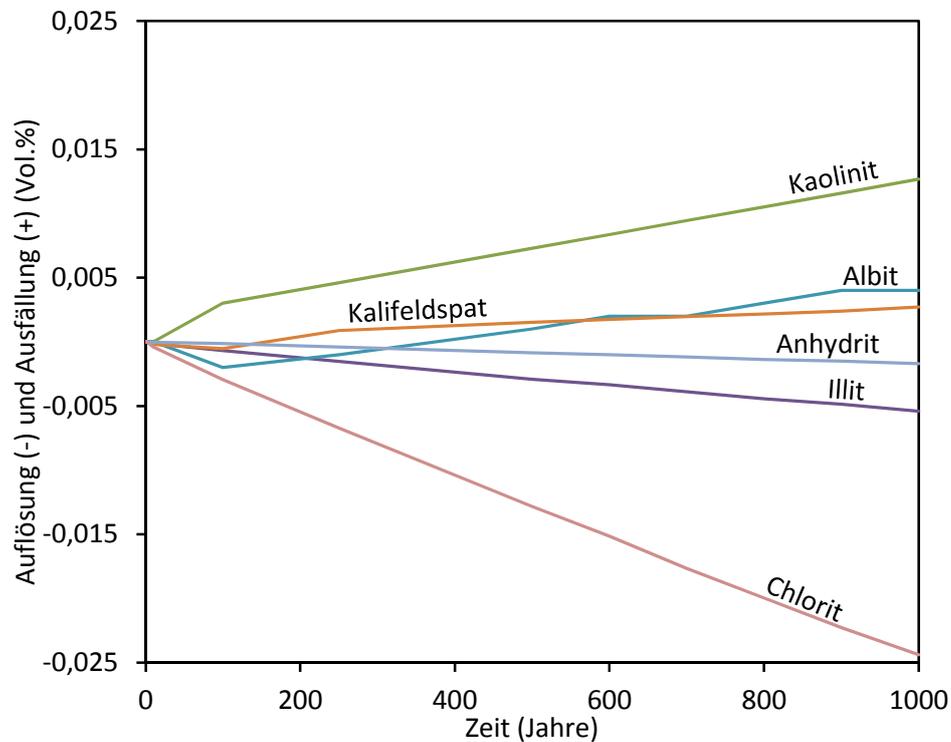


Abbildung 22: Lösung und Fällung von Mineralen im Zeitraum von 1000 Jahren, für das Basisszenario

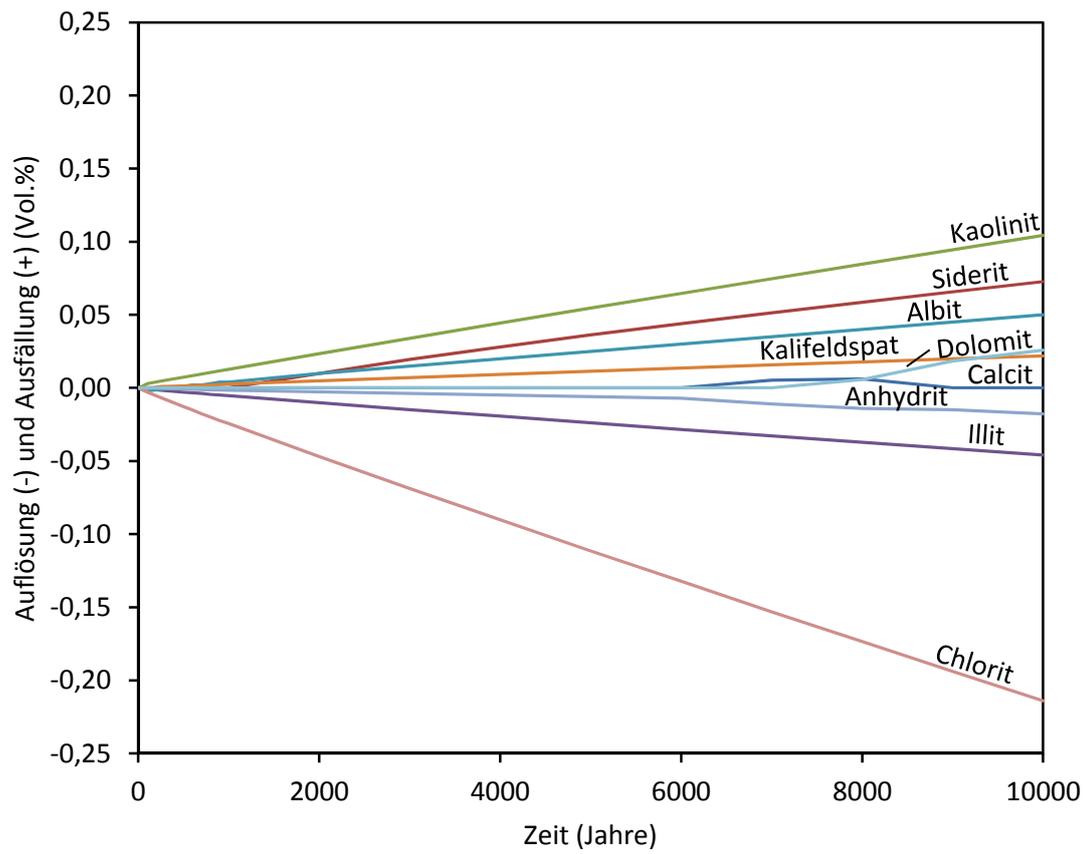


Abbildung 23: Lösung und Fällung von Mineralen im Zeitraum von 10000 Jahren, für das Basisszenario

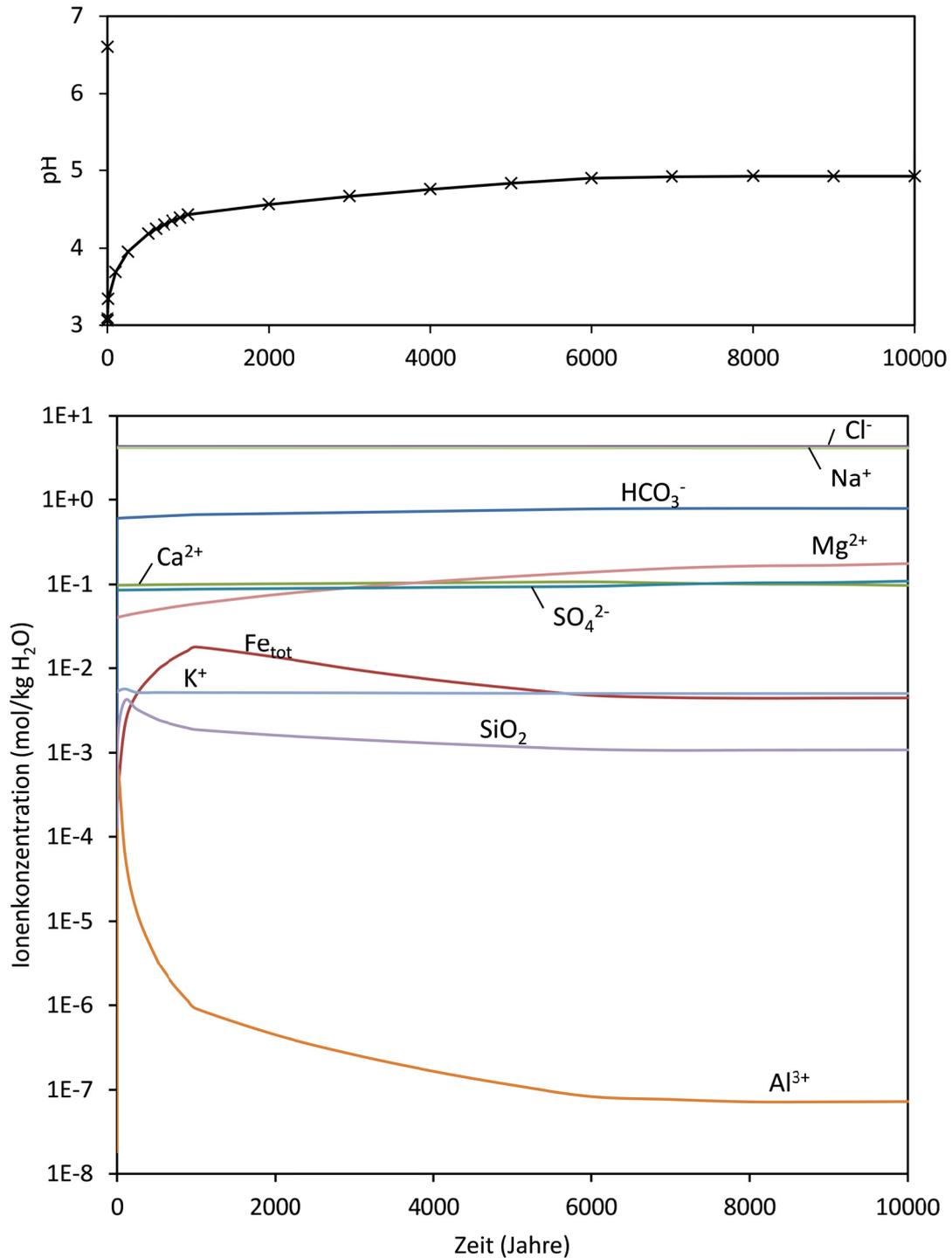


Abbildung 24: Entwicklung der Fluidzusammensetzung im Zeitraum von 10000 Jahren, für das Basisszenario

Abb. 24 stellt die Entwicklung der Fluidzusammensetzung in 10000 Jahren dar. Der pH-Wert sinkt mit der Lösung von CO₂ im Formationsfluid von 6,6 auf 3,1. Gleichzeitig steigt die Konzentration von HCO₃⁻ um das 600-fache an. Der pH-Wert steigt in 1000 Jahren auf 4,4 an und erreicht nach 7000 Jahren einen kon-

stanten Wert von 4,9. Die HCO_3^- -Konzentration nimmt bis 8000 Jahre leicht von 0,60 auf 0,78 mol/kg H_2O zu. Die K^+ - und SiO_2 -Konzentrationen nehmen bis 100 Jahre zu und sinken mit der Ausfällung von Kalifeldspat und Albit wieder ab, wobei die SiO_2 -Konzentration nach 10000 Jahren die Anfangskonzentration um fast eine Größenordnung übersteigt. Die SO_4^{2-} -Konzentration nimmt stetig, proportional zur Anhydritlösung, zu. Die Mg^{2+} -Konzentration nimmt ebenfalls durchgehend, aufgrund der Chlorit und Illit Lösung, zu. Die Ca^{2+} -Konzentration nimmt leicht, durch die Anhydritlösung, zu und mit der Ausfällung von Calcit und Dolomit nach 6000 Jahren wieder leicht ab. Die Fe_{tot} - und Al^{3+} -Konzentration schwanken aufgrund der pH-Abhängigkeit verhältnismäßig stark. Bei Fe_{tot} ist der Konzentrationsanstieg an die Lösung von Chlorit gebunden und die Abnahme an die Fällung von Siderit.

Abb. 25 zeigt die Entwicklung der Siderit-, Dolomit- und Calcitfällung in Zusammenhang mit der Fe_{tot} -, Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Konzentration und die Gesamtmineralisierung von CO_2 im Zeitraum von 10000 Jahren. Nach 10000 Jahren sind 0,33 Mol CO_2 im Referenzvolumen als Siderit und Dolomit mineralisiert. Dabei ist das Formationsfluid, mit einer CO_2 -Konzentration um 0,6 mol/kg H_2O , an CO_2 gesättigt (Randbedingung). Die Ausfällung von Siderit spiegelt sich in der Abnahme der Eisenkonzentration wider. Die Entwicklung der Fe_{tot} -Konzentration ist qualitativ mit der von Fe^{2+} vergleichbar, mit einer Abweichung von etwa einer halben Größenordnung. Die Ausfällung von Dolomit macht sich an einem weniger steilen Anstieg der Mg^{2+} -Konzentration und am Abstieg der Ca^{2+} -Konzentration bemerkbar. Die temporäre Calcitfällung spiegelt sich ebenfalls am Abstieg der Ca^{2+} -Konzentration wider. Insgesamt ist die durch die Ausfällung von Carbonaten verursachte Konzentrationsabnahme gering, im Vergleich zu der durch die Lösung von Primärmineralen verursachten Zunahme.

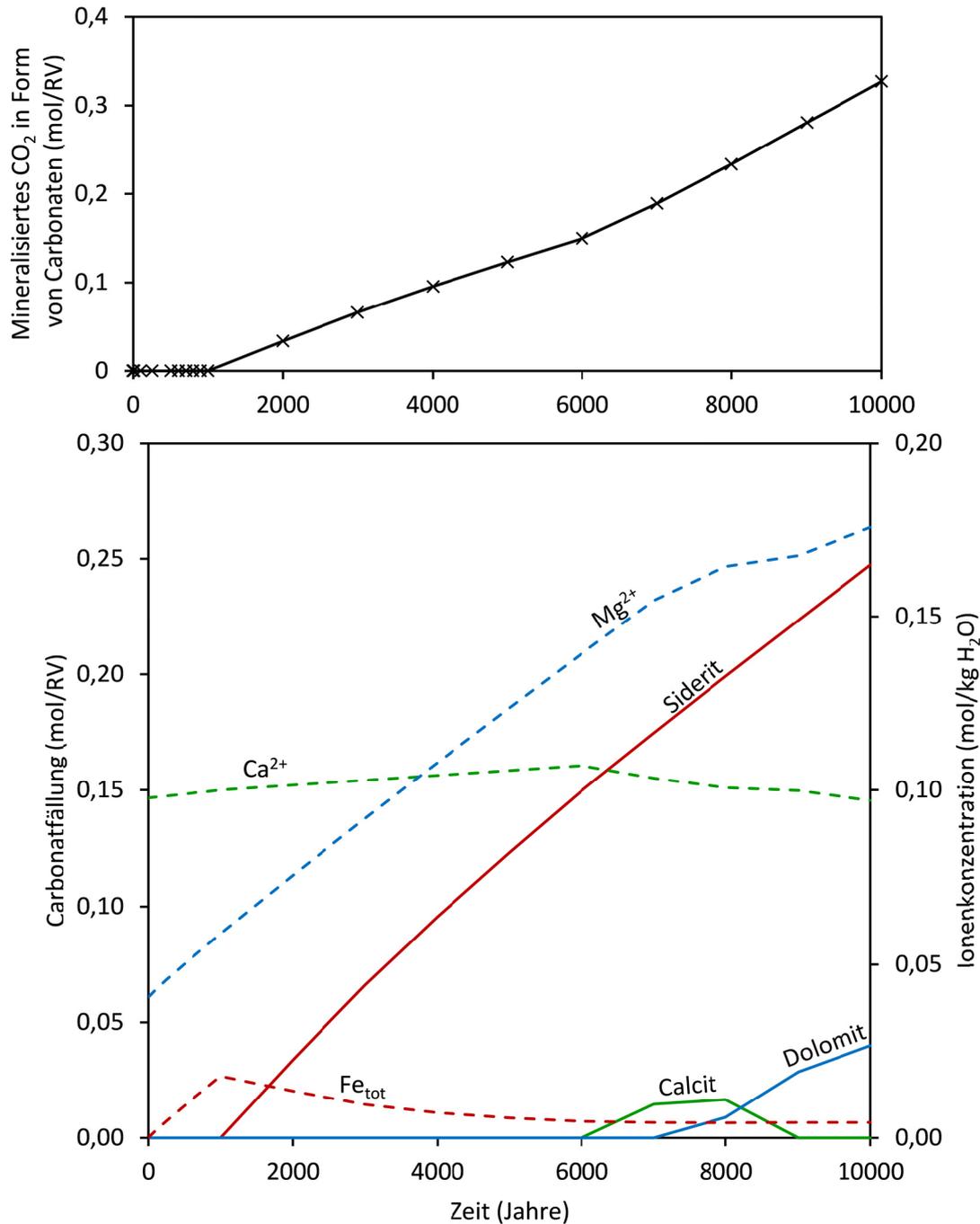


Abbildung 25: Entwicklung der Siderit-, Dolomit- und Calcitfällung in Zusammenhang mit der Fe_{tot} -, Mg^{2+} - und Ca^{2+} -Konzentration und resultierende Gesamtmineralisierung von CO_2 , im Zeitraum von 10000 Jahren, für das Basisszenario

4.5.2 Szenarienanalyse

Abb. 26 stellt die Gesamtmineralisierung von CO_2 in Form von Carbonaten für die 4 Szenarien (SZ1-SZ4) und das Basisszenario dar. Die Legende zeigt für jedes Szenario, die verantwortlichen Carbonate in der Reihenfolge ihrer Ausfällung.

Während die CO_2 -Mineralisierung in SZ1 und SZ2 vergleichbar mit der in BSZ ist, beträgt sie in SZ3 das Zweifache und in SZ4 das Fünffache der Mineralisierung in BSZ nach 10000 Jahren. In SZ1 fällt Magnesit statt Dolomit aus, aufgrund des fehlenden Anhydrits und der damit verbundenen geringeren Ca^{2+} -Konzentration. In SZ2 fällt Quarz aus, was dazu führt, dass sich Albit löst und Kalifeldspat in geringeren Mengen ausfällt. Dadurch fällt etwas mehr Magnesit als in SZ1 aus und minimale Mengen an Dolomit. In SZ3 löst sich Analcim, was zum einen die Ausfällung von Albit und Kaolinit um ein Vielfaches steigert und zum anderen die Ausfällung von Dolomit und Magnesit, die schon nach 700 Jahren beginnt. Die Siderit ausfällung beginnt zwar früher, ist quantitativ aber vergleichbar mit der in BSZ. In SZ4 ersetzt Dawsonit Kaolinit als Sekundärmineral und übernimmt damit gleichzeitig den Hauptanteil der CO_2 -Mineralisierung.

