

**Auswirkungen von H₂- und CO₂-Untergrundspeicherungen
auf die Reservoireigenschaften von Sandsteinen -
Mineralogische Untersuchungen und hochauflösende
Computertomographie Modellierungen aus HPHT
Autoklaven-Laborexperimenten**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Geol. Steven Henkel

geboren am 16.06.1984 in Zossen

Gutachter:

1. Prof. Dr. Reinhard Gaupp, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Leonhard Ganzer, Technische Universität Clausthal

Tag der öffentlichen Verteidigung: 23.03.2016

Kurzfassung

Weltweit steigende Kohlenstoffdioxid Emissionen, global zunehmende Klimaextreme und die Energiewende in Deutschland sind Schlagworte die an Aktualität in der Wissenschaft kaum zu übertreffen sind. Im Rahmen der geförderten Forschungsinitiative Energiespeicher ist das Projekt "Hydrogen to Store" (H2STORE) gefördert worden. Die Reaktionen von Reservoirsandsteinen auf Wasserstoff, der über saisonale Zeiträume im siliziklastischen Untergrund gespeichert werden soll, sind bis jetzt noch nicht hinreichend erforscht. Kohlenstoffdioxid, als Produkt der Energieproduktion durch die Verstromung von fossilen Energieträgern, wird als wichtiger Klimaveränderungsfaktor angesehen. Die Speicherung von CO₂ im geologischen Untergrund, um den Einfluss auf das Klima zu reduzieren bzw. damit noch vorhandene Kohlenwasserstoffvorkommen zu fördern, bedarf ebenfalls weiterer Forschung auf potentielle Reaktionen mit Sandsteinen. In dieser Arbeit werden Sandsteine aus drei Rotliegendbohrungen und einer Buntsandsteinbohrung untersucht. Sandsteine dieser stratigraphischen Einheiten gehören zu den wichtigsten Untergrundspeichern Deutschlands. Die Aufnahme der Lithologie, Petrographie, Geochemie sowie die mikroskopische Dokumentation (FE-REM, DMS, AFM) der verschiedenen Mineraloberflächen, die Messung der spezifischen Sandsteinoberflächen, der petrophysikalischen Eigenschaften (Porosität, Permeabilität) und hochauflösende Computertomographie (μ-CT) verbunden mit numerischen Simulationen sind vor und nach statischen Autoklavenexperimenten durchgeführt worden. Mithilfe dieser Experimente unter spezifischen Reservoirbedingungen (Reservoirdruck, Reservoirtemperatur, Formationsfluid) und injiziertem H₂ oder CO₂, für vier bis sieben Wochen, sollen mögliche experimentell bedingte Veränderungen in den Sandsteinproben überprüft werden. Durch die angewendeten Methoden kann bei einer CO₂-Speicherung, unter spezifischen Reservoirbedingungen, Lösung von porenfüllenden Karbonaten und Anhydrit, durch sich ändernde physikochemische Bedingungen im Formationsfluid, geochemisch, hydrochemisch und durch Einsatz von FE-REM, DMS und AFM nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der spezifischen Sandsteinoberflächen wurde festgestellt. Diese Reaktionen haben Einfluss auf die gemessenen petrophysikalischen Eigenschaften und die Porenverteilung, die mithilfe der μ-CT Untersuchungen und den daraus entstandenen Modellen visualisiert werden konnten.

Nach den Autoklavenversuchen unter spezifischen Reservoirbedingungen des Rotliegend und Buntsandstein mit injiziertem H₂ sind die Lösung von porenfüllenden Karbonat-, Anhydrit- und Barytzementen mittels geochemischen und hydrochemischen Analysen, sowie Oberflächenuntersuchungen mittels FE-REM, DMS und AFM festgestellt worden. Dies führte zu Änderungen in den spezifischen Porenoberflächen der Sandsteine und den petrophysikalischen Eigenschaften, wie dies

u. a. durch Strömungsmodelle aus den μ -CT Daten gezeigt werden konnte. Eine Änderung in der Porenverteilung konnte nachgewiesen werden. Die Simulationen aus den μ -CT Untersuchungen, die auf Basis des segmentierten Porenraums berechnet wurden, stimmen gut mit den Ergebnissen, die mit gängigen Standardmethoden bestimmt wurden, überein.

Eine Alteration von Autoklavenzuleitungen und -bauteilen im Laufe der ersten Experimente wurde festgestellt, konnte jedoch in den weiteren Versuchen verhindert werden.

Abstract

Globally rising carbon dioxide emissions, increasing global climate extremes and the “Energiewende” in Germany are keywords which are highly relevant and discussed by scientists and the public in the last years. As part of these debates the project - Hydrogen to Store- (H2STORE) was initialized within the research program “Energiespeicher” of the German Government. This project investigates potential reactions of reservoir sandstones exposed to injected hydrogen and carbon dioxide. Thereby in transforming electrical power generated by renewable energy sources in chemical energy (hydrogen), which can be stored in the geological underground, is regarded as one option for long-term energy storage. However, until now, the potential effects of such hydrogen injection into siliciclastic reservoirs are not investigated in detail. In contrast, carbon dioxide, as a product of energy production from fossil fuels, is discussed as an important component of the greenhouse gas effect. Thus the storage of CO₂ in geological underground can reduce the amounts of CO₂ emission and minimize further global warming. Furthermore the coupled storage of hydrogen and carbon dioxide might result in the formation of “green” methane.

In this thesis, sandstone samples of three Rotliegend drilling wells and one Buntsandstein bore hole are investigated. Sandstones of these stratigraphic units form the most important underground storage sites in Germany. The characterization of lithological, petrographical and geochemical features as well as the microscopical documentation (by Field Emission-Scanning Electron Microcopy - FE-SEM, Digital Microscope System - DMS, Atomic Force Microscopy - AFM) of mineral surfaces, measurements of specific surface areas and of petrophysical properties (porosity, permeability) and high resolution computed tomography (μ-CT) associated with numerical simulations were conducted before and after static autoclave experiments to evaluate potential reactions induced by these tests. These experiments are performed under specific reservoir conditions (reservoir pressure, reservoir temperature, formation fluid composition) combined with H₂ or CO₂ exposure and running times of four to seven weeks.

The comparison of fluid and rock features before and after the CO₂-experiments confirms the dissolution of pore-filling carbonates and anhydrite, due to changes in physicochemical conditions in the formation fluid. This is deduced from geochemical and hydrochemical analyses as well as surface determinations by using FE-SEM, DMS and AFM. The reactions also influenced the petrophysical properties and the pore size distribution of the sandstones, which is modelled by using the μ-CT data sets.

After the autoclave experiments with injected H₂ the dissolution of pore-filling carbonate, anhydrite and barite is established, as shown by geochemical and hydrochemical data and microscopic surface studies by FE-SEM, AFM and DMS. The variation of mineral surfaces and the dissolution of pore-filling cements increased the

size of specific surfaces areas and modified the petrophysical properties of the sandstones. This results in a variation of the size and direction of fluid pathways and in pore size distribution are simulated by μ -CT data. The modelled results of μ -CT analyses are in good agreement with the measured results, achieved by conventional experimental methods (e.g. H_e porosity, N_2 permeability). In the first autoclave experiments some corrosion of the autoclave pipes and autoclave components was induced, but this could be avoided in the continuing next tests by some autoclave modifications.

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Reinhard Gaupp und bei Herrn Dr. Dieter Pudlo bedanken, die das Projekt H2STORE initiiert, geleitet und mir die Möglichkeit gegeben haben, diese Arbeit zu verfassen. Mein außerordentlicher Dank geht an Herrn Dr. Dieter Pudlo für die vielen konstruktiven Diskussionen, seine kreativen Forschungsideen und Hilfestellungen, den großen Rückhalt in schwierigen Phasen und seinen bürokratischen, zum Teil sehr aufwendigen Einsatz, um mir u.a. internationale Weiterbildungen zu ermöglichen.