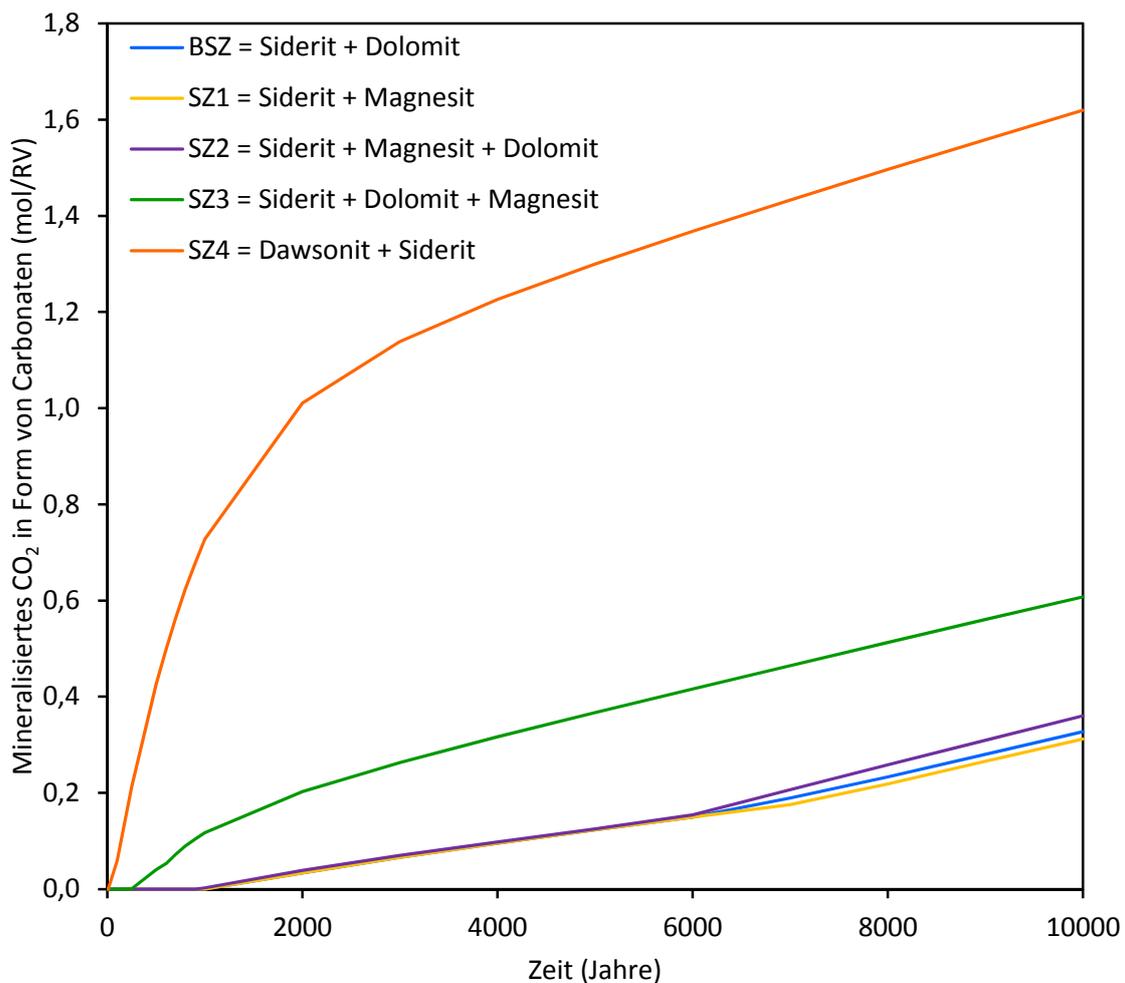


Abbildung 26: Gesamtmineralisierung von CO_2 in Form von Carbonaten im Zeitraum von 10000 Jahren, für die Szenarien SZ1-SZ4 und das Basisszenario (BSZ)

Abb. 27 vergleicht die Entwicklung der Fluidzusammensetzung für BSZ, SZ2, SZ3 und SZ4. SZ1 stimmt mit BSZ überein (mit Ausnahme von der Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Konzentration, die mit SZ2 übereinstimmen) und wird daher nicht dargestellt. Weiterhin nicht aufgeführt ist die Al^{3+} -Konzentration, da diese im Bereich von $1\text{E-}8$ mol/kg H_2O liegt, sowie Änderungen kleiner 10% zwischen Anfangs- und Endkonzentration. Die Anfangskonzentration ist mit einem Punkt und die Endkonzentration (nach 10000 Jahren) durch die Pfeilspitze markiert. Es wird deutlich, dass die meisten Ionenkonzentrationen steigen. Ausnahmen sind Mg^{2+} und Ca^{2+} in SZ3, die bedingt durch die Dolomit- und Magnesitausfällung sinken. Konzentrationen, die nicht kontinuierlich steigen, sondern zeitweise auch abfallen, sind mit einer gestrichelten Linie dargestellt. Am stärksten steigen HCO_3^- , Fe_{tot} und SiO_2 .

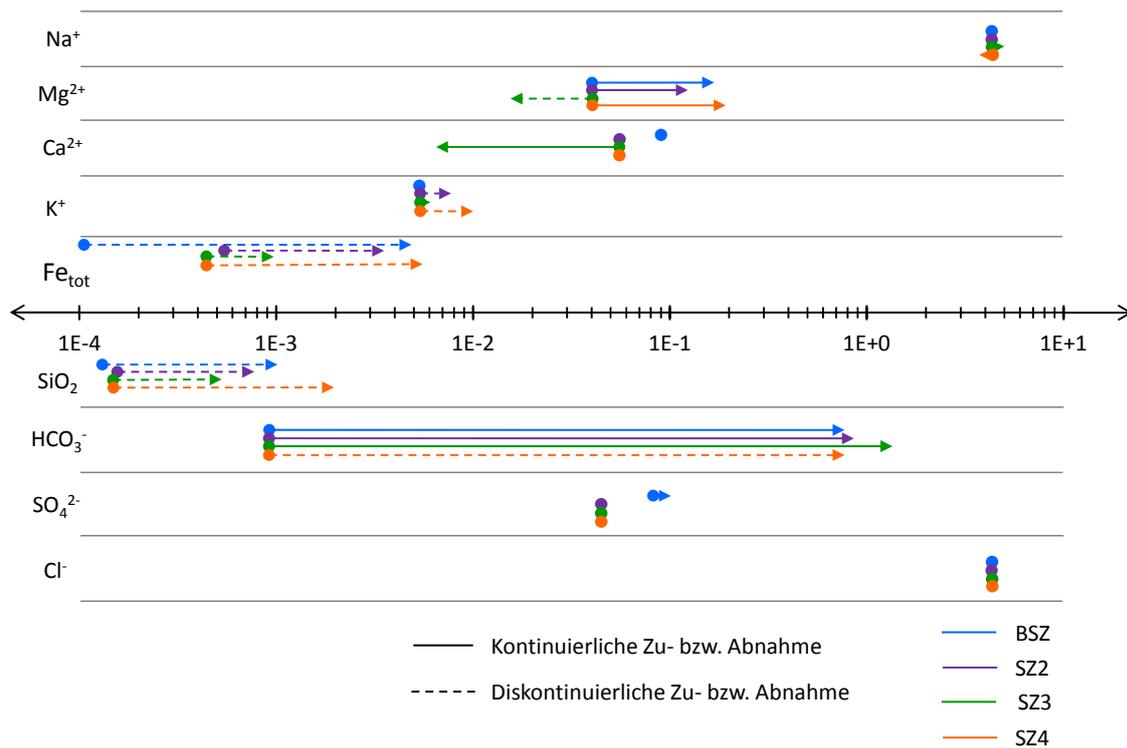


Abbildung 27: Entwicklung der Ionenkonzentrationen in mol/kg H_2O im Zeitraum von 10000 Jahren, für BSZ, SZ2, SZ3 und SZ4

4.5.3 Sensitivitätsprüfung

Abb. 28 stellt die Auswirkungen der Sensitivitätsprüfungen (SP1-SP5) auf die CO₂-Mineralisierung dar. Von den 6 Simulationen liefern jeweils 2 das gleiche Ergebnis, sodass es insgesamt 3 verschiedene Ergebnisse gibt. Die Vergrößerung der Fällungsrate von Mineralen (SP1) bringt keinen Unterschied zum Basisszenario (BSZ). Die fünffache Vergrößerung der reaktiven Oberfläche bei der Lösung von Tonmineralen (SP3) liefert das gleiche Ergebnis, wie die fünffache Vergrößerung der reaktiven Oberfläche bei der Lösung und Fällung aller Minerale (SP2). Dabei wirkt sich die Skalierung der reaktiven Oberfläche auf die Ergebnisse in Form einer Skalierung der Zeitachse um denselben Faktor aus, ohne qualitative Veränderungen. Das bestätigt auch die Verkleinerung der reaktiven Oberfläche auf ein Fünftel in SP4 und SP5. Das heißt, dass die CO₂-Mineralisierung in SP2/SP3 nach 400 Jahren, gleich der CO₂-Mineralisierung in BSZ/SP1 nach 2000 Jahren und gleich der CO₂-Mineralisierung in SP4/SP5 nach 10000 Jahren ist ($a=b=c$), bzw. dass die CO₂-Mineralisierung in SP2/SP3 nach 2000 Jahren, gleich der CO₂-Mineralisierung in BSZ/SP1 nach 10000 Jahren ist ($d=e$). Die Sensitivitätsprüfung zeigt damit, dass die Lösungsraten der Tonminerale Chlorit und Illit ausschlaggebend für das Ergebnis sind. Das stimmt mit dem Ergebnis der Sensitivitätsprüfung von Gaus et al. (2005) überein, bei der die reaktive Oberfläche der Minerale, die in Lösung gehen, als bestimmende Größe identifiziert wird.

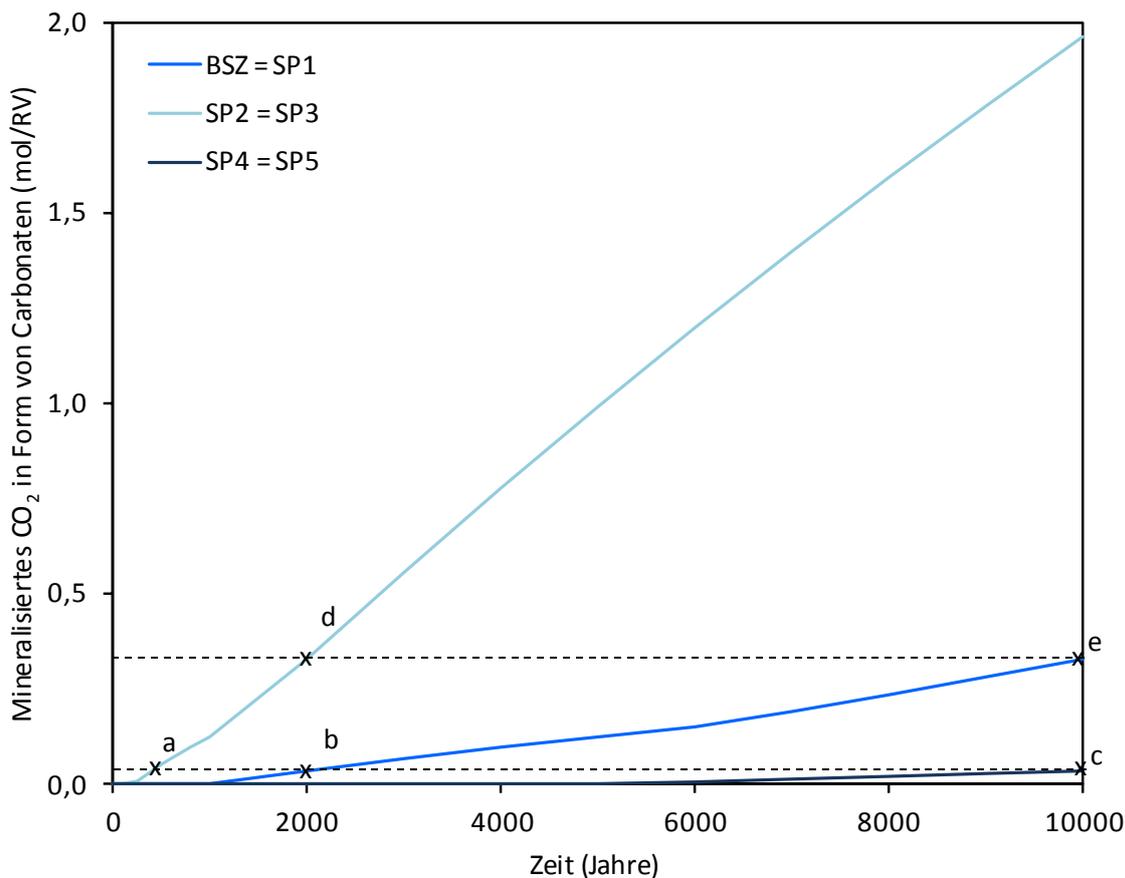


Abbildung 28: Ergebnis der Sensitivitätsprüfung für die Gesamtmineralisierung von CO_2

4.6 Diskussion und Fazit

4.6.1 Langzeitmineralisierung von CO_2 durch Carbonate

An dieser Stelle wird die Problemstellung wieder aufgegriffen, um die Frage zu beantworten, welche Carbonate sich wann und in welchen Mengen laut Modellprognose bilden. In keiner der Simulationen ist nach 10000 Jahren die Ausfällung von Carbonaten beendet und chemisches Gleichgewicht erreicht. Wie die Simulationsergebnisse für die verschiedenen Szenarien zeigen, bestimmt die Auswahl der Primär- und Sekundärminerale maßgeblich die dominanten geochemischen Reaktionen. Darüber hinaus ist die reaktive Oberfläche von den sich lösenden Mineralen entscheidend für die Fällungsrate der Carbonate. Abb. 29 stellt die Mengenverhältnisse, der nach 10000 Jahren ausgefallenen Carbonate, für die 5 Simulationsszenarien dar. Folgender Trend zeichnet sich in Bezug auf Menge und Zeitraum der Ausfällung ab.

Dawsonit > Siderit > Magnesit > Dolomit > Calcit

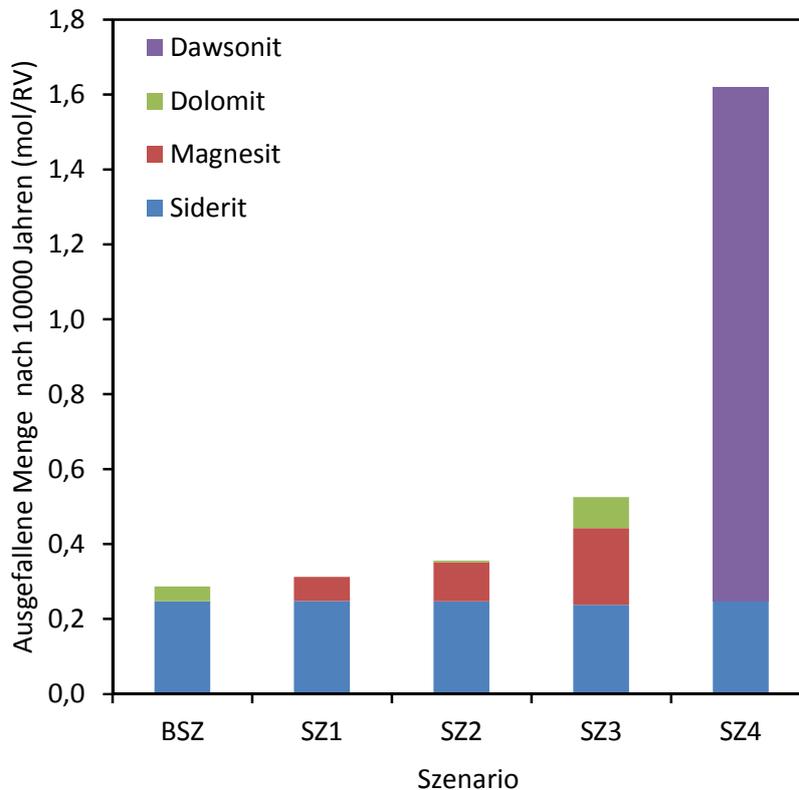


Abbildung 29: Mengenverhältnisse der ausgefallenen Carbonate nach 10000 Jahren, für die 5 Simulationsszenarien

Dawsonit, das nur in SZ4 als Sekundärmineral ins Modell eingeht, dominiert mit 1,37 mol/RV (137 mol/m³ Gestein) nach 10000 Jahren die Mineralisierung von CO₂. Auch in den anderen Simulationsszenarien würde sich Dawsonit präferenziell bilden und dabei Kaolinit als vorherrschendes Sekundärmineral ersetzen. Gleichzeitig wird durch die Dawsonitfällung die Ausfällung von Dolomit und Magnesit unterbunden. Der hohe Na⁺-Gehalt des Formationsfluides begünstigt die Bildung von Dawsonit. Die starke Dawsonitfällung könnte auch mit einer Überschätzung der Dawsonitstabilität zusammenhängen. Kaszuba et al. (2011) zeigen, dass in Simulationen mit unterschiedlichen Datenbanken, Dawsonit bei einer 100-fach geringeren Aluminiumkonzentration stabil ist, als experimentell bestimmt. Das weist auf eine interne Inkonsistenz der thermodynamischen Datenbanken zwischen Al-Phasen und gelösten Aluminium-Spezies hin.