Darüber hinaus möchte ich ganz herzlich Herrn Prof. Dr. Leonhard Ganzer von der TU Clausthal für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Diese Arbeit ist durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), mit der Fördernummer: 03SF0434A finanziert worden. Dafür möchte ich mich bedanken.

Ich danke Herrn Dr. P. Krajewski von GDF Suez E&P Deutschland GmbH und Herrn Dr. Axel Gillhaus von RWE Gasspeicher GmbH für die Bereitstellung des Probenmaterials und der Daten. Darüber hinaus geht mein spezieller Dank an Herrn Dr. Axel Gillhaus für die konstruktiven Diskussionen und seine Unterstützung, u. a. bei den KL-Untersuchungen.

Ich möchte mich bei **allen** H2STORE-Partnern bedanken. Insbesondere bei Herrn Dr. Daniel Albrecht und Herrn Dr. Viktor Reitenbach für die Durchführung der Autoklavenexperimente, Bereitstellung der Porositäts- und Permeabilitätsdaten und dem konstruktiven wissenschaftlichen Austausch. Vielen Dank Herrn Dr. Marco De Lucia für die Diskussionen zur Bildauswertung, Fluidchemie und -modellen.

Besonders dankbar bin ich Herrn Dr. Frieder Enzmann und Herrn Dipl.-Geol. Ludwig Simon von der JGU Mainz für die Unterstützung bei der hochauflösenden Computertomographie, sowie dem Prä- und Postprocessing. Vielen Dank für die Beherbergungen, die konstruktiv-kritischen Diskussionen und das Vernetzen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Geowissenschaften in Jena möchte ich für ihre Unterstützung danken. Insbesondere Herrn Prof. Dr. Christoph Heubeck für Anregungen bei den alltäglichen Aufgaben. Frau Regina Piechnick für die große bürokratische Unterstützung. Ich danke für die Unterstützung durch die studentischen Hilfskräfte Doreen Turner, Henning Gahre und Lars Werner. Für die Laborarbeiten danke ich Frank Linde, Sigrid Bergmann und Sandra Urban. Vielen Dank für die zahlreichen durchgeführten Analysen an Herrn Dr. Dirk Merten, Frau Dipl.-Chem. Gerit Weinzierl, Frau Ines Kamp und Herrn Michael Ude. Dankeschön Herrn Prof. Dr. Kai Uwe Totsche und Frau Dr. Karin Eusterhues für die Unterstützung und Nutzungsmöglichkeit des FE-REM und AFM.

Schließlich möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, vor allem bei meinen Eltern und bei Christina Flesch, für ihre Geduld in allen Phasen meiner Promotion und ihre fortwährende unterstützende Haltung.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	IIX
Tabellenverzeichnis	XXIIII
Abkürzungsverzeichnis	XXIV
1 Einleitung	- 1 -
1.1 Projektrahmen.....	- 4 -
1.2 Stand der Forschung.....	- 5 -
1.3 Ziel der Arbeit.....	- 7 -
2 Arbeitsgebiet	- 9 -
2.1 Perm.....	- 9 -
2.1.1 Stratigraphische Gliederung Rotliegend.....	- 10 -
2.1.2 Altmark Gasfeld.....	- 11 -
2.2 Trias.....	- 13 -
2.2.1 Stratigraphische Gliederung Buntsandstein.....	- 14 -
2.2.2 Emsland Trog.....	- 15 -
3 Material und Methoden	- 17 -
3.1 Methoden.....	- 17 -
3.1.1 Probenauswahl und Probenahme.....	- 17 -
3.1.2 Polarisationsmikroskopie.....	- 18 -
3.1.3 Dünnschliffpetrographie und Korngrößenanalyse.....	- 18 -
3.1.4 Feld-Emissions-RasterElektronenMikroskopie (FE-REM) und energie dispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	- 19 -
3.1.5 ElektronenstrahlMikroSonde (EMS) und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX).....	- 20 -
3.1.6 Kathodo-Lumineszenz-Mikroskopie (KL).....	- 20 -
3.1.7 Bildanalytische Porenraumanalyse.....	- 21 -
3.1.8 Tonmineralogie (XRD).....	- 22 -
3.1.9 Gesamtgesteins/-Fluidchemie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP- MS/OES).....	- 23 -
3.1.10 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	- 23 -
3.1.11 Mikro-Computer-Tomographie (μ -CT) und numerische Simulationen... -	24 -
3.1.12 Spezifische Oberfläche (nach Brunauer-Emmet-Teller - BET).....	- 27 -

3.1.13 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	- 28 -
3.1.14 Quecksilber Porosimetrie (Hg-Porosimetrie)	- 28 -
3.1.15 Digitalmikroskopie (DMS).....	- 29 -
3.1.16 Statische CO ₂ - und H ₂ -Autoklavenexperimente	- 29 -
3.1.17 Helium Porositäts- und Stickstoff Permeabilitätsbestimmungen	- 31 -
3.1.18 Kontrollmodellierungen zu den Formationsfluiden mittels PHREEQC ...	- 32 -
3.2 Material.....	- 32 -
3.2.1 Lithotypen.....	- 32 -
3.2.2 Detritus	- 36 -
3.2.3 Authigene Mineralneubildung	- 42 -
3.3 Petrographische Klassifikation.....	- 49 -
3.4 Beschreibung der Kompaktionszustände	- 50 -
3.5 Korngrößenanalyse	- 53 -
4 Ergebnisse und Diskussion	- 55 -
4.1 Präexperimentelle Ausgangslage.....	- 55 -
4.1.1 Geochemie – RFA	- 55 -
4.1.2 Geochemie – ICP.....	- 61 -
4.1.3 Formationsfluidzusammensetzung	- 66 -
4.1.4 Petrophysik.....	- 69 -
4.1.5 Hochauflösende Röntgen Computer Tomographie (μ-CT)	- 70 -
4.1.6 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM)	- 73 -
4.1.7 Dünnschliffmikroskopie und Bildanalyse	- 76 -
4.1.8 Digitale Mikroskopie (DMS).....	- 78 -
4.1.9 Elektronenstrahl Mikrosonde (EMS)	- 79 -
4.1.10 Röntgendiffraktometrie (XRD)	- 82 -
4.1.11 Spezifische Oberflächen (BET).....	- 84 -
4.1.12 Quecksilber Porosimetrie (Hg-Porosimetrie)	- 86 -
4.2 Ergebnisse nach CO ₂ -Experimenten	- 87 -
4.2.1 Geo- und Formationsfluidchemie nach CO ₂ -Versuchen	- 87 -
4.2.2 Petrophysikalische Ergebnisse nach CO ₂ -Versuchen	- 94 -
4.2.3 μ-CT Daten nach CO ₂ -Versuchen.....	- 96 -

4.2.4 FE-REM und AFM nach CO ₂ -Versuchen.....	- 99 -
4.2.5 Digital Mikroskopie nach CO ₂ -Versuchen	- 102 -
4.2.6 EMS nach CO ₂ -Versuchen.....	- 105 -
4.2.7 BET nach CO ₂ -Versuchen.....	- 106 -
4.2.8 Quecksilber Porosimetrie nach CO ₂ -Versuchen.....	- 107 -
4.3 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse aus den CO ₂ -Experimenten. -	109 -
4.4 Ergebnisse nach H ₂ -Experimenten.....	- 112 -
4.4.1 Geo- und Formationsfluidchemie nach H ₂ -Versuchen	- 112 -
4.4.2 Petrophysikalische Ergebnisse nach H ₂ -Versuchen.....	- 119 -
4.4.3 μ-CT Daten nach H ₂ -Versuchen	- 122 -
4.4.4 FE-REM und AFM nach H ₂ -Versuchen	- 128 -
4.4.5 Digitale Mikroskopie nach H ₂ -Versuchen.....	- 132 -
4.4.6 BET nach H ₂ -Versuchen	- 134 -
4.4.7 Quecksilber Porosimetrie nach H ₂ -Versuchen	- 134 -
4.5 Reaktionen zwischen dem Experimentaufbau, Wasserstoff, Gesteinsmaterial und Formationsfluid.....	- 135 -
4.5.1 Autoklave Dichtungen	- 136 -
4.5.2 Vermischungen von Formationsfluid und Ringraumwasser	- 137 -
4.5.3 Autoklav-/Zuleitungskorrosion.....	- 137 -
4.5.4 Plug-Container-Korrosion	- 140 -
4.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse aus den H ₂ -Experimenten ...	- 141 -
4.7 Methodenvergleich der μ-CT Ergebnisse mit den verschiedenen petrophysikalischen Messungen	- 144 -
4.7.1 Porosität	- 144 -
4.7.2 Permeabilität	- 146 -
4.7.3 Spezifische Oberflächen	- 147 -
5 Zusammenfassung.....	- 148 -
6 Ausblick.....	- 154 -
Literaturverzeichnis.....	XXV
Anhang	XXVII

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1:** Gezeigt ist die Veränderung der globalen Durchschnittstemperatur von 1860 bis 1998 (verändert nach <http://www.bbc.co.uk/schools/>, Zugriff: 10/2015). - 1 -
- Abb. 2:** Gezeigt ist der Anstieg der weltweiten Kohlenstoffemissionen (in Gt/Jahr) im Zeitraum von 1850 bis 2014 und die, dem Anstieg entsprechenden, Anteile von fossilen Energieträgern (verändert nach HANSEN & SATO, 2001). - 2 -
- Abb. 3:** Abgebildet ist der Anteil erneuerbarer Energien am gesamten Energieverbrauch für Elektrizität, Wärme und Kraftstoffe in Deutschland von 1990-2014 (verändert nach BMWi, 2015). - 3 -
- Abb. 4:** Übersicht von Speicherkapazität und Entladezeit von Poren- und Kavernenspeichern. Die Speicherkapazitäten beider Systeme sind in etwa gleich, die Entladezeit der Porenspeicher kann, entgegen der Kavernenspeicher, saisonale Zeiträume abdecken (verändert nach STERNER ET AL., 2011). - 6 -
- Abb. 5:** Rotliegend-Verbreitungskarte in den Konturen des Zentraleuropäischen Beckens, das von Polen bis nach Ostengland reicht. Das Untersuchungsgebiet der Altmark, im südlichen Teil des Beckens, ist gekennzeichnet (verändert nach www2.aapg.org; Zugriff: 10/2014). - 10 -
- Abb. 6:** Tiefenstrukturkarte (A)- und Lage (B) des Altmark Gasfeldes (leicht verändert nach GAST ET AL., 2010). In C ist der geologische Querschnitt des Altmarkgebietes mit den stratigrafischen Einheiten und Teufenangaben gezeigt (leicht verändert nach LÜDERS ET AL., 2010; SCHRETZENMAYR, 1993). - 13 -
- Abb. 7:** Paläogeographische Karte des östlichen Teils des zentraleuropäischen Beckens zur Zeit des Buntsandsteins (leicht verändert nach VOIGT ET AL., 2011; BACHMANN ET AL., 2004). Hervorgehoben im gepunkteten Quadrat, ist das Untersuchungsgebiet aus dem die genutzten Buntsandsteinproben dieser Arbeit stammen. - 14 -
- Abb. 8:** Aus dem möglichst homogenen zur Verfügung stehenden Kernmaterial wurden Zylinder von ca. 3 cm Durchmesser über den gesamten Durchmesser der Bohrkerne gebohrt. Die Enden dieser Zylinder wurden für weitere Analysen verworfen. Das verbleibende Material wurde, wie schematisch gezeigt, aufgeteilt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten (HENKEL ET AL., 2014). - 17 -
- Abb. 9:** Beispiel zur bildanalytischen Auswertung von Dünnschliffen an einer Probe der Altmark. A zeigt die Ausgangsfotografie. In B sind die mittels AxioVision segmentierten Poren mit den Poren-Identifikations-Nummern gezeigt. Ausschnitt C ist der vergrößerte Teil der in B durch den gestrichelten Kasten hervorgehobene Bereich. In D ist das Ergebnis einer digitalen Korngrößenanalyse gezeigt. - 22 -
- Abb. 10:** Ein Würfel einer Buntsandsteinprobe mit einer Kantenlänge von 1 cm, verwendet für hochauflösende computertomographische Untersuchungen vor und nach Wasserstoff Batchexperimenten. Aufgenommen zur Dokumentation mit einem Keyence Digitalmikroskop VHX-5000. - 26 -

Abb. 11: Aufteilung der zur Verfügung stehenden Solver in dem Modul FlowDict der Software GeoDict (verändert nach CHENG ET AL., 2013).	- 26 -
Abb. 12: In dieser Abbildung ist der experimentelle Aufbau des Wasserstoffautoklaven an der TUC gezeigt. Auf der linken Seite ist der explosions sichere Schrank zu sehen, der den Autoklaven (grüner Kasten), einen H ₂ -Detektor (1) sowie Versorgungsleitungen zum Heizen (2), für die Wasserstoff- (3) und Leitungswasserzufuhr (4) beinhaltet. Unter dem explosions sicheren Laborschrank ist die Peripherie der Vorrichtung untergebracht. Sie umfasst die (5) Spindelpumpe (zum Druckaufbau), (6) Magnetrührer und (7) Temperaturkontrolle. Auf der rechten Seite ist der Autoklav (grüner Kasten links) in einer schematischen Skizze mit enthaltenen Plugs dargestellt.....	- 30 -
Abb. 13: CO ₂ Autoklav an der TUC. Gezeigt sind der Autoklav (1), die Zuleitungen für CO ₂ (2), ein Thermometer (3), die Druckkontrolle (4) und Spindelpumpe (5).....	- 30 -
Abb. 14: Gezeigt sind beispielhaft sieben häufige Lithotypen eingescannter Bohrkernstücke der unter-suchter Proben.	- 35 -
Abb. 15: Typischer Monoquarz, hier aus einem Dünnschliff der Altmark, als kantengerundeter Klast, bei der Durchlichtmikroskopie (links) und mit typischen Interferenzfarben bei gekreuzten Polarisatoren (rechts). Dieses Beispiel zeigt, für die Proben der Altmark typisch, Überzüge von Chlorit mit dünnem Bitumenbelag (schwarze Pfeile). In der linken Abbildung, in Blau, ist der mit blauem Epoxidharz eingefärbte offene Porenraum zu sehen.	- 36 -
Abb. 16: In dieser Abbildung ist ein Polyquarz aus einem Dünnschliff einer Altmark Probe, bei Durchlicht (links) und mit gekreuzten Polarisatoren (rechts) gezeigt. Auffällig sind die im Korn des Polyquarz verschieden auslöschenden Domänen (rechts), die suturiert getrennt auftreten.....	- 37 -
Abb. 17: Verschiedene Feldspattypen, wie sie in den bearbeiteten Dünnschliffen vorkommen. In A ist ein Plagioklas im Durchlicht und unter gekreuzten Polarisatoren (C) abgebildet. In B liegt das Hauptaugenmerk auf dem Mikroclin Korn (Pfeil) neben anderen auftretenden Quarz, Polyquarz und Feldspat Klasten. Deutlich zu erkennen ist das Mikroklingitter im Durchlicht (B) und mit gekreuzten Polarisatoren (D) dokumentiert.....	- 38 -
Abb. 18: In A ist ein typisches Beispiel für einen Ooid, wie er in den bearbeiteten Buntsandsteinproben angetroffen wurde, am Dünnschliff im Durchlicht abgebildet. Zu sehen ist der radial zonierte Aufbau mit unterschiedlichen Braun-/Rotfarbtönen, aufgrund von unterschiedlich hohen Eisen- (Pfeil III) und Mangangehalten, wie in der KL Aufnahme in B zu sehen ist. Abbildung C ist die Durchlichtaufnahme zu B . Durch Kompaktionseinflüsse sind auch Ablösungen der zonaren Lagen zu beobachten (Pfeil I). Isopach ausgebildete Calcitneubildungen an den äußeren Rändern des Ooids sind ebenfalls erkennbar (Pfeil II).	- 41 -