Die Sideritfällung beginnt spätestens nach 2000 Jahren und ist durch den relativ hohen Eisengehalt des Formationsfluides und Chlorit, als zuverlässige Eisenquel-

le, als stabil und konstant einzustufen. Zudem wurde Siderit vor Beginn der CO₂ Injektion, in den petrographischen Untersuchungen der Gesteinsproben von Ketzin, sporadisch als authigenes Mineral nachgewiesen (Förster et al., 2010). In jedem der 5 Simulationsszenarien sind nach 10000 Jahren ca. 0,25 mol/RV (25 mol/m³ Gestein) Siderit ausgefallen.

Magnetit und Dolomit stehen in Konkurrenz zueinander, die Ausfällung beginnt jedoch in jedem Fall deutlich später, als die Sideritfällung. Während sich im Basiszenario, durch die Lösung von Anhydrit, Dolomit bilden kann, fehlt in SZ1 eine Calciumquelle, sodass sich Magnetit bildet. Die Lösung von Albit in SZ2 und die fast gänzliche Auflösung von Analcim in SZ3 erlauben, auch ohne Calciumquelle, eine Übersättigung von Dolomit, sodass beide Carbonate (wenn auch mehr Magnetit) ausfallen. Im Durchschnitt sind 0,38 mol/RV (38 mol/m³ Gestein) Magnetit und 0,04 mol/RV (4 mol/m³ Gestein) Dolomit nach 10000 Jahren ausgefallen.

Calcit ist nicht stabil und bildet sich nur temporär in sehr geringen Mengen in BSZ und SZ3.

4.6.2 Folgen für die Prognose

Die Definition eines repräsentativen Ausgangszustandes spielt bei der standortspezifischen Bewertung der Langzeitmineralisierung von CO₂ eine wichtige Rolle. Vor dem Hintergrund, dass

- a) sowohl die Gesamtmineralisation von CO₂ als auch die anteilige Mineralisierung durch die einzelnen Carbonate in der Szenarienanalyse und Sensitivitätsprüfung stark variieren
- b) Inkongruenzen zwischen initialer Fluidzusammensetzung und Primärmineralen auftreten (Bsp. Ca²⁺-SO₄²⁻-Anhydrit und K⁺-Fe_{tot}-Oligoklas)
- c) trotz Bewertungskriterien weitere Mineralauswahlszenarien denkbar sind
- d) die Konsistenz des Modells, durch die Datenverfügbarkeit (Bsp. Kinetik von Leucit für Analcim und von Muskovit für Illit) eingeschränkt wird

- e) die Datenbank, in Hinblick auf die Salinität des Fluides, in Frage gestellt werden muss

erweist sich kein Szenario als repräsentativ und zuverlässig für eine Prognose. Ferner ist zu berücksichtigen, dass Unsicherheiten des geochemischen Modells in ein reaktives Transportmodell übertragen werden und in Verbindung mit Strömungsprozessen bei Mehrphasenströmung neue Unsicherheiten auftreten. Dabei können die Unsicherheiten des geochemischen Systems, durch die Wechselwirkung mit Strömungsprozessen, relativiert oder verstärkt werden. In jedem Fall, ist die Zuverlässigkeit von Vorhersagen zur Langzeitmineralisierung von CO_2 fragwürdig und die Forderung nach neuen Argumentationspfaden damit gerechtfertigt. Dafür muss der Lösungsweg stärker, durch eine kritische Betrachtung des Modellierungsprozesses, im Fokus stehen.

5. QUANTIFIZIERUNG DER CO₂-MINERALISIERUNG AUF RESERVOIRSKALA

5.1 Eingangsgrößen in Zusammenhang mit der CO₂-Ausbreitung

Im nulldimensionalen geochemischen Modell wird das Verhältnis von Mineral, Wasser und gelöstem CO₂, das für geochemische Reaktionen zur Verfügung steht, durch orts- und zeitabhängige Parameter bestimmt, die von den Eigenschaften des Mehrphasenströmungssystems im Untergrund abhängen. In diesem Abschnitt werden die Eingangsgrößen in Zusammenhang mit der CO₂-Ausbreitung beschrieben und anschließend die Auswirkungen auf die Mineralisierung von CO₂ ermittelt.

5.1.1 Porosität und Wassersättigung

Während der Injektion von CO₂ in die geologische Formation, nimmt die Gassättigung durch den Drainageprozess zu. Dabei ist Wasser die benetzende Phase, in Kontakt mit der Mineraloberfläche. Mit zunehmender Sättigung an überkritischem CO₂ wird der Wasserfilm an der Mineraloberfläche dünner (Fetter, 2000). Es bilden sich vertikale Fließwege, während sich die Gasphase lateral um die Injektionsbohrung und durch Auftrieb zum Top der Formation hin ausbreitet. Nach Injektionsstopp breitet sich das CO₂ weiter aufwärts aus, dabei wird an der Vorderfront des CO₂-Plumes Wasser verdrängt (Zunahme der Gassättigung), während an der Hinterfront das CO₂ wieder durch Wasser verdrängt wird (Zunahme der Wassersättigung) (Juanes et al., 2006). Bei diesem Prozess wird überkritisches CO₂ durch Kapillarkräfte in kleinen Poren immobilisiert (Gaus et al., 2008). Die residuale Gassättigung hängt von der relativen Permeabilität des CO₂-Formationsfluid-Systems ab, die unter anderem von der absoluten Permeabilität und der Porengröße bestimmt wird (Bachu, 2013).

Im geochemischen Modell gehen die Porosität und die Wassersättigung in die Berechnung der Mineral- und Wassermenge mit ein (Gleichung (1) und (2)), sodass für eine bestimmte Gesteins- und Fluidzusammensetzung, das Verhältnis von Mineralen zu Wasser über C (Gleichung (3)) gegeben ist. Bei der Definition

eines für die geochemischen Reaktionen relevanten Porositätsbereiches, werden zum einen die petrographischen Daten und zum anderen der Einfluss der Mehrphasenströmung berücksichtigt. Abb. 30 stellt die Korrelation von gemessener Porosität und Anhydritanteil dar. Porositäten von über 20% weisen Anhydritgehalte unter 1 Gew.% auf, während hohe Anhydritgehalte von rund 30 Gew.% einen fast vollständig zementierten Porenraum bedeuten. Weiterhin fällt auf, dass keine Porositäten im Bereich von 2 bis 12% bestimmt wurden. Vor diesem Hintergrund und unter der Annahme, dass kleine Porositäten (die hydraulisch zugänglich sind) für die Immobilisierung von überkritischem CO₂ verantwortlich sind, wird ein Porositätsbereich von 8 bis 24% in geochemischen Simulationen betrachtet. Dabei wird eine Wassersättigung von über 40% angenommen, die garantieren soll, dass Wasser als zusammenhängende, benetzende Phase vorliegt.

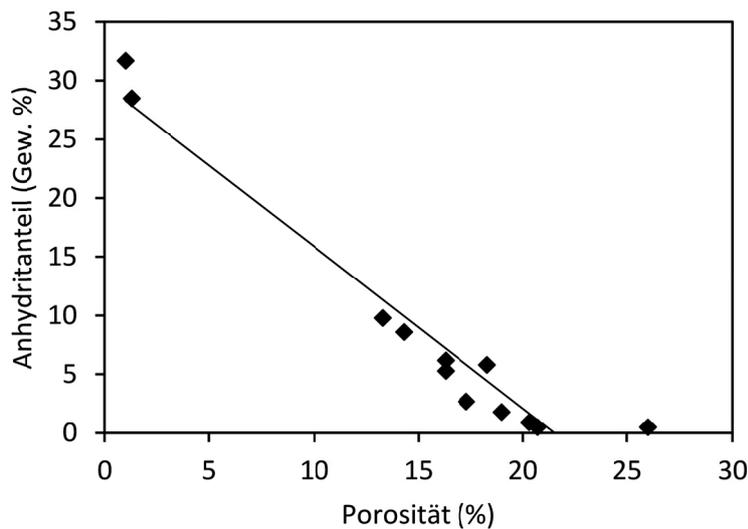


Abbildung 30: Porosität vs. Anhydritgehalt von Sandsteinproben aus dem Pilotstandort Ketzin

Für den betrachteten Porositäts- und Wassersättigungsbereich gilt $3 < C < 29$, was durch die Grenzfälle 8% Porosität mit 40% Wassersättigung und 24% Porosität mit 100% Wassersättigung gegeben ist. Tabelle 14 stellt C für die verschiedenen Porositäten φ und Wassersättigungen S_w dar. Aus dem resultierenden Spektrum werden 5 Simulationsszenarien ausgewählt (rot), darunter die Grenzfälle und das bereits gerechnete Basisszenario. Je größer die Porosität, desto kleiner der Einfluss der Wassersättigung auf das Mineral-zu-Wasser-Verhältnis. Zwischen den Grenzwerten kann C für verschiedene φ - S_w -Kombinationen den

gleichen Wert annehmen. Das wird in Tabelle 14, bei Rundung der Nachkommastellen, durch den diagonalen Verlauf gleicher Zahlenwerte deutlich.

Tabelle 14: Mineral-zu-Wasser-Verhältnis C (darunter Simulationsszenarien rot markiert) für verschiedene Porositäten φ und Wassersättigungen S_w

$S_w \backslash \varphi$	0,08	0,10	0,012	0,14	0,16	0,018	0,20	0,22	0,24
0,4	28,8	22,5	18,3	15,4	13,1	11,4	10,0	8,9	7,9
0,5	23,0	18,0	14,7	12,3	10,5	9,1	8,0	7,1	6,3
0,6	19,2	15,0	12,2	10,2	8,8	7,6	6,7	5,9	5,3
0,7	16,4	12,9	10,5	8,8	7,5	6,5	5,7	5,1	4,5
0,8	14,4	11,3	9,2	7,7	6,6	5,7	5,0	4,4	4,0
0,9	12,8	10,0	8,1	6,8	5,8	5,1	4,4	3,9	3,5
1,0	11,5	9,0	7,3	6,1	5,3	4,6	4,0	3,5	3,2

5.1.2 Gelöstes CO₂ im Formationsfluid

Das im Formationswasser gelöste CO₂ ist Antriebskraft für geochemische Reaktionen. Die Konzentration von CO₂ im Formationswasser hängt von der Löslichkeit und von der verfügbaren Menge CO₂ ab. Dort wo eine Gasphase (überkritisches CO₂) vorliegt, ist das Formationsfluid gesättigt und die CO₂-Konzentration entspricht der Löslichkeit. Bereiche, in denen das Formationsfluid untersättigt an gelöstem CO₂ ist, enthalten dagegen keine Gasphase. Die Ausbreitung von CO₂ durch Transportprozesse kontrolliert die Lösung von CO₂ im Formationsfluid. Je stärker sich das CO₂ im Reservoir ausbreitet, desto größer ist das Reservoirvolumen, mit nur geringen CO₂-Konzentrationen im Formationswasser. (Klein et al., 2013)

Im geochemischen Modell wird neben der Fugazität von CO₂ auch eine bestimmte Anzahl an Anfangsmole definiert. In der Regel wird die Vollsättigung des Formationsfluides mit CO₂ als Randbedingung, durch eine hinreichende Anzahl an Anfangsmolen, in der Simulation konstant gehalten. Um den Einfluss geringer CO₂-Konzentrationen auf die Mineralisierung von CO₂ zu untersuchen, kann jedoch die Anzahl an Anfangsmole begrenzt werden. Dabei wird das CO₂ im Laufe der Simulation verbraucht, sodass die Konzentration im Formationsfluid kontinuierlich sinkt.

5.1.3 Druck im Reservoir

Die regionale Druckentwicklung im Reservoir wird durch die von den Speicher-
gesteinseigenschaften abhängigen Strömungswiderstände und vom Injektionsre-
gime bestimmt (Stroink et al., 2009). Der um die Injektionsbohrung erzeugte
Druckaufbau im Reservoir führt besonders in der Injektionsphase zu einem star-
ken Druckgradienten (Gaus, 2010). Am Pilostandort Ketzin kann mit einem
Druckgradienten im Bereich von 55 bis 80 bar gerechnet werden. Der Druck
wirkt sich, wie auch die Temperatur und die Salinität des Formationsfluides, auf
die Löslichkeit von CO₂ aus. Der Einfluss der (für unterschiedliche Drücke be-
rechneten) CO₂-Fugazität auf die Mineralisierung soll daher geprüft werden.

5.1.4 Szenarienübersicht

Als Grundlage, für die Variation der Eingangsgrößen in Zusammenhang mit der
CO₂-Ausbreitung, dient das Basisszenario. Der Vergleich der Simulationsergeb-
nisse soll Aufschluss über den Einfluss räumlich und zeitlich variierender Para-
meter auf das geochemische Modell bzw. die Mineralisierung von CO₂ geben.
Dafür werden 5 Porosität-Wassersättigung-Szenarien betrachtet, 4 Szenarien für
die Anfangsmole an CO₂ und 6 Simulationsszenarien für konstanten Druck im
Reservoir, wobei jeweils eine Simulation dem Basisszenario entspricht. Tabelle
15 fasst die betrachteten Szenarien zusammen.

Tabelle 15: Simulationsszenarien für verschiedene Porosität, Wassersättigung, Anfangsmole CO₂ und Reservoirdruck

Simulation	Porosität/ Wassersättigung(%)	Anfangsmole CO ₂	Druck(bar)
BSZ	18/100	10	75
1	8/40	10	75
2	10/60	10	75
3	14/80	10	75
4	24/100	10	75
5	18/100	1	75
6	18/100	0,8	75
7	18/100	0,6	75
8	18/100	10	55
9	18/100	10	60
10	18/100	10	65
11	18/100	10	70
12	18/100	10	80

5.1.5 Simulationsergebnisse

Abb. 31 stellt die Mineralisierung von CO₂ für die 5 Porosität-Wassersättigung-Szenarien dar. Die Reihenfolge der Ausfällung der verantwortlichen Carbonate ist in den Szenarien gleich: Als erstes fällt Siderit aus, gefolgt von Dolomit und Magnesit. Mit steigendem Mineral-zu-Wasser-Verhältnis beginnt die Ausfällung jedoch früher, sodass nach 10000 Jahren mehr CO₂ mineralisiert wird. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, ist für jedes Szenario der Knickpunkt in der Kurve markiert, der den Beginn der Dolomitfällung (bzw. der temporären Calcitfällung, die unmittelbar vor der Dolomitausfällung erfolgt) darstellt. Die Magnesitfällung beginnt im Basiszenario nach 10000 Jahren. Je weniger Wasser, durch eine kleine Porosität und Wassersättigung, für die Reaktionen zur Verfügung steht, desto weniger gelöstes CO₂ wird insgesamt benötigt, um die Sättigung des Formationsfluides zu erreichen. Das führt zu schnelleren Reaktionen und einer früheren Ausfällung von Carbonaten. Abb. 32 stellt die Wassermenge und das darin gelöste CO₂ im Referenzvolumen für jedes Szenario dar.