- Abb. 19:** In der oberen Reihe sind drei häufige Kristallformen, in denen Calcit in der Grundform auftritt, abgebildet. Links als Rhomboeder, in der Mitte als Skalenoeder und rechts als hexagonales Prisma (verändert nach www.mineralienatlas.de). In der unteren Reihe ist Calcit (Pfeile) als porenfüllender Zement im Durchlicht (links) und mit gekreuzten Polarisatoren (rechts) dargestellt..... - 43 -
- Abb. 20:** Anhydrit (Pfeil) als blockiger, porenraumfüllender Zement in der Durchlichtmikroskopie (links) und mit gekreuzten Polarisatoren (rechts). - 44 -
- Abb. 21:** Quarzzemente, wie sie in den Rotliegend- und Buntsandsteinproben vorkommen, als Anwachsäume (**A**) und komplett Porenraum ausfüllend (**B**)..... - 44 -
- Abb. 22:** Sekundärelektronenaufnahme am FE-REM eines porenfüllenden, poikilitisch auftretenden Barytzements, wie er in den Rotliegendproben beobachtet worden ist. .. - 45 -
- Abb. 23:** Eine Durchlichtaufnahme von einem Rotliegenddünnschliff mit 50-facher Vergrößerung. Zu sehen sind die rotbraunen, feinen Hämatitminerale zwischen den stark kompaktierten Körnern. - 46 -
- Abb. 24:** Abgebildet sind verschiedene Chloritformen, beobachtet in Proben aus dem Rotliegend. In der oberen Reihe sind Durchlichtaufnahmen von Dünnschliffen abgebildet. Chlorit weist hier einen dünnen Bitumenüberzug (dunkler Schleier) auf. In der unteren Reihe sind Rasterelektronenmikroskop-aufnahmen mit Sekundärelektronendetektor an einem Bruchstück und einem Dünnschliff gezeigt. In **A** ist subtangentialer Chlorit (Pfeile) abgebildet. **B** zeigt ein rasenförmigen/radial ausgebildeten Chlorit (Pfeil), auch feine Illitfasern sind zu erkennen. In **C** ist ein fächerförmiger Chlorit in einem Gesteinsbruchstück gezeigt und in **D** der gleiche Chlorittyp in seiner tyischen Ausbildung in Dünnschliffen, der eine komplette Pore ausfüllt. - 47 -
- Abb. 25:** Abgebildet sind verschiedene Formen von Illit, die in Rotliegend- und Buntsandsteinproben gefunden worden sind. In der oberen Reihe sind Dünnschliffaufnahmen der gleichen Position bei Durchlicht (**A**) und mit gekreuzten Polarisatoren (**B**) abgebildet. Die Alteration eines Feldspates und Illitneubildungen sind zu erkennen (Pfeile), wenn auch im Durchlicht, aufgrund der feinen Struktur (Pfeil A) keine Interferenzfarben zu erkennen sind. In der unteren Reihe sind Rasterelektronenmikroskop (Sekundärelektronen) Aufnahmen von einem Bruchstück (**C**) und einem Dünnschliff (**D**) gezeigt. Feine palisadenartige Illite wachsen in den Porenraum (links). Rechts sind feine Illitkutane (Pfeile B) und Illit Maschenwerke (Pfeile C), die porenübergreifend auftreten, dargestellt..... - 48 -
- Abb. 26:** Die petrographische Sandsteinklassifikation nach MCBRIDE (1963) für die vier in dieser Arbeit vorgestellten Bohrungen. Diagramm **A** zeigt die Daten der 42 Dünnschliffe der Bohrung A1 und **B** die 22 der Bohrung A2 (Daten aus KOHLHEPP, 2012) aus dem Rotliegend der Altmark. Diagramm **C** zeigt die 46 ausgewerteten Dünnschliffe einer Bohrung A3 in der Altmark und **D** die Daten einer Bohrung aus dem Buntsandstein im Emsland. - 50 -

- Abb. 27:** Diagramm nach HOUSEKNECHT (1987) und EHRENBERG (1989) zur Beschreibung von Kompaktionsgrad von Sandsteinen. Gezeigt sind 42 Rotliegendproben der Bohrung A1 (**A**), 22 Proben der Bohrung A2 (**B**) und 46 Proben der Bohrung A3 (**C**) sowie sieben Buntsandsteinproben (**D**). Die obere linke Ecke des Diagramms ist repräsentativ für den Ausgangszustand eines gut sortierten Lockersands (Daten für A und B aus: KOHLHEPP, 2012)..... - 52 -
- Abb. 28:** Gezeigt sind die gemittelten Korngrößen, unterteilt in 50 µm Korngrößenklassen. In **A** sind die Daten zu 42 Proben aus der Bohrung A1 und in **B** die 22 Daten aus der Bohrung A2 aus dem Rotliegend der Altmark gezeigt (Daten: KOHLHEPP, 2012). In **C** sind die mittleren Korngrößen der 46 Proben der Bohrung A3 aus dem Rotliegend und in **D** die mittleren Korngrößen der sieben Daten aus Bohrung B1, aus dem Buntsandstein abgebildet..... - 54 -
- Abb. 29:** In **A** ist die geochemische Sandsteinklassifikation nach HERRON (1988) für 31, mittels RFA analysierter Proben gezeigt. - 56 -
- Abb. 30:** Harker-Diagramme, mit den geochemischen (linearen) Trends der Hauptelemente (Oxide) von analysierten (RFA) Proben inkl. berechnetem Bestimmtheitsmaß (R^2)..... - 58 -
- Abb. 31:** Ternäres Diagramm zur Hauptelementzusammensetzung von Al_2O_3 - $(CaO + Na_2O)$ - K_2O Verhältnissen der, mittels RFA (**A**) und ICP (**B**) analysierten, Rotliegend- und Buntsandsteinproben. Im Diagramm sind die Bereiche von idealen Zusammensetzungen der Minerale wie: Plagioklas (Pl), K-Feldspat (Ks), Illit (Il), Muskovit (Mu), Smektit (Sm), Kaolinit (Ka), Gibbsit (Gi) und Chlorit (Ch), sowie die Bereiche des "Chemical Index of Alteration" (CIA) gezeigt..... - 60 -
- Abb. 32:** Gezeigt sind die Elementverhältnisse von Al, Na, K, Fe, Mg und Mn von insgesamt 102 ICP Totalaufschlussproben. In **D** sind verschiedene Trends der Mg/Fe-Verhältnisse für die Rotliegendproben der Bohrungen A1 und A3 durch Linien hervorgehoben. - 64 -
- Abb. 33:** Chondrit normierte, gemittelte Konzentrationen der Seltenen-Erdenelemente der Rotliegendproben der Bohrungen A1, A2 und A3, sowie die der Buntsandsteinproben sind hier gezeigt. Die Standardabweichungen liegen unterhalb der Diagrammauflösung. - 65 -
- Abb. 34:** Zusammensetzung der synthetisch hergestellten Formationsfluide (nach Industrieinformationen) für die Autoklavenexperimente mit Rotliegend (**A**) bzw. Buntsandstein (**B**) Probenmaterial. Die Dichte beträgt 1,23 g/ml bei den Rotliegend- und 1,20 g/ml bei den Buntsandsteinfluiden..... - 67 -

- Abb. 35:** Die Elementzusammensetzung (ICP-MS/OES Hydrochemieanalysen) der synthetisch, nach den Informationen der Industrie zu den Hauptsalzgehalten (vgl. Abb. 34), hergestellten Formationsfluide der Rotliegend (schwarzer Kreis) und Buntsandstein (rotes Kreuz) Fluide für die Autoklavenbatchexperimente. Die Chlorid-(Cl) Gehalt ist nur für die Altmarkprobe bestimmt. Weitere fehlende Elementgehalte (z. B.: Mo, Ag) liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Fehlerindikatoren (Standardabweichungen) liegen unterhalb der Diagrammauflösung..... - 68 -
- Abb. 36:** Die der Konzentration nach geordnete ICP-MS/OES Analyse des Ringraumwassers, verwendet in allen Autoklavenexperimenten, ist in diesem Diagramm abgebildet. Die Standardabweichung der Messungen liegt zum Teil unterhalb der Auflösung des Diagramms..... - 68 -
- Abb. 37:** Ergebnisse der $_{\text{He}}$ Porositäts- und $_{\text{N}_2}$ Permeabilitätsmessungen an 75 Sandsteinplugs für zehn Proben der Bohrung A3, 31 Proben der Bohrung A1, 27 Proben der Bohrung A2 aus der Altmark und sieben Buntsandsteinproben des Emslands. Mit offenen Kreisen hervorgehobene Daten sind Proben, von denen, außer Plugs noch weiteres Probenmaterial für die CO_2 -Experimente verwendet wurden. Die markierten Proben mit geschlossenen Kreisen repräsentieren Probensets, bei denen auch weiteres Material der Probe, neben den Plugs, für H_2 -Experimente verwendet worden sind. Dreiecke markieren die Proben, die sowohl für CO_2 - als auch für H_2 -Versuche genutzt wurden..... - 70 -
- Abb. 38:** Rotliegend Sandsteinwürfel mit 1 cm Kantenlänge. Die Fototafel zeigt in **A** die komplette Oberfläche des geröntgten Würfels in 3D. In **B** ist ein Ausschnitt der Rotliegendprobe mit 2D Scheiben der Probe dargestellt und die modellierten Migrationswege. In **C** sind bevorzugte Fluid Migrationsbahnen (H_2O , 20 °C, 50 Pa in Z-Richtung) durch die Probe numerisch simuliert worden. In **D-E** ist die Probe mit Fluid Migrationsgeschwindigkeiten, in Z-Richtung orientiert, gezeigt (Blau = <0,5 m/s; rot = >1 m/s). - 71 -
- Abb. 39:** In diesem Netzdiagramm sind, auf der Grundlage der 3D μ -CT Daten, die berechneten Werte, für Porosität, Permeabilität, innere Oberfläche der Poren, Tortuosität des Porennetzwerks und Diffusivität mittels den entsprechenden GeoDict Modulen dargestellt (Permeabilität, Tortuosität und Diffusivität sind die Werte für die Z-Richtung, dem Druckgefälle (50 Pa). In Grün sind die Ergebnisse der zwei Proben der Bohrung A1, in Orange die der Probe der Bohrung A2 aus der Altmark und in Schwarz die der sechs Proben aus dem Buntsandstein dargestellt. - 72 -
- Abb. 40:** Gezeigt ist hier die ermittelte Tortuosität (**A**) in X-, Y- und Z-Richtung einer Rotliegendprobe aus der Bohrung A1 (vgl. Abb. 38). Als modellierte bevorzugte Fluidmigrationsrichtung ist hier die Y- und Z-Richtung anzunehmen. Dies wird ebenfalls durch die ermittelten Diffusivitätskoeffizienten (**B**) bestätigt, die in Y- und Z-Richtung in dieser Probe, die besten Eigenschaftswerte zeigen..... - 73 -

Abb. 41: In dem FE-REM Foto in **A** ist eine Sekundärelektronenaufnahme eines porenfüllenden Anhydritzements gezeigt. Die grüne Markierung zeigt den Ausschnitt der Aufnahmen **B** und **C**. Dies sind Topographieaufnahmen mit dem AFM, wobei die unterschiedlichen Farben das individuelle Probenrelief wieder geben, dabei weisen niedrigere Oberflächen dunkle Farben und höhere helle Farben auf. Die Aufnahme **C** zeigt das 3D Blockbild von **B** in 15x Überhöhung. Aufnahme **D** und **E** zeigen einen AFM Ausschnitt eines Ooides, bei dem in **D** die Höhe und in **E** die Adhäsion durch die AFM bestimmt worden ist. Die Pfeile markieren rund wirkende Bereiche mit geringerer Adhesion in einem Ooid. - 75 -

Abb. 42: Porenindex zu Permeabilität (**A**) und Porenumfang/Porenfläche zu Permeabilität (**B**) als Indikatoren für den Zusammenhang von Porengeometrie (Porenindex, Porenumfang/Porenfläche, Porengröße [siehe Legende]) und Permeabilität. In Rot sind die Rotliegendproben der Bohrung A3, in Grün die Rotliegendproben der Bohrung A1 und in Orange die Rotliegendproben der Bohrung A2 dargestellt. Abgebildet sind die kompletten Datensets aus 29 Proben analysiert mittels Bildanalyse und petrophysikalischen Messungen. - 76 -

Abb. 43: Zusammenhang zwischen dem großen Feret-Durchmesser und der Permeabilität (**A**) und dem kleinen Feret-Durchmesser und der Permeabilität (**B**), als Maß für die Weite der Porenhäule. In Rot sind die Rotliegendproben der Bohrung A3, in Grün sind die Rotliegendproben der Bohrung A1 und in Orange die Rotliegendproben der Bohrung A2 dargestellt. Abgebildet sind die kompletten Datensets aus 29 Proben analysiert mittels Bildanalyse und petrophysikalischen Messungen. - 77 -

Abb. 44: Das Verhältnis der mittleren Porengröße zur Porendichte und die Korrelation zur N_2 Permeabilität (siehe Legende) von 29 Proben ist hier gezeigt. In Rot sind die Rotliegendproben der Bohrung A3, in Grün sind die Rotliegendproben der Bohrung A1 und in Orange die Proben der Bohrung A2 gezeigt. In Kreisen hervorgehoben sind die weiteren, für die Experimente verwendeten Proben (Dünnschliffe und μ -CT Würfeln). - 78 -

Abb. 45: Beispiele der Visualisierung von Dünnschliffen (**A**), die komplett als ganzer Schliff, bei beliebiger Vergrößerung zusammengesetzt fotografiert und mit deren Daten dann die Bildanalyse des Porenraums (blauer Epoxidharz) durchgeführt werden kann. Ausschnitt **B** und **C** zeigen Oberflächen von μ -CT Würfeln, bis hin zu 5.000-facher Vergrößerung, die vor den Experimenten dokumentiert worden sind und ein dreidimensionales Relief der Probe erstellen (**B**). - 79 -