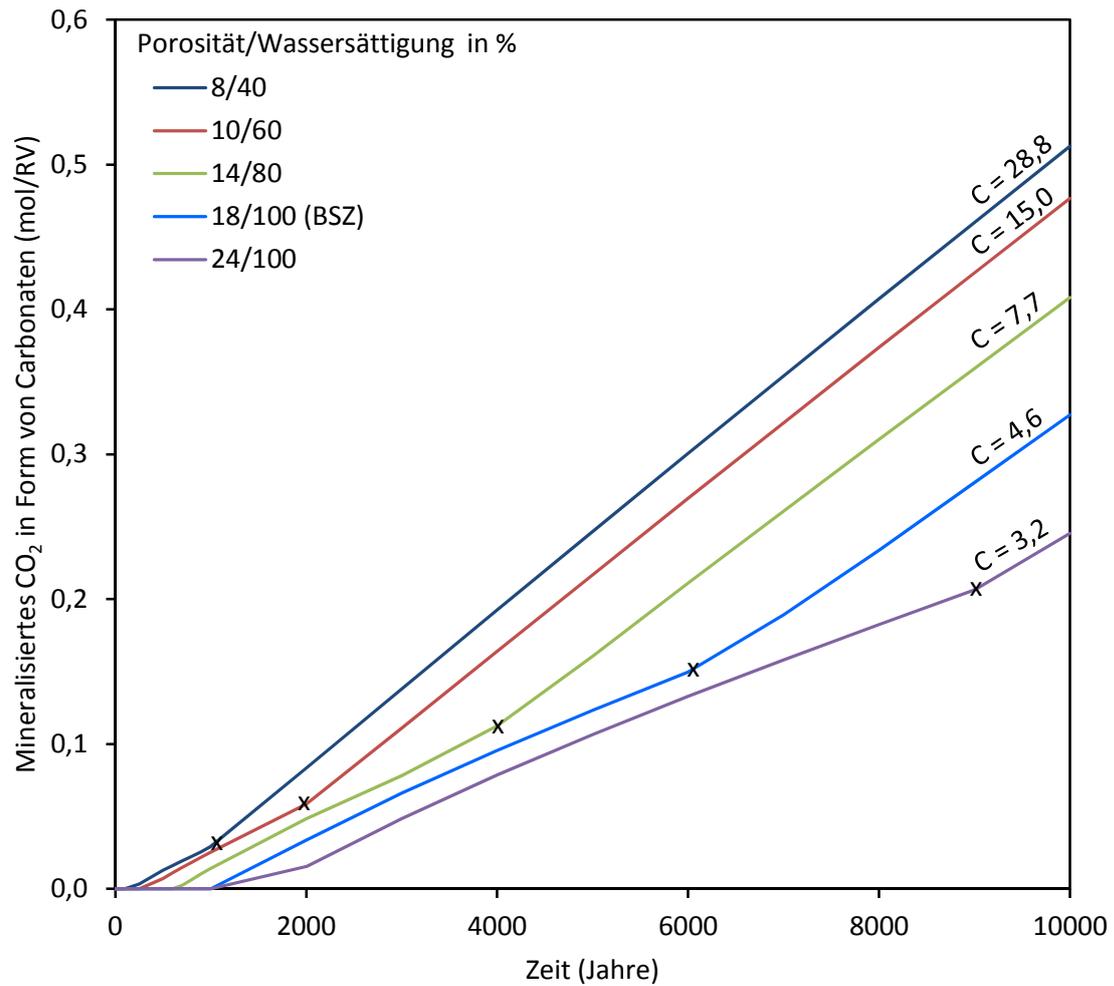


Abbildung 31: Gesamtmineralisierung von CO₂ im Zeitraum von 10000 Jahren, für verschiedene Porosität-Wassersättigung-Szenarien

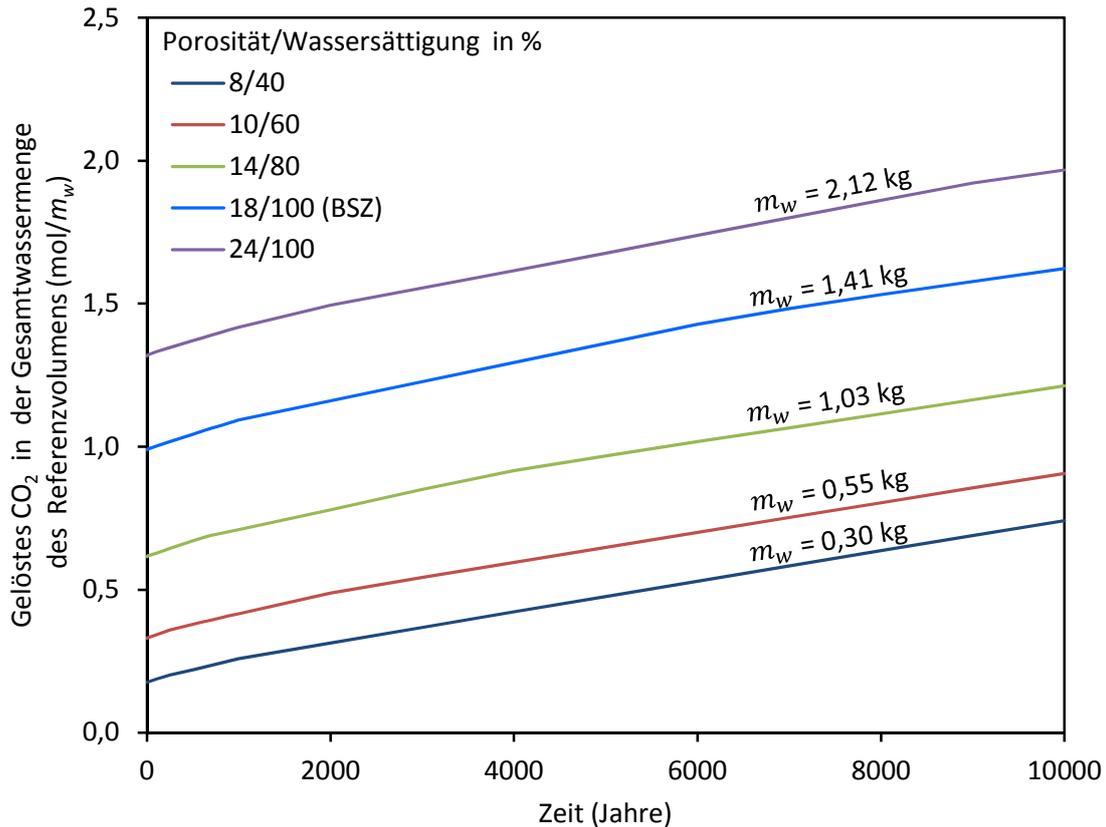


Abbildung 32: Gelöstes CO₂ im Wasser des Referenzvolumens im Zeitraum von 10000 Jahren, für verschiedene Porosität-Wassersättigung-Szenarien

Abb. 33 stellt die Ergebnisse der Simulationen für verschiedene Anfangsmole an CO₂ dar. Steht weniger CO₂ zur Verfügung als durch die Löslichkeit (ca. 0,6 mol/kgw) und die vorgegebene Wassermenge (1,41 kg) in Lösung gehen, dann erreicht die CO₂-Konzentration nicht die Sättigung und nimmt mit der Zeit ab. Je weniger Anfangsmole an CO₂ definiert werden, desto kleiner die CO₂-Konzentration im Formationsfluid. Mit 0,6 Anfangsmole CO₂ beträgt die Konzentration im Formationsfluid nach 10000 Jahren nur noch ca. 0,05 mol/kgw. Durch die geringere CO₂-Konzentration im Formationsfluid ist die initiale pH-Wert-Absenkung niedriger bzw. der pH-Wert-Anstieg in den 10000 Jahren größer. Das begünstigt die Ausfällung von Carbonaten, vor allem von Dolomit. Daraus folgt, dass eine stärkere Untersättigung des Formationsfluides an gelöstem CO₂ für die Mineralisierung von CO₂ förderlich ist. Je stärker sich das CO₂ im Reservoir durch Transportprozesse ausbreitet, desto höher wäre demnach die Mineralisierung.

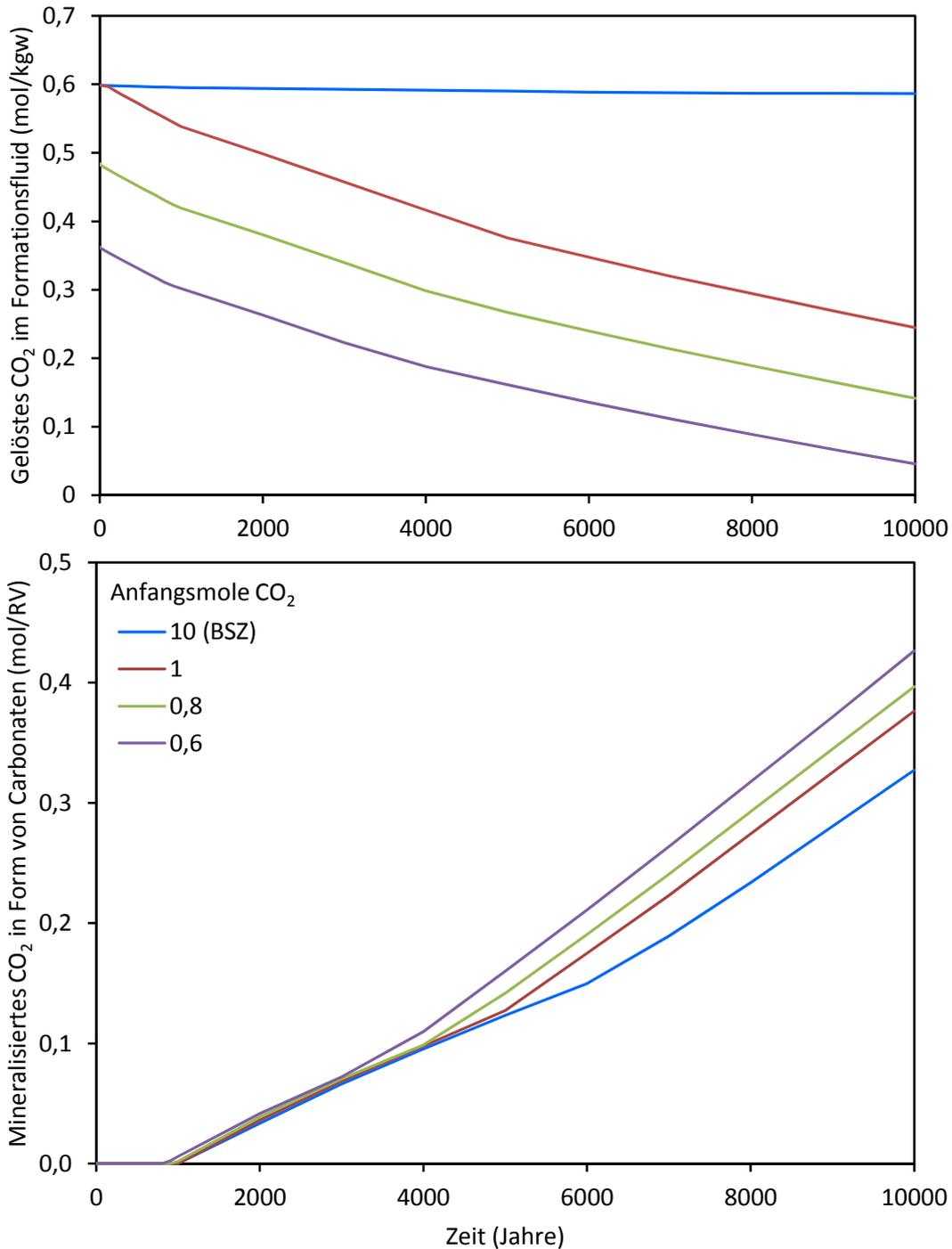


Abbildung 33: Gesamtmineralisierung von CO₂ im Zeitraum von 10000 Jahren, für verschiedene Sättigungszustände des Formationsfluides bezüglich CO₂

Abb. 34 stellt die Ergebnisse der Mineralisierung von CO₂ für die 6 Druckszenarien dar. Nach De Lucia et al. (2012) liegt die Fugazität von CO₂ bei einer Temperatur von 35°C und einem Druck zwischen 55 und 80 bar im Bereich von 39,3 bis 47,3 bar. Die Fugazität von CO₂ wirkt sich auf die Löslichkeit im Formationsfluid aus. Bei einer konstanten Fugazität von 39,3 bar sinkt die Löslich-

keit von CO₂ von 0,51 mol/kgw am Anfang der Simulation auf 0,50 mol/kgw nach 10000 Jahren. Bei einer konstanten Fugazität von 47,3 bar beträgt die Löslichkeit von CO₂ am Anfang 0,61 mol/kgw und am Ende der Simulation 0,60 mol/kgw. Mit einem Druckanstieg von 25 bar steigt die Löslichkeit von CO₂ im Formationsfluid demnach um 0,1 mol/kgw an. In Hinblick auf die Mineralisierung von CO₂ ist dieser Einfluss jedoch zu vernachlässigen. Die Ausfällung von Dolomit ist bei geringerer Löslichkeit von CO₂ minimal höher.

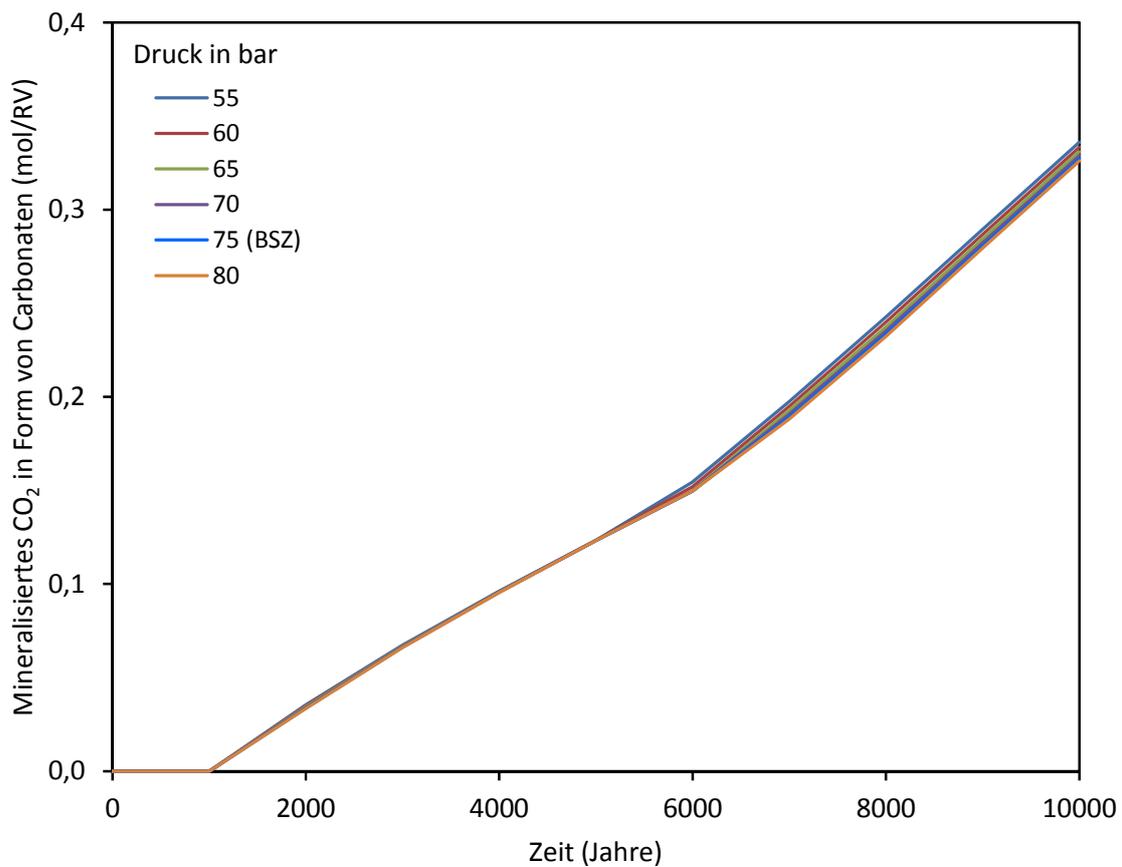


Abbildung 34: Gesamtmineralisierung von CO₂ im Zeitraum von 10000 Jahren, für verschiedene Druckszenarien

5.2 Kopplung von geochemischen und Reservoirsimulationen

5.2.1 Kopplungsansatz

Die geochemischen Simulationen haben den Einfluss der Mineralauswahl und Fluidzusammensetzung, der reaktiven Oberfläche und der Eingangsgrößen, in Zusammenhang mit der CO₂-Ausbreitung auf die Mineralisierung von CO₂ ge-

zeigt. Aus vorangegangenen Reservoirsimulationen kann die CO₂-Ausbreitung, das heißt die zeitliche und räumliche Verteilung von überkritischem und gelöstem CO₂ im Reservoir, abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung der Eigenschaften und Einschränkungen des geochemischen Modells, wird ein Ansatz entwickelt, der durch die Kopplung von geochemischen und Reservoirsimulationen die Quantifizierung der Mineralisierung von CO₂ auf Reservoirskala erlaubt. Dafür werden Kopplungskriterien ausgearbeitet, die die Schnittstellen zwischen beiden Modellen nutzen. Praktikabel ist der Kopplungsansatz durch die analytische Skalierung der Ergebnisse von geochemischen Simulationen für verschiedene Porosität-Wassersättigung-Szenarien.

5.2.2 Analytische Skalierung von Porosität-Wassersättigung-Szenarien

Die geochemischen Simulationen für verschiedene Porosität-Wassersättigung-Szenarien zeigen, dass der Einfluss von Porosität und Wassersättigung auf die Mineralisierung von CO₂ skalierbar ist, was sich in der systematischen Verschiebung der Ergebnisse auf der x- und y-Achse (Abb. 31) widerspiegelt. Mit Gleichung (11) und (12) kann die Mineralisierung von CO₂ für jede Porosität und Wassersättigung aus einer Referenzsimulation wie folgt berechnet werden (Klein et al., 2013):

$$t_x = \frac{C_{ref}}{C_x} \cdot t_{ref} \quad (12)$$

$$n_{i,x}(t_x) = \frac{\varphi_x \cdot S_{w,x}}{\varphi_{ref} \cdot S_{w,ref}} \cdot n_{i,ref}(t_{ref}) \quad (13)$$

Darin ist t der Zeitschritt, C das Mineral-zu-Wasser-Verhältnis, $n_i(t)$ die Mole eines Minerals i zum Zeitpunkt t , φ die Porosität und S_w die Wassersättigung, ref und x kennzeichnen jeweils die Referenzsimulation und das gesuchte Simulationsergebnis. Die analytische Skalierung der Ergebnisse erlaubt, die Porositäts- und Wassersättigungsdaten der Reservoirsimulation gezielt für eine Quantifizierung der Mineralisierung von CO₂ auf Reservoirskala zu nutzen.

5.2.3 Heranziehen vorangegangener Reservoirsimulationen

Für den Pilotstandort Ketzin liegen sowohl ein geologisches Modell als auch Reservoirsimulationen vor (Abschnitt 2.5.4). Aus den Vorhersagen der Reservoirsimulation geht die räumliche und zeitliche Ausbreitung von gasförmigem und gelöstem CO₂ im untersuchten Zeitraum von 10000 Jahren hervor. Die Reservoirsimulation, die für die Kopplung mit dem geochemischen Modell verwendet wird, wurde mit ECLIPSE 100 (Schlumberger, 2009) durchgeführt und ist in Kempka et al. (2010) näher beschrieben. Abb. 35 stellt die Entwicklung des Anteils an gasförmigem und gelöstem CO₂, bei einer injizierten Gesamtmenge von knapp 70000 t, dar. Der Anteil an gasförmigem CO₂ nimmt kontinuierlich durch die Lösung im Formationsfluid ab, sodass nach 10000 Jahren nahezu das gesamte CO₂ im Formationswasser gelöst ist. Dabei ist Diffusion als Transportprozess in der Reservoirsimulation berücksichtigt, was die Lösung von CO₂ im Formationsfluid beschleunigt.