Abb. 46: Mikrosonden Analysen an Rotliegenddünnsliffen der Bohrung A3 (rot) und der Bohrung A1 (Grün). Insgesamt wurden 95 Messungen mit Analysesummen > 80 % von Chloriten und Illiten berücksichtigt. Links sind die MgO zu FeO_{tot} Verhältnisse, zur Unterscheidung der Chlorite und rechts die K_2O zu FeO_{tot} Verhältnisse, zur Hervorhebung des Tonminerals Illite abgebildet. - 80 -

- Abb. 47:** Variationen der Mn- und Fe-Konzentrationen in einem Calcizement (cc), deutlich am zonaren Aufbau, gezeigt in einer SE Aufnahme an der Mikrosonde. Die hellen Bereiche sind elektrische Aufladungen des Karbonatzements, bedingt durch eine fehlerhafte Kohlenstoffbedampfung, sodass der Elektronenstrahl nicht vollständig von der Probe abgeleitet werden konnte. - 81 -
- Abb. 48:** Ternäre Diagramme mit 217 WDX Mikrosonden-Analysen (Summe > 99 %) an karbonatischen, porenfüllenden Zementen in Dünnschliffen **(A)**. In Rot **(B)** sind die Messungen der Rotliegendproben aus Bohrung A3, in Grün **(C)** die Messdaten der Bohrung A1 und in Orange **(D)** die Daten der Bohrung A2 aus der Altmark dargestellt. Die Buntsandsteinproben **(E)** sind mit schwarzen Kreisen abgebildet. - 82 -
- Abb. 49:** Röntgendiffraktogramme der angereicherten Tonfraktion (< 2 µm) von zwei Rotliegendproben. In **A** ist eine Probe aus der Bohrung A1 gezeigt, die über die gesamte Breite von 70 °C geröntgt worden ist. In **B** ist eine Probe aus der Bohrung A3 gezeigt. Hier sind die ersten 30 °C der Messung von der Ausgangsprobe (schwarze Linie), der mit Glykol behandelten Probe (rote Linie) und der getemperten Probe (grüne Linie) gezeigt. Die durch ihre charakteristischen Peaklagen identifizierten Minerale sind in beiden Röntgendiffraktogrammen kenntlich gemacht..... - 83 -
- Abb. 50:** Röntgendiffraktogramm von der abgetrennten Kornfraktion < 2 µm einer repräsentativen Buntsandsteinprobe, bis zu einem Winkel von 30° 2Theta (2θ). In Schwarz ist das Röntgendiffraktogramm der unbehandelten Probe, in Rot das Diffraktogramm für die mit Glykol vorbehandelte Probe und in Grün das Diffraktogramm der getemperten Probe abgebildet..... - 84 -
- Abb. 51:** Box-Whisker Plot mit den Daten von 42 Rotliegendproben an denen nach BRUNAUER, EMMET & TELLER (1938) die spezifischen Oberflächen [m²/g] bestimmt worden sind. Die Proben stammen aus den verschiedenen Rotliegendbohrungen. Der Median ist mit einem schwarzen Balken gekennzeichnet. Die Grenzen der Box markieren das obere und untere Quartil, die Whisker geben das 2,5 % und 97,5 % Quantil an. Die Ausreißer bei den einzelnen Messungen sind mit den entsprechenden Fall-nummern gekennzeichnet..... - 85 -
- Abb. 52:** HePorositäts- **(A)** und N₂Permeabilitäts- **(B)** spezifische Oberflächenplot mit jeweils 34 Proben, bei denen am gleichen Probenmaterial BET Messungen, HePorosität und N₂Permeabilität bestimmt worden sind. In Rot sind die Rotliegendproben der Bohrung A3, in Grün die Proben der Bohrung A1 und in Orange die Proben der Bohrung A2 aus der Altmark gezeigt..... - 85 -
- Abb. 53:** Der Hg-Intrusionsdruck vs. der ermittelten Porendurchmesser (links), sowie der ermittelten und mittleren Porendurchmesser im Verhältnis zur Porenfläche (grüner Punkt) und Porosität (roter Punkt) von drei Proben vor den geplanten Batchexperimenten (rechts) sind gezeigt..... - 86 -

- Abb. 54:** Ca-, Mn-, Mg-, Fe- und Al-Konzentrationen in den Rotliegendproben der Bohrung A1 (Grün) und der Bohrung A2 (Orange) vor (Kreis) und nach (Dreieck) den CO₂-Experimenten (Daten: z. T.: PUDLO, 2015b). - 89 -
- Abb. 55:** Physikochemische Veränderungen (**A**) von pH-Wert und elektr. Leitf. im Buntsandstein Formationsfluid vor (t = 0), während und nach den hier 620 h CO₂-Autoklavbatchversuch. Die sich verändernden Ca²⁺- und Mg²⁺-Konzentrationen im Formationsfluid während des Versuchs, mit exponentieller Trendlinie und Bestimmtheitsmaß (R²), sind in **B** gezeigt (Mg²⁺ = Grün, Ca²⁺ = Schwarz). - 91 -
- Abb. 56:** In **A**, **B** und **C** sind die Ca²⁺-, Mg²⁺- und Mn²⁺-Konzentrationsveränderungen im Formationsfluid während des 620 h andauernden CO₂-Batchexperiments mit einer Buntsandsteinprobe in Kombination mit dem pH-Wert (schwarzes Kreuz) gezeigt. Die Werte der Standardabweichung für die Mn²⁺-Konzentration liegt unterhalb der Diagrammauflösung. - 92 -
- Abb. 57:** Ausfällungsprodukte (NaCl, CaCl₂) aus dem Formationsfluid nach den Experimenten, analysiert mittels EDX Elementmapping am FE-REM. Das Foto u.r. zeigt den analysierten Bereich in einer Sekundärelektronen-Aufnahme..... - 93 -
- Abb. 58:** Gezeigt ist die CaCO₃ Sättigungskurve in einer CO₂ gesättigten NaCl Lösung bei ca. 177 °C und 77 °C unter verschiedenen Druck- und pH-Bedingungen (verändert nach DUAN ET AL., 2008). Der grüne Kasten gibt den Bereich der Experimentbedingungen an. - 94 -
- Abb. 59:** Boxplotdiagramm zur Änderung von Porosität und Permeabilität an 16 Rotliegendplugs vor und nach den sechswöchigen CO₂-Experimenten (mit Daten aus PUDLO ET AL., 2012). - 95 -
- Abb. 60:** Veränderung der HePorosität und N₂Permeabilität durch sechswöchige Autoklavenbatchexperimente unter Reservoirbedingungen unter CO₂-Einfluss an 16 Rotliegendproben aus der Altmark. Die Kreise repräsentieren die Werte vor den Experimenten, die Dreiecke die Werte nach den Experimenten. Die Pfeile geben die Veränderung der Ausgangsprobe nach den Experimenten wieder (Grün=Bohrung A1, Orange=Bohrung A2 / Daten z.T. mdl. Mttl. D. Pudlo). - 95 -
- Abb. 61:** Oben sind die, auf Grundlage der µ-CT Untersuchungen, berechneten Werte zweier Rotliegendproben aus der Bohrung A1 der Altmark gezeigt. Die grünen Punkte sind die berechneten Probeneigenschaften vor den Experimenten, die roten Punkte sind die Ergebnisse nach den Experimenten. Unten sind die Ergebnisse für die Tortuosität und Diffusivität in den drei Raumrichtungen abgebildet. - 97 -
- Abb. 62:** Ein Vorher-nachher-Experimentvergleich einer Rotliegendprobe aus der Bohrung A1 der Altmark zeigt die Lösung von porenfüllendem Zement (Karbonat). - 98 -

Abb. 63: Fluid Migrations-Modelle (nach Navier-Stokes) in einer Probe der Bohrung A1 der Altmark des Rotliegend vor (oben) und nach (unten) CO₂-Experimenten. Gezeigt ist der gleiche Proben-ausschnitt. Die durchgehenden Pfeile verdeutlichen neue oder erweiterte Porennetzwerke, die durch Zementlösung nach den Experimenten neu entstanden sind. Die gestrichelten Pfeile zeigen Fluidmigrations-bahnen, die nach den Experimenten durch Mobilisierung von Ton-mineralen und Anlagerung in engen Porenhälsen verschlossen worden sind. Blau=0,001 m/s, Rot=0.002 m/s (verändert nach PUDLO ET AL., 2015). - 99 -

Abb. 64: In dieser Abbildung sind Dünnschliffaufnahmen gezeigt. Die Sekundärelektronen FE-REM Aufnahme in **A** zeigt einen polierten, porenfüllenden Calcizement vor den CO₂-Experimenten, umgeben von Quarzkörnern (Qz). In der FE-REM Aufnahme **B** ist der grün hervorgehobene Abschnitt aus **A** nach den sechswöchigen CO₂-Experimenten gezeigt. Eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit ist erkennbar. Der grün hervorgehobene Ausschnitt repräsentiert Foto **C**. In der Aufnahme **C** und **E** ist ein 2D Oberflächenraster mittels AFM dokumentiert. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren unterschiedliche Höhen der Probenoberflächen. Am linken Bildrand ist die Lösungsstruktur zudem von einem dünnen NaCl Film überzogen (Pfeil). Sektionen **D** und **F** zeigen den gleichen Ausschnitt wie **C/E** als 3D Blockbild mit 15facher Überhöhung, zur Verdeutlichung der Oberflächenunterschiede und Rauigkeit..... - 101 -

Abb. 65: Vergleich zweier Ausschnitte an zwei Rotliegendproben mit SE Aufnahmen am FE-REM vor (links) und nach (rechts) den CO₂-Versuchen. Durch die Lösung von porenfüllenden Calcizementen (**A, C**) sind nach den CO₂-Experimenten (**B, D**), frühdiagenetische kornrandständige Tonminerale zur offenen Pore hin exponiert und erzeugen eine höhere Oberfläche (durchgezogene Pfeile markieren die vor den Experimenten gefüllten Porenräume, gestrichelte Pfeile nach den Experimenten raue Porenränder). - 102 -

Abb. 66: Gezeigt sind Dünnschliffaufnahmen, aufgenommen mit einem hochauflösenden Keyence VHX-5000 Digitalmikroskop, von Proben aus dem Rotliegend und deren, durch die Experimente induzierte Veränderung der Oberfläche. In den Abbildungen zeigen die grünen und roten Farben die ursprüngliche Dünnschliffoberfläche vor den Experimenten. Dabei ist hier porenfüllender Karbonatzement gelöst worden. Dies wird deutlich durch die raue Oberfläche (**A, C, E**) und das tiefer liegende Relief (blaue Farbe) des Zements (**B, D, E**), der vor den Versuchen, durch die Dünnschliffherstellung, auf einer Ebene mit den Quarzkörnern gewesen ist. Die untere Abbildung **E** zeigt ein, mittleres DMS gemessenes, Höhenprofil (X1-X2) auf dem Dünnschliff zwischen zwei Quarzkörnern und dem dazwischen liegenden gelöstem Karbonatzement. - 104 -

- Abb. 67:** Diese Abbildung zeigt 48 Punktanalysen von porenfüllendem Chlorit in Dünnschliffen, die mittels Mikrosonde (WDX) vor und nach CO₂-Autoklavenbatchexperimenten, an den gleichen Proben analysiert worden sind. In Rot sind die Fe-reichen Chlorite der Rotliegendproben der Bohrung A3 (Kreis-vor, Dreieck-nach Experiment) und in Grün die Mg-reichen Chlorite der Rotliegendproben aus Bohrung A1 (Kreis-vor, Dreieck-nach Experiment) abgebildet. - 105 -
- Abb. 68:** Box-Whisker Plots mit den Ergebnissen der spezifischen Oberflächenmessungen vor und nach den CO₂-Autoklavenexperimenten an exakt demselben Rotliegendprobenmaterial (je elf Proben) der Bohrung A1 (links) und der Bohrung A2 (rechts). - 107 -
- Abb. 69:** Veränderung in der Porensimetrie, veranschaulicht am Porenvolumen. (-häufigkeit), Porendurchmesser, in Abhängigkeit vom Intrusionsdruck des Quecksilbers im Porosimeter-versuch. Die Daten stammen von einer Rotliegendprobe der Bohrung A2 aus der Altmark, vor (Grün) und nach (Rot) den CO₂-Versuchen.. - 108 -
- Abb. 70:** Mit PHREEQC berechnete Sättigungsindizes in den Rotliegend- (**A**) und Buntsandstein (**B**) -Formationsfluiden, unter den Rotliegend- und Buntsandstein-Reservoirbedingungen und einer CO₂-Athmosphäre. - 110 -
- Abb. 71:** Geochemische Gesamtgesteinsanalysen (ICP-MS/OES) von fünf Rotliegendproben vor (Kreise) und nach (Dreiecke) den H₂-Experimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen. In **A** sind die Mg und Ca, in **B** die Mn und Ca, in **C** die Ba und Ca, in **D** sind die Al und K, in E die Mg und Fe und in F die Al- und Fe-Konzentrationen dargestellt. - 113 -
- Abb. 72:** In **A** sind die vor (schwarze Punkte) und nach (rote Punkte) den Experimenten gemessenen Elementgehalte, angeordnet nach dem Grad der Konzentrationsveränderung der Rotliegendfluide (ICP-MS/OES Analysen), durch die Wasserstoffexperimente dargestellt. - 114 -
- Abb. 73:** Vergleich ausgewählter Elementkonzentrationen (ausgedrückt als Mittelwert) und physikochemischer Parameter in Formationsfluiden vor und nach H₂-Experimenten. **A**=Rotliegend (N = 16) und **B**=Buntsandstein (N = 7). - 115 -
- Abb. 74:** Gezeigt ist die pH-Wert Veränderung im Formationsfluid über die Experimentlaufzeit von über sieben Wochen (1176 h). Die hier gezeigten pH-Werte sind jeweils unter Raumtemperatur, nach der Beprobung während des laufenden Experiments, gemessen worden. (Rot = Rotliegendformationsfluid; Grün = Buntsandstein Formationsfluid). - 117 -
- Abb. 75:** Hier sind die, mittels PHREEQC berechneten, Sättigungsindizes für A: das Rotliegendformationsfluid vor (Grün) und nach (Rot) den H₂-Experimenten und B: des Buntsandsteinformationsfluids vor (Grün) und nach (Rot) den H₂-Experimenten unter Reservoirbedingungen gezeigt. - 119 -