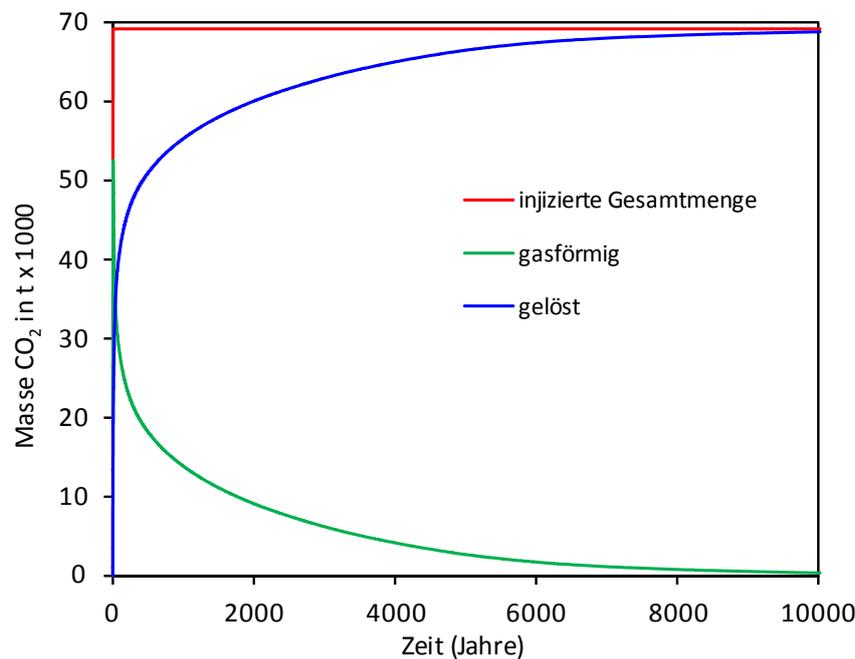


Abbildung 35: Anteil an gasförmigem und gelöstem CO₂ von der injizierten Gesamtmenge im Reservoir im Zeitraum von 10000 Jahren

5.2.4 Schrittweise Umsetzung der Kopplung

Die Methode, um die Ergebnisse der geochemischen Simulationen mit dem der Reservoirsimulation zu verknüpfen, ist in Klein et al. (2013) beschrieben. Dabei wird jedem Element des 3D-Grids, das die Auswahlkriterien erfüllt, eine Mineralisationsrate für den Zeitraum der CO₂-Exposition zugeordnet. Dafür wird die Porosität, der Zeitraum der CO₂-Exposition, die Gassättigung (bzw. Wassersättigung) und die CO₂-Konzentration spezifisch ermittelt. Abb. 36 stellt schematisch die Kopplungsparameter dar, die von den geochemischen Simulationen und der Reservoirsimulation benötigt werden. Bei der Kopplung wird zwischen Elementen, die eine Gasphase aufweisen und solchen, die nur gelöstes CO₂ enthalten, unterschieden. Während die Anwesenheit einer CO₂-Gasphase die Vollsättigung des Formationswassers mit gelöstem CO₂ garantiert, ist bei Abwesenheit einer Gasphase, mit variablen CO₂-Konzentrationen zu rechnen, auf die sich auch der Verbrauch von CO₂ durch die Mineralisierung direkt auswirkt. Die Bewertung erfolgt für den Zeitraum von 10000 Jahren mit einer festen Zeitdiskretisierung. Im Folgenden wird die Umsetzung der Kopplung schrittweise erläutert (Abb. 37).

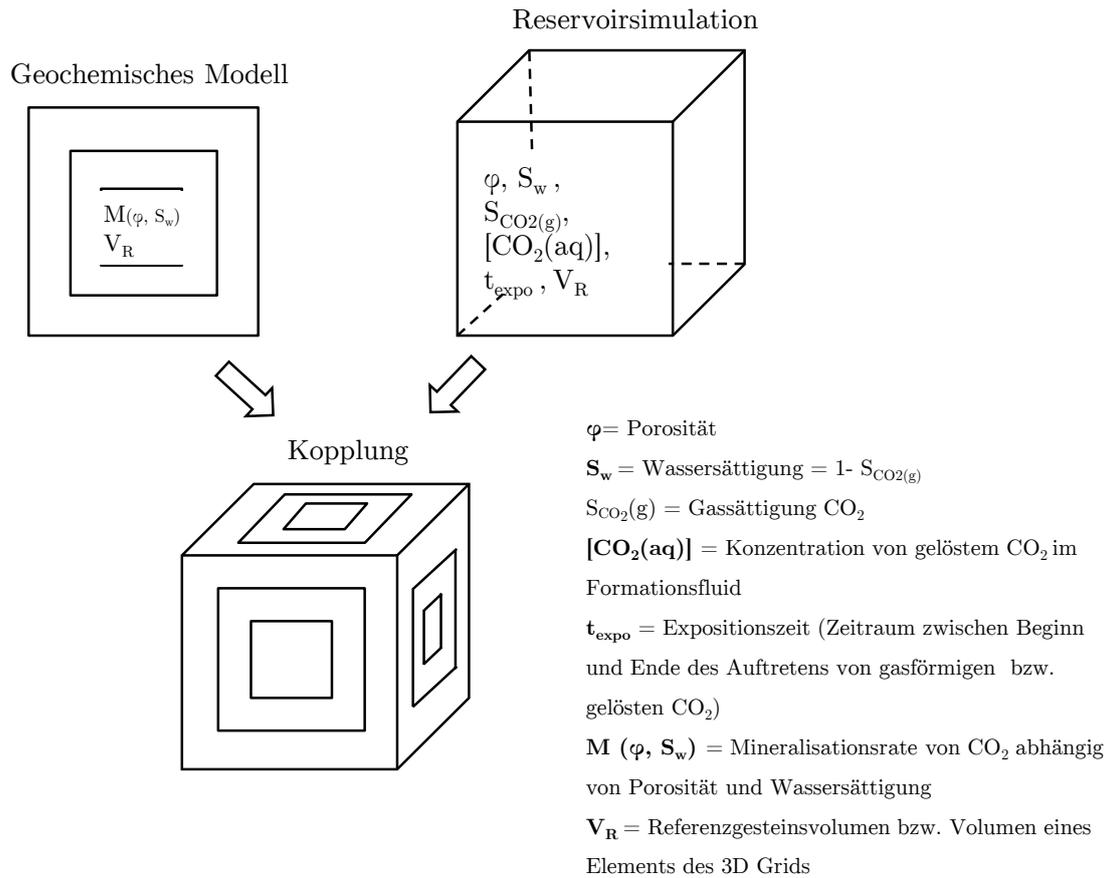


Abbildung 36: Benötigte Kopplungsparameter für die Kopplung der Ergebnisse von geochemischen und Reservoirsimulationen

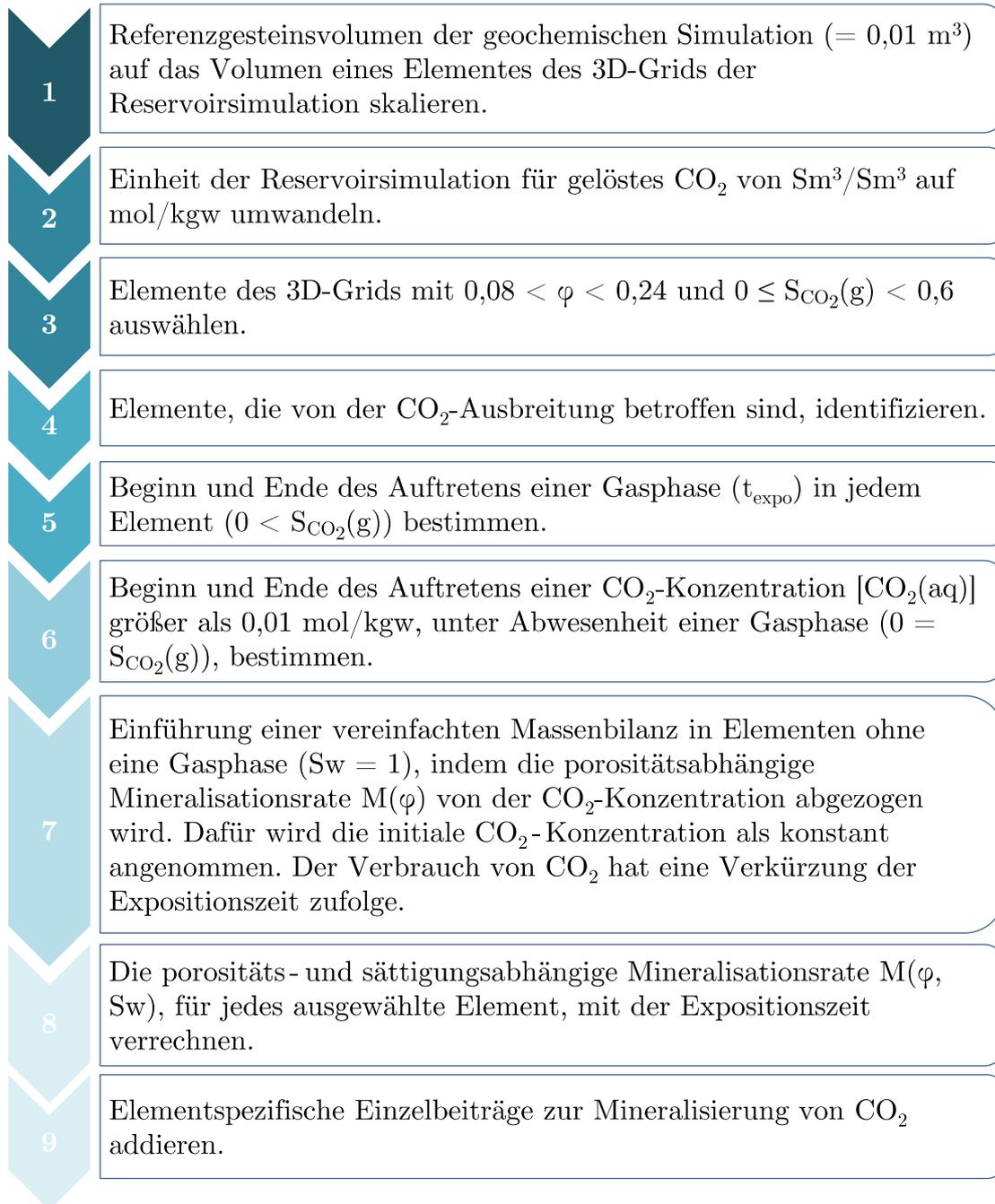


Abbildung 37: Vorgehensweise zur Umsetzung der Kopplung von geochemischen und Reservoirsimulationen

5.2.5 Ergebnisse

Abb. 38 stellt das geochemisch aktive Reservoirvolumen, nach den Kopplungskriterien von Abschnitt 5.2.4, im Zeitraum von 10000 Jahren dar. Das zur Mineralisierung von CO₂ beitragende Reservoirvolumen setzt sich aus den Elementen zusammen, in denen entweder eine freie Gasphase vorkommt oder die unter Abwesenheit einer Gasphase eine CO₂-Konzentration von über 0,01 mol/kgw auf-

weisen. Es wird deutlich, dass die Anzahl von Elementen mit einer freien Gasphase klein ist, im Verhältnis zu der mit nur gelöstem CO₂. Die Migration von gelöstem CO₂ durch Diffusion fördert die Lösung von gasförmigem CO₂ im Formationsfluid und führt großräumig zu niedrigen Konzentrationen. Die gesamte CO₂-Ausbreitung (einschließlich $[\text{CO}_2(\text{aq})] < 0,01 \text{ mol/kgw}$) ist dadurch um ein Vielfaches größer, als das geochemisch aktive Reservoirvolumen. Dieses steigt in 1500 Jahren auf knapp $25 \times 10^6 \text{ m}^3$ an und fällt dann auf $6,4 \times 10^6 \text{ m}^3$ nach 10000 Jahren ab. Das entspricht jeweils 3,5% und 0,8% des Reservoirvolumens, das von der CO₂-Ausbreitung betroffen ist.

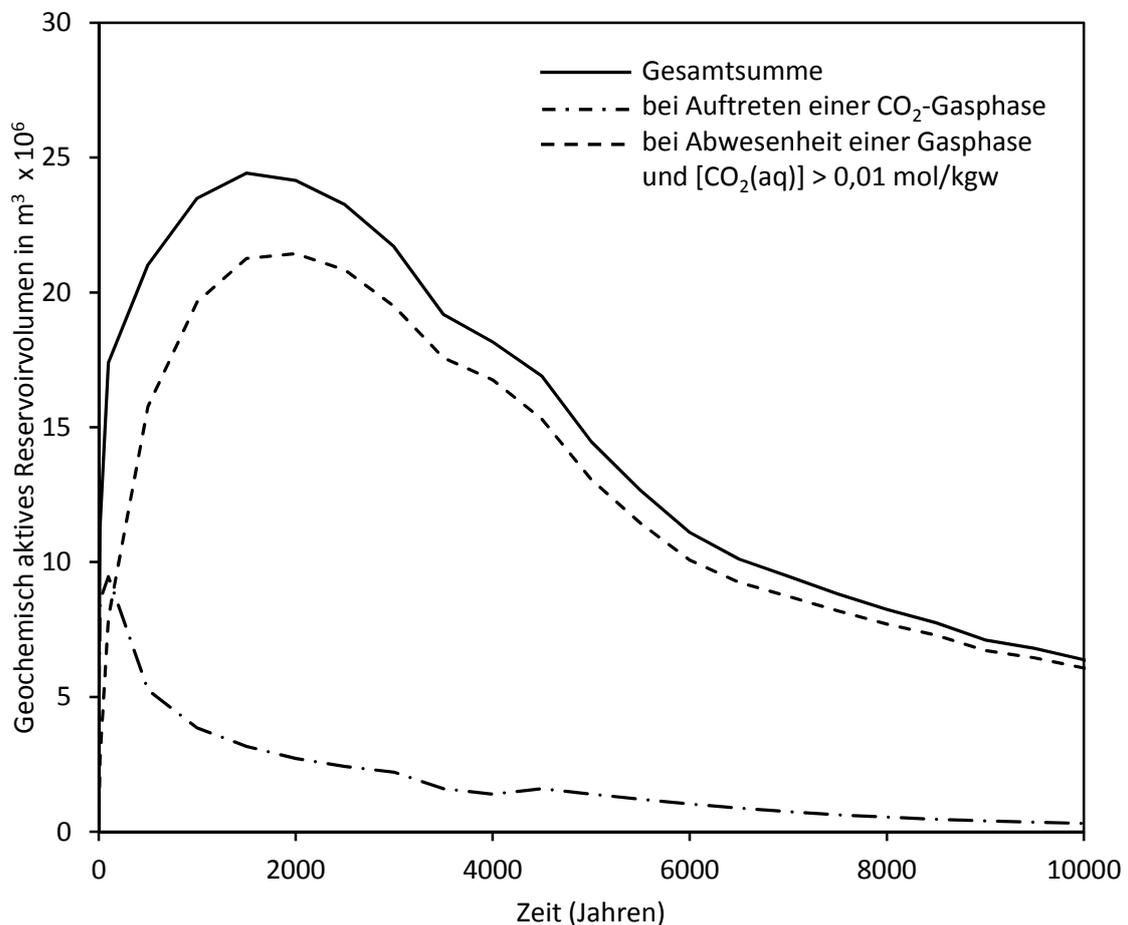


Abbildung 38: Geochemisch aktives Reservoirvolumen (nach den Kopplungskriterien von 5.2.4) im Zeitraum von 10000 Jahren (Klein et al., 2013)

Abb. 39 stellt das Ergebnis der Kopplung für die Mineralisierung von CO₂ im Reservoir dar. Der stufenweise lineare Anstieg der Mineralisierung von CO₂ in den geochemischen Simulationen resultiert in einer Wachstumsfunktion des Typs

$\ln(x)$ auf Reservoirskala. Nach 10000 Jahren sind 17000 t CO₂ in Form von Carbonaten mineralisiert, das entspricht etwa 25% der Gesamtinjektionsmenge. Die Mineralisierung von CO₂ ist nach 10000 Jahren nicht abgeschlossen und würde über den betrachteten Zeitraum hinaus solange fortschreiten, bis chemisches Gleichgewicht erreicht wird bzw. bis kein Element des 3D-Grids mehr die Kopplungskriterien erfüllt.

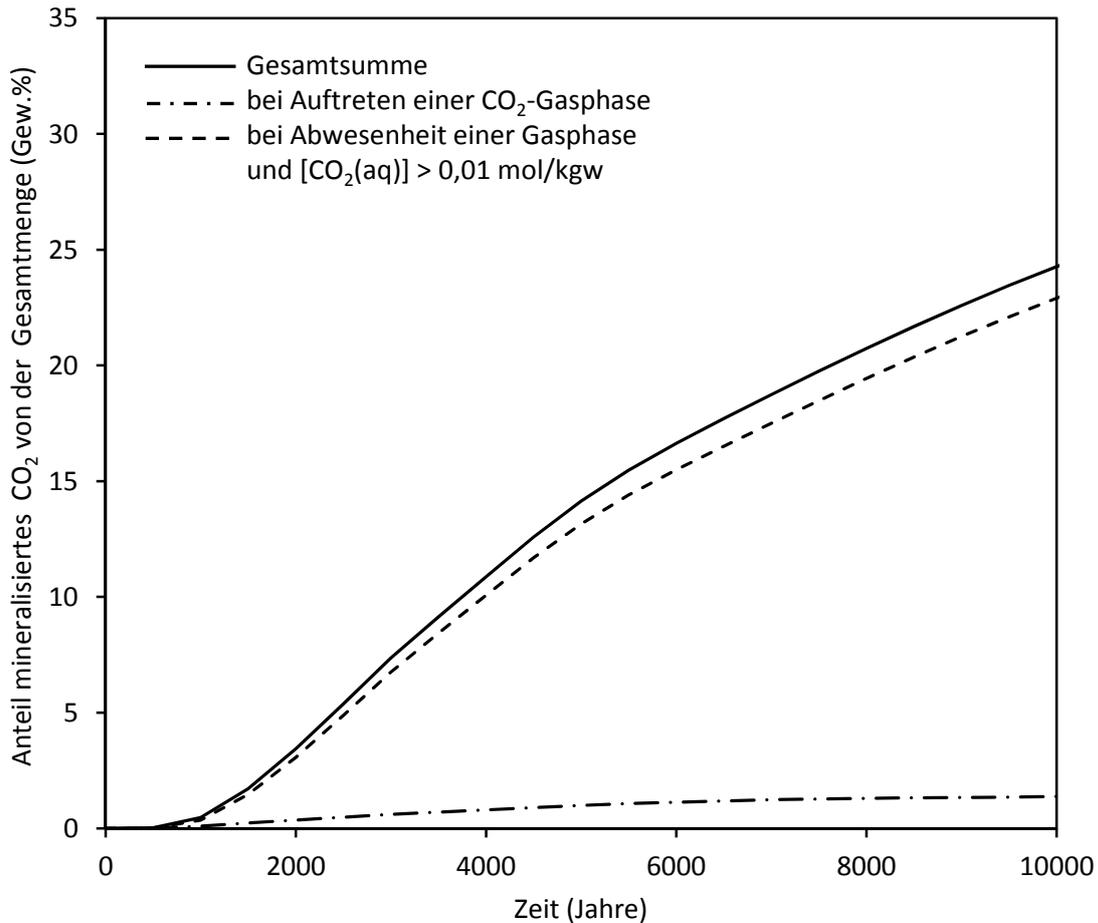


Abbildung 39: Gesamtmineralisierung von CO₂ auf Reservoirskala für das geochemisch aktive Reservoirvolumen (Abb. 38) im Zeitraum von 10000 Jahren (Klein et al., 2013)

5.3 Kritische Betrachtung

Mit dem Ziel der Quantifizierung der Langzeitmineralisierung von CO₂ auf Reservoirskala für den Pilostandort Ketzin, wird in dieser Arbeit ein Ansatz vorgestellt, der die Ergebnisse von geochemischen und Reservoirsimulationen mit einander verbindet. Die Vielzahl an geochemischen Simulationen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für die Entwicklung des Kopp-

lungsansatzes. Die Möglichkeit, die Mineralisierung für verschiedene Porosität-Wassersättigung-Szenarien zu skalieren, spielt dabei eine entscheidende Rolle. Während die Variabilität und Unsicherheit des geochemischen Modells im Rahmen von Kapitel 3 und 4 untersucht werden, geht die nähere Betrachtung der Reservoirsimulation über den Umfang der Arbeit hinaus. Indem die räumliche und zeitliche Variabilität der Kopplungsparameter und Einflussgrößen separat ermittelt werden, können Ergebnisse kritisch beleuchtet und Wechselwirkungen gezielt erfasst werden. Damit trägt die methodische Vorgehensweise auch zum Prozessverständnis bei. Darüber hinaus ist die benötigte Rechenzeit im Vergleich zur reaktiven Transportsimulation gering und der Ansatz dadurch praktikabel.

Nachteile des Ansatzes gegenüber einer reaktiven Transportsimulation sind, dass die Veränderung der Fluidzusammensetzung durch Strömungs- und Transportprozesse nicht berücksichtigt und eine einheitliche Mineralogie angenommen werden. Die Grundwasserbewegung schafft fortlaufend neue Randbedingungen, die sich auf den Verlauf der geochemischen Reaktion und die Einstellung hydrochemischer Gleichgewichte auswirken können (Parey, 1987). Gleichwohl bleibt die pH-Wert-Senkung durch die Lösung von CO₂ im Formationsfluid, die Hauptantriebskraft für geochemische Reaktionen und die Untersuchung der CO₂-Ausbreitung demnach vorrangig. Das beweisen auch reaktive Transportsimulationen, in denen die Verteilung der Ionenkonzentrationen mit dem pH-Wert des Formationswassers korreliert (Okuyama et al., 2013). Hinzukommt, dass der Druckgradient, der einer der Faktoren ist, welcher die Mehrphasenströmung steuert, nach Ende der Injektion abnimmt. Im Gegensatz dazu, ist die Mineralisierung von CO₂ ein langsamer Prozess, der im Laufe der Jahrhunderte (und Jahrtausende) an Bedeutung gewinnt.

Jedes komplexe System verlangt nach komplexitätsreduzierenden Maßnahmen, um es zu verstehen. Der Lösungsansatz sollte dabei auf die konkrete Problemstellung zugeschnitten werden. In einem vollgekoppelten numerischen Modell liegt der Schwerpunkt auf der Wechselwirkung der Prozesse, mit der zugrundeliegenden Annahme, dass jeder integrierte Prozess unverzichtbar für die Lösung des Problems ist. Bei einer großen Raum- und Zeitskala kann ein vollgekoppeltes

Modell jedoch zu einer rein numerischen Herausforderung werden, was einen Verlust der Repräsentativität und die Verzerrung der Problemstellung zur Folge hat. Die Schwierigkeit reaktive Transportsimulationen durchzuführen, die die Quantifizierung der Langzeitmineralisierung von CO₂ auf Reservoirskala ermöglichen, rechtfertigt die Suche nach neuen Ansätzen. Solange die Validierung von Langzeitmodellen nicht möglich ist, wird kein Modell eine zuverlässige Prognose liefern. Beim Umgang mit hochkomplexen natürlichen Systemen, sind die stetige Entwicklung und der Vergleich unterschiedlicher Ansätze der einzige Weg zu vertrauenswürdigeren Prognosen. (Klein et al., 2013)

6. ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG UND AUSBLICK

Die Mineralisierung von CO₂ gehört zu den Stabilisierungsmechanismen, die bei der CO₂-Speicherung zur Langzeitsicherheit beitragen. Dabei wird das CO₂ in einem langsamen Prozess im Reservoir in Form von Carbonaten immobilisiert. Welche Carbonate, in welcher Zeitabhängigkeit und Menge ausfallen, hängt von verschiedenen Faktoren ab, die standortspezifisch ermittelt werden. Der Zeitraum, den es zu untersuchen gilt, beträgt dabei mehrere tausend Jahre. Vorhersagen zur Langzeitmineralisierung von CO₂ erfolgen über numerische Langzeitmodelle, die nicht validiert werden können. Dabei stellt sich die Frage nach der Vertrauenswürdigkeit der Prognose.

Ziel dieser Arbeit ist die Quantifizierung der Langzeitmineralisierung von CO₂ am Pilotstandort Ketzin, basierend auf geochemischer Modellierung mit dem Programm PHREEQC. Im Mittelpunkt steht die Bewertung der Vertrauenswürdigkeit der Prognose durch die systematische Aufschlüsselung der Einflussgrößen im Modellierungsprozess. Darüber hinaus soll die Vorgehensweise durch die ganzheitliche Bearbeitung der Problemstellung zur Formalisierung des Modellierungsprozesses beitragen, neue Argumentationspfade hervorbringen und den interdisziplinären Austausch fördern. Der Lösungsweg gliedert sich in vier aufeinander aufbauende Abschnitte.

Als erstes wird das Untersuchungsgebiet beschrieben. Der Pilotstandort Ketzin liegt 25 km westlich von Berlin, im östlichen Teil der Roskow-Ketzin-Doppelantiklinalen. Nahezu 70000 t CO₂ wurden, mit einer durchschnittlichen Injektionsrate von 45 t pro Tag, in die 650 m tiefen Sandsteine der Stuttgart-Formation eingespeist. Die Reservoirtemperatur beträgt 34°C und der Druck 60 bar. Das Formationsfluid ist NaCl dominiert und weist eine Gesamtmineralisation von 231-250 g/l auf. Die Mineralogie der Sandsteine wird von Quarz, Plagioklas und Kalifeldspat bestimmt. Tonminerale, wie Muskovit, Illit und Chlorit, sind in moderaten Mengen vertreten. Porenzemente, darunter Anhydrit, Analcim und Dolomit, treten unregelmäßig auf.

Im zweiten Schritt wird das geochemische Modell umfassend charakterisiert. Die Eingangsgrößen werden in einem Ursache-Wirkungs-Diagramm klassifiziert, so dass sich die Haupteingangsgrößen, darunter Primärminerale, Fluidzusammensetzung, CO_2 -Fugazität, Reaktionskinetik und Sekundärminerale in Nebeneingangsgrößen aufgliedern. Außerdem lassen sich prognoseschwächende Faktoren identifizieren, die infolge komplexitätsreduzierender Maßnahmen auftreten, um das reale System in das Modell zu überführen. Dazu gehören Vereinfachungen, Annahmen, Limitationen und Imponderabilien. Im Umgang mit diesen, kommen Szenarienanalyse, Sensitivitätsprüfung und der Vergleich von Simulatoren und Datenbanken zum Einsatz.

Als nächstes steht die Aufstellung eines repräsentativen geochemischen Modells vom Pilotstandort Ketzin im Vordergrund. Standortübergreifende Methoden helfen die prozessrelevanten Reservoirseigenschaften zu erkennen und den Ausgangszustand zu definieren. Im Basisszenario sind nach 10000 Jahren 0,33 Mol CO_2 im Referenzvolumen von $0,01 \text{ m}^3$ als Siderit und Dolomit mineralisiert. Die Auswirkungen von Mineralauswahl und reaktiver Oberfläche werden in einer Szenarienanalyse bzw. Sensitivitätsprüfung untersucht. Die fünffache Mineralisierung ergibt sich, wenn Analcim als Primär- und Dawsonit als Sekundärmineral im Modell enthalten sind. Die Sensitivitätsprüfung zeigt, dass die Lösungsrate von Chlorit und Illit die Mineralisationsrate von CO_2 bestimmen.

Die Quantifizierung der Mineralisierung auf Reservoirskala erfolgt in einem innovativen Ansatz durch die Kopplung der Ergebnisse von geochemischen und Reservoirsimulationen. Dafür wird der Einfluss von Porosität, Wassersättigung, CO_2 -Konzentration und Druck auf die Mineralisierung von CO_2 ermittelt. Die analytische Skalierung der Ergebnisse für verschiedene Porosität-Wassersättigung-Szenarien erlaubt, jedem Element des 3D-Grids, das die Auswahlkriterien erfüllt, eine Mineralisationsrate für den Zeitraum der CO_2 -Exposition zuzuordnen. Dabei wird zwischen Elementen, die eine Gasphase aufweisen und solchen, die nur gelöstes CO_2 enthalten, unterschieden. Nach 10000 Jahren sind 17000 t CO_2 in Form von Carbonaten mineralisiert, das entspricht etwa 25% der Gesamtinjektionsmenge.

Die kritische Betrachtung des Modellierungsprozesses legt die Grenzen und Interpretationsspielräume des geochemischen Modells offen. Diese resultieren z.B. aus der Vereinfachung der mineralogischen Zusammensetzung, der Gleichgewichtsbetrachtung mit dem Formationsfluid, einer eingeschränkten Datenverfügbarkeit zur Parametrisierung von kinetischen Reaktionen und den Gültigkeitsgrenzen von Aktivitätsmodellen. Gleichzeitig stellt diese Arbeit einen Beitrag zur Formalisierung des Modellierungsprozesses dar. Die methodische Vorgehensweise eröffnet die Möglichkeit, gezielt nach neuen Lösungsansätzen zu suchen und konkrete Anforderungen an standortspezifische Daten zu formulieren.

Künftige Arbeiten zur Verbesserung der Vertrauenswürdigkeit von Langzeitvorhersagen bei der CO₂-Speicherung sollten sich darauf konzentrieren, Erkenntnisse aus CO₂-Analoga und Laborversuchen zu sammeln und systematisch in die Modellierung einfließen zu lassen. In Hinblick auf die Kopplung von geochemischer und Reservoirsimulation müssen die Ergebnisse mit reaktiven Transportmodellen verglichen werden. Kopplungskriterien sollten, über weitere Parameter, an die räumliche und zeitliche Variabilität im Reservoir angepasst werden. Schließlich gilt es, die in dieser Arbeit entwickelten Methoden auf gekoppelte Modelle zu übertragen, um die Implikationen von Eingangsgrößen zu erfassen.

Literaturverzeichnis

- Aagaard, P. & Helgeson, H. C., **1982**. *Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions; I, Theoretical considerations*. American Journal of Science, Vol. 282(3), pp. 237-285
- Appelo, C. & Postma, D., **2009**. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd ed. CRC Press, USA
- Audigane, P., Gaus, I., Czernichowski-Lauriol, I., Pruess, K., Xu, T., **2007**. *Two-dimensional reactive transport modeling of CO₂ injection in a saline aquifer at the Sleipner site, North Sea*. American Journal of Science, Vol. 307(7), pp. 974-1008
- Bachu, S., **2013**. *Drainage and Imbibition CO₂/Brine Relative Permeability Curves at in Situ Conditions for Sandstone Formations in Western Canada*. Energy Procedia, Elsevier BV, Vol. 37, pp. 4428-4436
- Bachu, S. & Bennion, D. B., **2009**. *Chromatographic partitioning of impurities contained in a CO₂ stream injected into a deep saline aquifer: Part 1. Effects of gas composition and in situ conditions*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 3(4), pp. 458 – 467
- Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N. P., Mathiassen, O. M., **2007**. *CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 1(4), pp. 430 – 443
- Balashov, V. N., Guthrie, G. D., Hakala, J. A., Lopano, C. L., Rimstidt, J. D., Brantley, S. L., **2013**. *Predictive modeling of CO₂ sequestration in deep saline sandstone reservoirs: Impacts of geochemical kinetics*. Applied Geochemistry, Elsevier BV, Vol. 30, pp. 41-56
- Batini, C. & Scannapieco, M., **2006**. *Data quality: concepts, methodologies and techniques*. Springer
- Bear, J., **1972**. *Dynamics of fluids in porous media*. Eisevier, New York, 764p
- Bergmann, P., Schmidt-Hattenberger, C., Kiessling, D., Rucker, C., Labitzke, T., Hennings, J., Baumann, G., Schütt, H., **2012**. *Surface-downhole electrical resistivity tomography applied to monitoring of CO₂ storage at Ketzin, Germany*. Geophysics, Society of Exploration Geophysicists, Vol. 77(6), pp. B253-B267
- Bethke, C. M., **2008**. *Geochemical and biogeochemical reaction modeling*. Cambridge University Press
- Beutler G. & Häusser, I., **1982**. *Über den Schilfsandstein in der DDR: Zeitschrift für Geologische Wissenschaften*. v. 10, p. 511– 525
- Cantucci, B., Montegrossi, G., Vaselli, O., Tassi, F., Quattrocchi, F., Perkins, E. H., **2009**. *Geochemical modeling of CO₂ storage in deep reservoirs: The Weyburn Project (Canada) case study*. Chemical Geology, Vol. 265(1-2), pp. 181 – 197
- Christensen, N., Sherlock, D., Dodds, K., **2006**. *Monitoring CO₂ injection with cross-hole electrical resistivity tomography*. Exploration Geophysics, CSIRO Publishing, Vol. 37(1), pp. 44

- Davis, S. & De Wiest, R., **1969**. *Flow through porous media*. Porosity and permeability of natural materials, pp. 54-91
- De Lucia, M., Bauer, S., Beyer, C., Kühn, M., Nowak, T., Pudlo, D., Reitenbach, V. and Stadler, S., **2012**. *Modelling CO₂-induced fluid rock interactions in the Altensalzwedel gas reservoir. Part I: from experimental data to a reference geochemical model*. Environ Earth Sci, Springer Science + Business Media, Vol. 67(2), pp. 563-572
- Dethlefsen, F., Haase, C., Ebert, M., Dahmke, A., **2011**. *Effects of the variances of input parameters on water-mineral interactions during CO₂ sequestration modeling*. Energy Procedia, Elsevier BV, Vol. 4, pp. 3770-3777
- Duan, Z. & Sun, R., **2003**. *An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar*. Chemical Geology, Vol. 193(3-4), pp. 257 – 271
- English, P., **2001**. *Formation of analcime and moganite at Lake Lewis, central Australia: significance of groundwater evolution in diagenesis*. Sedimentary Geology, Elsevier, Vol. 143(3), pp. 219-244
- Fetter, C.W., **2000**. *Applied Hydrogeology*. 4th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Fischer, S., Liebscher, A., Zemke, K., De Lucia, M., Ketzin Team, **2013**. *Does Injected CO₂ Affect (Chemical) Reservoir System Integrity? - A Comprehensive Experimental Approach*. Energy Procedia, Elsevier BV, Vol. 37, pp. 4473-4482
- Förster, A., Norden, B., Zinck-Jrgensen, K., Frykman, P., Kulenkampff, J., Spangenberg, E., Erzinger, J., Zimmer, M., Kopp, J., Borm, G. and others, **2006**. *Baseline characterization of the CO₂SINK geological storage site at Ketzin, Germany*. Environmental Geosciences, American Association of Petroleum Geologists, Vol. 13(3), pp. 145-161
- Förster, A., Schöner, R., Förster, H.-J., Norden, B., Blaschke, A.-W., Luckert, J., Beutler, G., Gaupp, R., Rhede, D., **2010**. *Reservoir characterization of a CO₂ storage aquifer: The Upper Triassic Stuttgart Formation in the Northeast German Basin*. Marine and Petroleum Geology, Elsevier, Vol. 27(10), pp. 2156-2172
- Gaus, I., **2010**. *Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in Sedimentary rocks*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 4(1), pp. 73 – 89
- Gaus, I., Audigane, P., André, L., Lions, J., Jacquemet, N., Durst, P., Czernichowski-Lauriol, I., Azaroual, M., **2008**. *Geochemical and solute transport modelling for CO₂ storage, what to expect from it?* International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 2(4), pp. 605 – 625
- Gaus, I., Azaroual, M., Czernichowski-Lauriol, I., **2005**. *Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea)*. Chemical Geology, Vol. 217(3-4), pp. 319 – 337
- Gaus, I., Guern, C. L., Pearce, J., Pauwels, H., Shepherd, T., Hatzilynnis, G., Metaxas, A., **2005**. *Comparison of long-term geochemical interactions at two natural CO₂-analogues: Montmiral (Southeast Basin, France) and Messokampos*

- (*Florina Basin, Greece*) case studies. *Greenhouse Gas Control Technologies* 7, Elsevier Science Ltd, pp. 561 – 569
- Gherardi, F., Audigane, P., Gaucher, E. C., **2012**. *Predicting long-term geochemical alteration of wellbore cement in a generic geological CO₂ confinement site: Tackling a difficult reactive transport modeling challenge*. *Journal of Hydrology*, Elsevier BV, Vol. 420-421, pp. 340-359
- Giese, R., Henninges, J., Lüth, S., Morozova, D., Schmidt-Hattenberger, C., Würdemann, H., Zimmer, M., Cosma, C., Juhlin, C., **2009**. *Monitoring at the CO₂ SINK site: A concept integrating geophysics, geochemistry and microbiology*. *Energy Procedia*, Elsevier, Vol. 1(1), pp. 2251-2259
- Golubev, S., Bénézeth, P., Schott, J., Dandurand, J., Castillo, A., **2009**. *Siderite dissolution kinetics in acidic aqueous solutions from 25 to 100°C and 0 to 50atm pCO₂*. *Chemical Geology*, Elsevier BV, Vol. 265(1-2), pp. 13-19
- Gundogan, O., Mackay, E., Todd, A., **2011**. *Comparison of numerical codes for geochemical modelling of CO₂ storage in target sandstone reservoirs*. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, Vol. 89(9), pp. 1805-1816
- Gunter, W., Perkins, E. and Hutcheon, I., **2000**. *Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes*. *Applied Geochemistry*, Elsevier, Vol. 15(8), pp. 1085-1095
- Gunter, W. D., Bachu, S., Benson, S., **2004**. *The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage of carbon dioxide*. Geological Society, London, Special Publications, Vol. 233(1), pp. 129-145
- Haase, C., Dethlefsen, F., Ebert, M., Dahmke, A., **2013**. *Uncertainty in geochemical modelling of CO₂ and calcite dissolution in NaCl solutions due to different modelling codes and thermodynamic databases*. *Applied Geochemistry*, Elsevier BV, Vol. 33, pp. 306-317
- Hangx, S. J. & Spiers, C. J., **2009**. *Reaction of plagioclase feldspars with CO₂ under hydrothermal conditions*. *Chemical Geology*, Elsevier, Vol. 265(1), pp. 88-98
- Hanor, J. S., **1994**. *Physical and chemical controls on the composition of waters in sedimentary basins*. *Marine and Petroleum Geology*, Elsevier, Vol. 11(1), pp. 31-45
- Hellevang, H., Aagaard, P., Oelkers, E. H., Kvamme, B., **2005**. *Can dawsonite permanently trap CO₂?* *Environmental science & technology*, ACS Publications, Vol. 39(21), pp. 8281-8287
- Henninges, J., Liebscher, A., Bannach, A., Brandt, W., Hurter, S., Köhler, S., Möller, F., **2011**. *PT- and two-phase fluid conditions with inverted density profile in observation wells at the CO₂ storage site at Ketzin (Germany)*. *Energy Procedia*, Elsevier, Vol. 4, pp. 6085-6090
- Höding, T., Göthel, M. and Stackebrandt, W., **2009**. *Geologische Möglichkeiten für die CO₂-Speicherung in Brandenburg*. Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge 1/2, LBGR
- Ivanova, A., Juhlin, C., Lengler, U., Bergmann, P., Lüth, S., Kempka, T., **2013**.

- Impact of temperature on CO₂ storage at the Ketzin site based on fluid flow simulations and seismic data.* International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 19(0), pp. 775 – 784
- Ivanova, A., Kashubin, A., Juhojuntti, N., Kummerow, J., Hennings, J., Juhlin, C., Lüth, S., Ivandic, M., **2012.** *Monitoring and volumetric estimation of injected CO₂ using 4D seismic, petrophysical data, core measurements and well logging: a case study at Ketzin, Germany.* Geophysical Prospecting, Wiley Online Library, Vol. 60(5), pp. 957-973
- Johnson, J., Nitao, J., Steefel, C., Knauss, K., **2001.** *Reactive transport modeling of geologic CO₂ sequestration in saline aquifers. The influence of intra-aquifer shales and the relative effectiveness of structural solubility and mineral trapping during prograde and retrograde Sequestration.* Paper presented at First National Conference on Carbon Sequestration, Natl. Energy Technol. Lab., U.S. Dep. of Energy, Washington, D. C., 14–17 May.
- Johnson, J.W., Nitao, J. J., Knauss, K. G., **2004.** *Reactive Transport Modelling of CO₂ Storage in Saline Aquifers to Elucidate Fundamental Processes, Trapping Mechanisms, and Sequestration Partitioning.* Geological Society of London Special Publication on Carbon Sequestration Technologies, Lawrence Livermore National Laboratory
- Juanes, R., Spiteri, E. J., Orr, F. M., Blunt, M. J., **2006.** *Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage.* Water Resources Research, Wiley-Blackwell, Vol. 42(12)
- Juhlin, C., Giese, R., Zinck-Jørgensen, K., Cosma, C., Kazemeini, H., Juhojuntti, N., Lüth, S., Norden, B., Förster, A., **2007.** *3D baseline seismics at Ketzin, Germany: the CO₂ SINK project.* Geophysics, Society of Exploration Geophysicists, Vol. 72(5), pp. B121-B132
- Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., Snow, M. G., **2005.** *Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository.* Chemical Geology, Elsevier, Vol. 217(3), pp. 277-293
- Kaszuba, J. P., Janecky, D. R., Snow, M. G., **2003.** *Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon.* Applied Geochemistry, Elsevier, Vol. 18(7), pp. 1065-1080
- Kaszuba, J. P., Viswanathan, H. S., Carey, J. W., **2011.** *Relative stability and significance of dawsonite and aluminum minerals in geologic carbon sequestration.* Geophys. Res. Lett., Wiley-Blackwell, Vol. 38(8)
- Kaszuba, J. P., Williams, L. L., Janecky, D. R., Hollis, W. K., Tsimpanogiannis, I. N., **2006.** *Immiscible CO₂-H₂O fluids in the shallow crust.* Geochemistry, Geophysics, Geosystems, Wiley Online Library, Vol. 7(10)
- Kempka, T. & Kühn, M., **2013.** *Numerical simulations of CO₂ arrival times and reservoir pressure coincide with observations from the Ketzin pilot site, Germany.* Environ Earth Sci, Springer Science + Business Media, Vol. 70(8), pp. 3675-3685

- Kempka, T., Kühn, M., Class, H., Frykman, P., Kopp, A., Nielsen, C., Probst, P., **2010**. *Modelling of CO₂ arrival time at Ketzin-Part I*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier BV, Vol. 4(6), pp. 1007-1015
- Kempka, T., Klein, E., De Lucia, M., Tillner, E., Kühn, M., **2013**. *Assessment of Long-term CO₂ Trapping Mechanisms at the Ketzin Pilot Site (Germany) by Coupled Numerical Modelling*. Energy Procedia, Elsevier, Vol. 37, pp. 5419-5426
- Kiessling, D., Schmidt-Hattenberger, C., Schuett, H., Schilling, F., Krueger, K., Schoebel, B., Danckwardt, E., Kummerow, J., **2010**. *Geoelectrical methods for monitoring geological CO₂ storage: First results from cross-hole and surface-downhole measurements from the CO₂SINK test site at Ketzin (Germany)*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 4(5), pp. 816 – 826
- Klein, E., De Lucia, M., Kempka, T., Kühn, M., **2013**. *Evaluation of long-term mineral trapping at the Ketzin pilot site for CO₂ storage: An integrative approach using geochemical modelling and reservoir simulation*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier, Vol. 19, pp. 720-730
- Knauss, K. G., Johnson, J. W., Steefel, C. I., **2005**. *Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂*. Chemical Geology, Vol. 217(3-4), pp. 339 – 350
- Kossow, D., Krawczyk, C., McCann, T., Strecker, M., Negendank, J. F., **2000**. *Style and evolution of salt pillows and related structures in the northern part of the Northeast German Basin*. International Journal of earth sciences, Springer, Vol. 89(3), pp. 652-664
- Labus, K. & Bujok, P., **2011**. *CO₂ mineral sequestration mechanisms and capacity of saline aquifers of the Upper Silesian Coal Basin (Central Europe) - Modeling and experimental verification*. Energy, Vol. 36(8), pp. 4974 – 4982
- Landrot, G., Ajo-Franklin, J. B., Yang, L., Cabrini, S., Steefel, C. I., **2012**. *Measurement of accessible reactive surface area in a sandstone, with application to CO₂ mineralization*. Chemical Geology, Elsevier BV, Vol. 318-319, pp. 113-125
- Lasaga, A. C., **1981**. *Rate laws of chemical reactions*. Rev. Mineral.:(United States), Vol. 8
- Lengler, U., **2012**. *Einfluss von heterogenen Permeabilitätsfeldern auf die CO₂-Speicherung in salinen Aquiferen am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin*. Technische Universität Hamburg-Harburg
- Liebscher, A., Möller, F., Bannach, A., Köhler, S., Wiebach, Jü., Schmidt-Hattenberger, C., Weiner, M., Pretschner, C., Ebert, K., Zemke, J., **2013**. *Injection operation and operational pressure-temperature monitoring at the CO₂ storage pilot site Ketzin, Germany—Design, results, recommendations*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier, Vol. 15, pp. 163-173
- Lindeberg, E. & Bergmo, P., **2003**. *The long-term fate of CO₂ injected into an aquifer*. Greenhouse Gas Control Technologies, Vol. 1, pp. 489-494
- Liu, N., Liu, L., Qu, X., Yang, H., Wang, L., Zhao, S., **2011**. *Genesis of authigene*

- carbonate minerals in the Upper Cretaceous reservoir, Honggang Anticline, Songliao Basin: A natural analog for mineral trapping of natural CO₂ storage.* Sedimentary Geology, Vol. 237(3-4), pp. 166 – 178
- Lu, J., Kharaka, Y. K., Thordsen, J. J., Horita, J., Karamalidis, A., Griffith, C., Hakala, J. A., Ambats, G., Cole, D. R., Phelps, T. J., **2012.** *CO₂-rock-brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield CO₂ sequestration site, Mississippi, U.S.A.* Chemical Geology, Elsevier BV, Vol. 291, pp. 269-277
- Marini, L., **2007.** *Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling.* 1 ed. Elsevier, Vol. 11
- Martens, S., Kempka, T., Liebscher, A., Lüth, S., Möller, F., Myrntinen, A., Norden, B., Schmidt-Hattenberger, C., Zimmer, M., Kühn, M., **2012.** *Europe's longest-operating on-shore CO₂ storage site at Ketzin, Germany: a progress report after three years of injection.* Environmental Earth Sciences, Springer-Verlag, Vol. 67(2), pp. 323-334
- Martens, S., Liebscher, A., Möller, F., Henniges, J., Kempka, T., Lüth, S., Norden, B., Prevedel, B., Szizybalski, A., Zimmer, M. and others, **2013.** *CO₂ Storage at the Ketzin Pilot Site, Germany: Fourth Year of Injection, Monitoring, Modeling and Verification.* Energy Procedia, Elsevier, Vol. 37, pp. 6434-6443
- Mazor, E., **1992.** *Interpretation of water-rock interactions in cases of mixing and undersaturation.* Water-Rock Interaction, Kharaka & Maest (eds), Balkema, Rotterdam
- Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. and by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, P., **2005.** *IPCC, 2005. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*
- Mito, S., Xue, Z., Ohsumi, T., **2008.** *Case study of geochemical reactions at the Nagaoka CO₂ injection site, Japan.* International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier BV, Vol. 2(3), pp. 309-318
- Morozova, D., Wandrey, M., Alawi, M., Zimmer, M., Vieth, A., Zettlitzer, M., Würdemann, H., **2010.** *Monitoring of the microbial community composition in saline aquifers during CO₂ storage by fluorescence in situ hybridization.* International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 4(6), pp. 981 – 989
- Müller, E. & Papendieck, E., **1975.** *Zur Verteilung, Genese und Dynamik von Tiefenwässern unter besonderer Berücksichtigung des Zechsteins,* Z. geol Wiss, Vol. 3(2), pp. 167-196
- Newell, D. L., Kaszuba, J. P., Viswanathan, H. S., Pawar, R. J., Carpenter, T., **2008.** *Significance of carbonate buffers in natural waters reacting with supercritical CO₂: Implications for monitoring, measuring and verification (MMV) of geologic carbon sequestration.* Geophys. Res. Lett., Wiley-Blackwell, Vol. 35(23)
- Norden, B., Förster, A., Vu-Hoang, D., Marcelis, F., Springer, N., Le Nir, I. and others, **2010.** *Lithological and Petrophysical Core-Log Interpretation in CO₂SINK the European CO₂ Onshore Research Storage and Verification Project.* SPE Reservoir Evaluation & Engineering, Society of Petroleum Engineers, Vol. 13(02), pp. 179-192
- Norden, B. & Frykman, P., **2013.** *Geological modelling of the Triassic Stuttgart*

- Formation at the Ketzin CO₂ storage site, Germany*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 19(0), pp. 756 – 774
- Okuyama, Y., Todaka, N., Sasaki, M., Ajima, S. and Akasaka, C., **2013**. *Reactive transport simulation study of geochemical CO₂ trapping on the Tokyo Bay model- With focus on the behavior of dawsonite*. Applied Geochemistry, Elsevier BV, Vol. 30, pp. 57-66
- Palandri, J. L. & Kharaka, Y. K., **2004**. *A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling*. DTIC Document
- Pang, Z., Li, Y., Yang, F., Duan, Z., **2012**. *Geochemistry of a continental saline aquifer for CO₂ sequestration: The Guantao formation in the Bohai Bay Basin, North China*. Applied Geochemistry, Elsevier BV, Vol. 27(9), pp. 1821-1828
- Parey, **1987**. *Erkundung tiefer Grundwasser-Zirkulationssysteme: Grundlagen und Beispiele*. Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau: DVWK-Schriften ; Ausgabe 81, Hamburg
- Parkhurst, D. L. & Appelo, C., **1999**. *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. US Geological Survey Denver, CO
- Pearce, J. M., Holloway, S., Wacker, H., Nelis, M. K., Rochelle, C., Bateman, K., **1996**. *Natural occurrences as analogues for the geological disposal of carbon dioxide*. Energy Convers. Manage, Vol. 37, pp. 1123–1128
- Pitzer, K., **1991**. *Ion interaction approach: theory and data correlation*. Activity coefficients in electrolyte solutions, CRC Press: Boca Raton, FL, Vol. 2, pp. 75-153
- Prevedel, B., Wohlgemuth, L., Legarth, B., Henniges, J., Schütt, H., Schmidt-Hattenberger, C., Norden, B., Förster, A., Hurter, S., **2009**. *The CO₂SINK boreholes for geological CO₂-storage testing*. Energy Procedia, , Vol. 1, pp. 2087-2094
- Ranganathan, V. & Hanor, J., **1987**. *A numerical model for the formation of saline waters due to diffusion of dissolved NaCl in subsiding sedimentary basins with evaporates*. Journal of Hydrology, Elsevier, Vol. 92(1), pp. 97-120
- Reinhardt, L. & Ricken, W., **2000**. *The stratigraphic and geochemical record of Playa Cycles: monitoring a Pangaeen monsoon-like system (Triassic, Middle Keuper, S. Germany)*. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, Elsevier, Vol. 161(1), pp. 205-227
- Saltelli, A., Chan, K., Scott, E. M., **2008**. *Sensitivity Analysis*. John Wiley & Sons Chichester, England
- Saltelli, A., Ratto, M., Tarantola, S., Campolongo, F., **2005**. *Sensitivity Analysis for Chemical Models*. Chemical Reviews, American Chemical Society (ACS), Vol. 105(7), pp. 2811-2828
- Schlumberger, **2009**. *Eclipse Technical Manual*.
- Schmidt-Hattenberger, C., Bergmann, P., Kießling, D., Krüger, K., Rücker, C.,

- Schütt, H., Ketzin Group., **2011**. *Application of a Vertical Electrical Resistivity Array (VERA) for monitoring CO₂ migration at the Ketzin site: First performance evaluation*. Energy Procedia, Elsevier, Vol. 4, pp. 3363-3370
- Schmidt-Hattenberger, C., Bergmann, P., Labitzke, T., Schröder, S., Krüger, K., Rücker, C., Schütt, H., **2012**. *A Modular Geoelectrical Monitoring System as Part of the Surveillance Concept in CO₂ Storage Projects*. Energy Procedia, Vol. 23(0), pp. 400 – 407
- Spycher, N. & Pruess, K., **2005**. *CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂ II. Partitioning in chloride brines at 12-100°C and up to 600 bar*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 69(13), pp. 3309 – 3320
- Spycher, N., Pruess, K., Ennis-King, J., **2003**. *CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂ I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Elsevier BV, Vol. 67(16), pp. 3015-3031
- Stackebrandt, W. & Lippstreu, L., **2002**. *Zur geologischen Entwicklung Brandenburgs*, in W. Stackebrandt, and V. Manhenke, Atlas zur Geologie von Brandenburg im Maßstab 1:1,000,000: Kleinmachnow, Germany. Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg, pp. 13–18
- Stroink, L., Gerling, J. P., Kühn, M., Schilling, F. R., **2009**. *Die dauerhafte geologische Speicherung von CO₂ in Deutschland : Aktuelle Forschungsergebnisse und Perspektiven*. Geotechnologien Science Report No 14, Potsdam
- Tesmer, M., Möller, P., Wieland, S., Jahnke, C., Voigt, H., Pekdeger, A., **2007**. *Deep reaching fluid flow in the North East German Basin: origin and processes of groundwater salinization*. Hydrogeology Journal, Springer, Vol. 15(7), pp. 1291-1306
- Thomas, M. W., Stewart, M., Trotz, M., Cunningham, J. A., **2012**. *Geochemical modeling of CO₂ sequestration in deep, saline, dolomitic-limestone aquifers: Critical evaluation of thermodynamic sub-models*. Chemical Geology, Elsevier BV, Vol. 306-307, pp. 29-39
- Trémosa, J., Castillo, C., Vong, C. Q., Kervévan, C., Lassin, A., Audigane, P., **2014**. *Long-term assessment of geochemical reactivity of CO₂ storage in highly saline aquifers: Application to Ketzin, In Salah and Snøhvit storage sites*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier BV, Vol. 20, pp. 2-26
- Wandrey, M., Fischer, S., Zemke, K., Liebscher, A., Scherf, A.-K., Vieth-Hillebrand, A., Zettlitzer, M., Würdemann, H., **2011**. *Monitoring petrophysical, mineralogical, geochemical and microbiological effects of CO₂ exposure - Results of long-term experiments under in situ conditions*. Energy Procedia, Vol. 4, pp. 3644 – 3650
- Wandrey, M., Pellizari, L., Zettlitzer, M., Würdemann, H., **2011**. *Microbial community and inorganic fluid analysis during CO₂ storage within the frame of CO₂SINK-Long-term experiments under in situ conditions*. Energy Procedia, Vol. 4, pp. 3651 – 3657
- White, A.F. & Peterson, M.L., **1990**. *Role of reactive surface area characterisation*

- in geochemical models*. In: Basset, R.D., Melchior, R.L. (Eds.), *Chemical Modelling of Aqueous Systems II*, Vol. 416. American Chemical Society. *Advances in Chemistry Series* 213, pp. 461–475.
- White, S., Allis, R., Moore, J., Chidsey, T., Morgan, C., Gwynn, W., Adams, M., **2005**. *Simulation of reactive transport of injected CO₂ on the Colorado Plateau, Utah, USA*. *Chemical Geology*, Vol. 217(3-4), pp. 387 – 405
- Wiese, B., Böhner, J., Enachescu, C., Würdemann, H., Zimmermann, G., **2010**. *Hydraulic characterisation of the Stuttgart formation at the pilot test site for CO₂ storage, Ketzin, Germany*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Elsevier, Vol. 4(6), pp. 960-971
- Wigand, M., Carey, J., Schütt, H., Spangenberg, E., Erzinger, J., **2008**. *Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers*. *Applied Geochemistry*, Vol. 23(9), pp. 2735 – 2745
- Worden, R. H., **2006**. *Dawsonite cement in the Triassic Lam Formation, Shabwa Basin, Yemen: A natural analogue for a potential mineral product of subsurface CO₂ storage for greenhouse gas reduction*. *Marine and Petroleum Geology*, Elsevier, Vol. 23(1), pp. 61-77
- Würdemann, H., Möller, F., Kühn, M., Heidug, W., Christensen, N. P., Borm, G., Schilling, F. R., **2010**. *CO₂ SINK—From site characterisation and risk assessment to monitoring and verification: One year of operational experience with the field laboratory for CO₂ storage at Ketzin, Germany*. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Elsevier, Vol. 4(6), pp. 938-951
- Wurster, P., **1964**. *Geologie des Schilfsandsteins*. Mitt Geol Staatsinst Hamburg H33, Text und Atlas
- Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K., **2003**. *Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep arenaceous formations*. *Journal of Geophysical Research*, Wiley-Blackwell, Vol. 108(B2)
- Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K., **2005**. *Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system*. *Chemical Geology*, Vol. 217(3-4), pp. 295 – 318
- Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K., **2004**. *Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers*. *Applied Geochemistry*, Vol. 19(6), pp. 917 – 936
- Xu, T., Apps, J. A., Pruess, K. and Yamamoto, H., **2007**. *Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation*. *Chemical Geology*, Vol. 242(3-4), pp. 319 – 346
- Xu, T., Kharaka, Y. K., Doughty, C., Freifeld, B. M., Daley, T. M., **2010**. *Reactive transport modeling to study changes in water chemistry induced by CO₂ injection at the Frio-I Brine Pilot*. *Chemical Geology*, Vol. 271(3-4), pp. 153 – 164
- Zalba, P. E., Conconi, M. S., Morosi, M., Manassero, M., Comerio, M., **2011**. *Dawsonite in tuffs and litharenites of the Cerro Castano member, Cerro Barcino formation, Chubut group (Cenomanian), Los Altares, Patagonia, Argentina*. *The Canadian Mineralogist*, Mineralogical Association of Canada, Vol. 49(2), pp. 503-520
- Zemke, K., Liebscher, A., Wandrey, M., **2010**. *Petrophysical analysis to investigate*

- the effects of carbon dioxide storage in a subsurface saline aquifer at Ketzin, Germany (CO₂SINK)*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 4(6), pp. 990 – 999
- Zerai, B., Saylor, B. Z., Matisoff, G., **2006**. *Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio*. Applied Geochemistry, Vol. 21(2), pp. 223 – 240
- Zettlitzer, M., Moeller, F., Morozova, D., Lokay, P., Würdemann, H., **2010**. *Re-establishment of the proper injectivity of the CO₂-injection well Ktzi 201 in Ketzin, Germany*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier, Vol. 4(6), pp. 952-959
- ZGI Zentrales Geologisches Institut, **1973**. *Grundkatalog Mineralwasser Nordteil DDR*. Band 1 - 4. Berlin (unveröffentlicht)
- Zhang, W., Li, Y., Xu, T., Cheng, H., Zheng, Y., Xiong, P., **2009**. *Long-term variations of CO₂ trapped in different mechanisms in deep saline formations: A case study of the Songliao Basin, China*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 3(2), pp. 161 – 180
- Zimmer, M., Erzinger, J., Kujawa, C., **2011**. *The gas membrane sensor (GMS): A new method for gas measurements in deep boreholes applied at the CO₂ SINK site*. International Journal of Greenhouse Gas Control, Elsevier, Vol. 5(4), pp. 995-1001

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Mineralisierung von CO ₂ im Reservoir und der daraus resultierenden Problemstellung	2
Abbildung 2: Aufgabe der Modellierung bei der Bewertung der Langzeitsicherheit von CO ₂ -Speicher und damit einhergehende Verantwortung..	5
Abbildung 3: Anteiliger Beitrag von physikalischen und chemischen Stabilisierungsmechanismen zur Langzeitsicherheit von CO ₂ -Speichern (qualitativ) (verändert nach Metz et al., 2005).....	7
Abbildung 4: Vorgehensweise zur Lösung der Problemstellung	12
Abbildung 5: Lage vom Pilotstandort Ketzin in Deutschland	14
Abbildung 6: Übersicht über die Verbreitung von Salzstrukturen nach der Tiefenlage des Zechsteinsalinars in Berlin-Brandenburg (Höding et al., 2009)...	15
Abbildung 7: Grabenstruktur in der Roskow-Ketzin-Doppelantiklinalen (verändert nach co2ketzin.de/pilotstandort-ketzin/geologie.html , 10.09.13)	17
Abbildung 8: Gesamtmineralisation-Teufen-Korrelation von Grund- und Tiefenwasserproben aus dem Norddeutschen Becken nach Altersgruppen (Tertiär bis Perm) differenziert (verändert nach Tesmer et al., 2007). Farbige Punkte = Proben aus dem Untersuchungsgebiet (Daten aus Förster, 2006 und ZGI, 1973)	19
Abbildung 9: Schematischer Profilschnitt vom Pilotstandort Ketzin mit dem Ausbau der Injektionsbohrung und Beobachtungsbohrungen für die CO ₂ -Speicherung (co2ketzin.de/pilotstandort-ketzin/ueberblick.html , 24.09.13)	20
Abbildung 10: Draufsicht des Pilotstandorts Ketzin (Quelle Google map: 23.09.13) mit Lage der Injektionsbohrung und Beobachtungsbohrungen	21
Abbildung 11: Durchschnittliche Ionenkonzentration in mg/l basierend auf den 5 Grundwasserproben aus Tabelle 1	22
Abbildung 12: Vergleich der Zusammensetzung von Meerwasser (TDS=33g/l) und Formationsfluid (TDS=237g/l) durch Udluftdiagramme (Klein et al., 2013)	24

Abbildung 13: Druckentwicklung in der Injektionsbohrung Ktzi 201 und kumulative Menge an eingebrachtem CO ₂ , für den Zeitraum von vier Jahren nach Injektionsbeginn (verändert nach Martens et al., 2013).....	28
Abbildung 14: P-T Phasendiagramm von CO ₂ (verändert nach Marini, 2007)	30
Abbildung 15: Ergebnis der Reservoirsimulation für die räumliche Verteilung von gelöstem CO ₂ nach 16000 Jahren (Rs ist die Konzentration von gelöstem CO ₂ in Sm ³ /Sm ³ , wobei die Standardbedingungen 15,6°C und 1 atm sind) (nach Klein et al., 2013).....	33
Abbildung 16: Schematische Darstellung des geochemischen Modells als geschlossenes System, bestehend aus Mineralen, Wasser mit darin gelösten Feststoffen, und der CO ₂ -Gasphase, die sich ebenfalls im Wasser löst.....	38
Abbildung 17: Klassifizierung der Eingangsgrößen des geochemischen Modells im Ursache-Wirkungs-Diagramm	39
Abbildung 18: Allgemeine Anforderungen an das Modell für die standortspezifische Bewertung der Mineralisierung von CO ₂	55
Abbildung 19: Entscheidungsspielraum des Modellierers im Modellierungsprozess und benötigte Komplexitätsreduktion.....	56
Abbildung 20: Druck-Temperatur-Salinität von potentiellen und operierenden CO ₂ -Speichern in Sandsteinformationen (Daten (1-20) beziehen sich auf Tabelle 4).....	58
Abbildung 21: Vorgehensweise der Szenarienanalyse, bei der das Basisszenario (BSZ) in 4 aufeinander aufbauenden Simulationsszenarien(SZ1-SZ4) modifiziert wird.....	69
Abbildung 22: Lösung und Fällung von Mineralen im Zeitraum von 1000 Jahren, für das Basisszenario	74
Abbildung 23: Lösung und Fällung von Mineralen im Zeitraum von 10000 Jahren, für das Basisszenario	75
Abbildung 24: Entwicklung der Fluidzusammensetzung im Zeitraum von 10000 Jahren, für das Basisszenario	76

Abbildung 25: Entwicklung der Siderit-, Dolomit- und Calcitfällung in Zusammenhang mit der Fe_{tot} -, Mg^{2+} - und Ca^{2+} - Konzentration und resultierende Gesamtmineralisierung von CO_2 , im Zeitraum von 10000 Jahren, für das Basisszenario.....	78
Abbildung 26: Gesamtmineralisierung von CO_2 in Form von Carbonaten im Zeitraum von 10000 Jahren, für die Szenarien SZ1-SZ4 und das Basisszenario (BSZ)	79
Abbildung 27: Entwicklung der Ionenkonzentrationen in mol/kg H_2O im Zeitraum von 10000 Jahren, für BSZ, SZ2, SZ3 und SZ4	80
Abbildung 28: Ergebnis der Sensitivitätsprüfung für die Gesamtmineralisierung von CO_2	82
Abbildung 29: Mengenverhältnisse der ausgefallenen Carbonate nach 10000 Jahren, für die 5 Simulationsszenarien.....	83
Abbildung 30: Porosität vs. Anhydritgehalt von Sandsteinproben aus dem Pilotstandort Ketzin	88
Abbildung 31: Gesamtmineralisierung von CO_2 im Zeitraum von 10000 Jahren, für verschiedene Porosität-Wassersättigung-Szenarien.....	92
Abbildung 32: Gelöstes CO_2 im Wasser des Referenzvolumens im Zeitraum von 10000 Jahren, für verschiedene Porosität-Wassersättigung-Szenarien	93
Abbildung 33: Gesamtmineralisierung von CO_2 im Zeitraum von 10000 Jahren, für verschiedene Sättigungszustände des Formationsfluides bezüglich CO_2	94
Abbildung 34: Gesamtmineralisierung von CO_2 im Zeitraum von 10000 Jahren, für verschiedene Druckszenarien	95
Abbildung 35: Anteil an gasförmigem und gelöstem CO_2 von der injizierten Gesamtmenge im Reservoir im Zeitraum von 10000 Jahren	97
Abbildung 36: Benötigte Kopplungsparameter für die Kopplung der Ergebnisse von geochemischen und Reservoirsimulationen	99
Abbildung 37: Vorgehensweise zur Umsetzung der Kopplung von geochemischen und Reservoirsimulationen.....	100

Abbildung 38: Geochemisch aktives Reservoirvolumen (nach den Kopplungskriterien von 5.2.4) im Zeitraum von 10000 Jahren (Klein et al., 2013) 101

Abbildung 39: Gesamtmineralisierung von CO₂ auf Reservoirskala für das geochemisch aktive Reservoirvolumen (Abb. 38) im Zeitraum von 10000 Jahren (Klein et al., 2013) 102

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der Analyse von Grundwasserproben aus dem Reservoir (Quellen: Förster et al., 2006 (Probe 1) und Würdemann et al., 2010 (Probe 2))	23
Tabelle 2: Mineralogie der Sandsteine (Strangfazies) der Stuttgart-Formation (nach Förster et al., 2010)	26
Tabelle 3: Antriebsmechanismen von Strömungs- und Transportprozessen bei einer Mehrphasenströmung im Reservoir	31
Tabelle 4: Potentielle und operierende CO ₂ -Speicher in Sandsteinformationen	58
Tabelle 5: Gewichtung der Minerale nach den Bewertungskriterien (A-F) als Referenz für die Mineralauswahl.....	60
Tabelle 6: Minerale, die in Folge der Wechselwirkung mit CO ₂ am häufigsten in CO ₂ -Analoge (Sandsteinformationen) gelöst bzw. ausgefällt werden. In die Auswertung fließen 17 CO ₂ -Analogastudien, die in Trémosa et al. (2014) zusammengefasst werden	64
Tabelle 7: Minerale, die bei der Auswertung von 15 Simulationsergebnissen am häufigsten in Sandsteinformationen in Folge der Wechselwirkung mit CO ₂ gelöst bzw. ausgefällt werden. Die Quellen können Tabelle 4 entnommen werden (mit Ausnahmen von Nr. 9, 18, 19 und 20) sowie zusätzlich Knauss et al. (2005) und Xu et al. (2003).....	64
Tabelle 8: Minerale, die für die Steuerung der Ionenkonzentration bei der Gleichgewichtsbetrachtung in Frage kommen.....	66
Tabelle 9: Resultierende Fluidzusammensetzung nach Gleichgewicht der durchschnittlichen, analytischen Fluidzusammensetzung mit möglichen Primärmineralen in PHREEQC	67
Tabelle 10: Primärminerale, die in die geochemische Modellierung eingehen ..	71
Tabelle 11: Kinetische Daten zur Parametrisierung der kinetischen Reaktionsgleichungen (Palandri & Kharaka, 2004).....	72
Tabelle 12: Resultierende geometrische Mineraloberfläche A _G zur Beschreibung der Lösungsreaktionen	72

Tabelle 13: Modifikationen der reaktiven Oberfläche des Basisszenarios in den Simulationen (SP1-SP5) für die Sensitivitätsprüfung.....	73
Tabelle 14: Mineral-zu-Wasser-Verhältnis C (darunter Simulationsszenarien rot markiert) für verschiedene Porositäten φ und Wassersättigungen S_w	89
Tabelle 15: Simulationsszenarien für veschiedene Porosität, Wassersättigung, Anfangsmole CO_2 und Reservoirdruck	91