- Abb. 76:** Veränderung der Porosität und Permeabilität durch max. siebenwöchige Autoklavenbatchexperimente unter Reservoirbedingungen mit H₂-Einfluss. Gemessen an der TUC an identischen Probenplugs; acht Rotliegendproben aus den Bohrungen A1 und A2 und fünf Buntsandsteinproben. Die Kreise repräsentieren die Werte vor den Experimenten, die Dreiecke die Werte nach den Experimenten. Die Pfeile geben die Veränderung der Ausgangsprobe nach den Experimenten wieder (Grün = Altmarkbohrung A1, Orange = Altmarkbohrung A2, Schwarz = Buntsandsteinproben). - 120 -
- Abb. 77:** In Abbildung **A** ist ein Box-Whisker-Plot für die Porositätswerte vor und nach den Wasserstoffversuchen, mit den Werten aller Proben gezeigt. In Abbildung **B** ist ein Box-Whisker-Plot für die Ergebnisse aller Permeabilitätsmessungen vor und nach Wasserstoffexperimenten gezeigt. In **C** sind die Mittelwerte und Standardabweichung (Fehlerbalken) für Porosität und in **D** die Mittelwerte und Standardabweichungen der Permeabilität von den hier gezeigten 13 Proben, die für die H₂-Autoklavenbatchexperimente verwendet worden sind gezeigt. In Grün sind die Proben der Bohrung A1, in Orange die Proben der Bohrung A2 aus dem Rotliegend abgebildet. Schwarz steht für die Buntsandsteinproben. - 121 -
- Abb. 78:** Beispiele der Veränderung der aus den CT Daten modellierten Porendurchmesser von derselben Buntsandsteinprobe (links) und Rotliegendprobe (rechts) vor (Grün) und nach (Rot) den Wasserstoff Experimenten. Die Häufigkeiten der definierten Porendurchmesserklassen sind als Säulen, die kumulativen Häufigkeiten der Porendurchmesser sind als Linien im Diagramm dargestellt. - 122 -
- Abb. 79:** Gezeigt sind, an Beispielen von vier Proben, die Veränderungen der Porenanzahl und der Porosität in den CT Datensätzen. In Grün sind die Werte vor den Experimenten, in Rot die Ergebnisse nach den Experimenten an exakt denselben Proben dargestellt. - 123 -
- Abb. 80:** Übersicht der gewonnenen CT Datensätze vor (**A**) und nach (**B**) den Wasserstoffexperimenten unter Reservoirbedingungen. Die Daten zeigen Schnitte durch den 1 cm³ Würfel (2D Bilder). Die grüne Achse gibt die Y-Richtung, die schwarze Achse die Z-Richtung und die rote Achse die X-Richtung an. Im unteren Bereich ist dabei die gesamte Festmasse als Block dargestellt. Die orangen und grünen Bereiche kennzeichnen den segmentierten Porenraum (schwarz in den 2D Scheiben). Gezeigt ist dieselbe Probe im Vorher-nachher Vergleich. - 124 -
- Abb. 81:** Die Fototafel zeigt einen Bereich einer Buntsandsteinprobe, vor (**A**) und nach (**B**) den Wasserstoffexperimenten, der blockig, porenausfüllend mit Karbonatzement besetzt ist (Hellgrau in A und B). Der mittels grünem Kasten hervorgehobene Bereich zeigt den gleichen Ausschnitt derselben Probe vor und nach den Experimenten (**A** und **B**). - 125 -

- Abb. 82:** In den Fotos **A** und **B** ist der Ausschnitt aus Abb. 81 A und B zu sehen. Der segmentierte Porenraum ist farbig hervor gehoben. Orange zeigt die Verteilung des Porenraums vor den H₂-Experimenten (**A** und **C**), Grün zeigt die Verteilung nach den H₂-Experimenten (**B** und **D**). Eine deutliche Abnahme des Karbonatzements nach den Versuchen ist zu beobachten, sowie eine Zunahme der Porosität (vgl. A bis D)..... - 126 -
- Abb. 83:** Veränderung der mittels μ -CT Daten berechneten Porosität und Porenoberfläche (**A**) von vier Proben im Vergleich vor (Grün) und nach (Rot) den H₂-Experimenten. Die mittels μ -CT Daten berechneten Porositäten und Permeabilitäten von vier Proben, vor und nach H₂-Experimenten sind in **B** gezeigt. Die Symbole repräsentieren die Bohrungszugehörigkeit..... - 128 -
- Abb. 84:** Die Veränderungen der Tortuosität (Links) und der Diffusivität (rechts) in den Raumrichtungen X, Y und Z von zwei Rotliegendproben der Bohrung A1 im Vorher (Grün) -nachher (Rot) H₂-Experimentvergleich..... - 128 -
- Abb. 85:** Gezeigt sind in dieser Farbtafel die gleichen Ausschnitte desselben Rotliegenddünnschliffs vor (links) und nach (rechts) bis zu siebenwöchigen H₂-Autoklavenexperimenten unter Reservoirbedingungen. In **A** und **B** sind Sekundärelektronen FE-REM Abbildungen des Dünnschliffbereiches gezeigt. Der grüne Rahmen gibt den Bildausschnitt der AFM Untersuchungen (**C-F**) an, zeigt also ausschließlich Karbonatoberflächen. In **C** und **E** sind mittels AFM gerasterte Höhenprofile in 2D und in **D** und **F** in 3D (15x überhöht) abgebildet. - 130 -
- Abb. 86:** In dieser Farbtafel sind die gleichen Dünnschliffausschnitte vor (links) und nach (rechts) den Wasserstoffexperimenten unter Reservoirbedingungen gezeigt. Die verschiedenen Sekundärelektronenaufnahmen am FE-REM belegen Oberflächenveränderungen von Karbonaten, Anhydrit und Baryt in den Rotliegendproben nach den H₂-Experimenten. - 131 -
- Abb. 87:** Gezeigt sind, in Sekundärelektronen Aufnahme vom FE-REM, die Oberflächenveränderungen an einem Karbonatzement einer Buntsandsteinprobe nach den H₂-Experimenten, in verschiedenen Vergrößerungen (grüner Kasten) des gleichen Ausschnitts (A-C). Es treten deutlich treppenartige Lösungsrelikte hervor..... - 132 -
- Abb. 88:** Die Farbtafel zeigt die hochauflösenden Aufnahmen eines Keyence VHX-5000 Mikroskops. Gezeigt sind Dünnschliffaufnahmen von Rotliegendproben der Bohrung A1 und deren, durch die H₂-Experimente induzierten Veränderung der Oberfläche. Dabei ist hier porenfüllender Anhydritzement gelöst worden. Dies wird deutlich durch die raue Oberfläche (**A, C, E**) und das tiefer liegende Relief des Zements (**B, D, E**), der vor den Versuchen durch die Dünnschliffherstellung auf einer Ebene mit dem Quarzkorn gewesen ist. - 133 -
- Abb. 89:** Links: Ergebnisse der BET Messungen an elf Sandsteinproben aus den Bohrungen A1 und A2 vor (Grün) und nach (Rot) den H₂-Experimenten unter Reservoirbedingungen. Rechts: Box-Plot der BET Messungen vor und nach den H₂-Experimenten im Vergleich. - 134 -

- Abb. 90:** Veränderung in der Porensimetrie, veranschaulicht am Porenvolumen (-häufigkeit), Porendurchmesser, in Abhängigkeit vom Intrusionsdruck des Quecksilbers im Porosimeterversuch. Die Daten stammen von einer Rotliegendprobe aus der Bohrung A2 der Altmark vor (Grün) und nach (Blau) den H₂-Versuchen.... - 135 -
- Abb. 91:** In Abbildung **A** ist ein Autoklav Dichtungsring aus Ethylen-Propylen-Dien Kautschuk gezeigt, wie er für die Wasserstoffversuche verwendet worden ist. Abbildung **B** zeigt eine REM Sekundärelektronen Aufnahme mit hoher Vergrößerung eines Teils eines neuen Dichtungsringes. In Abbildung **C** ist dieser Ring nach zwei Versuchsperioden (12 Wochen) unter H₂-Bedingungen, mit starken Oberflächenveränderungen zu sehen (Foto A: D. Albrecht, 2015; Fotos B und C: D. Pudlo, 2014)..... - 136 -
- Abb. 92:** Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$] des Ringraumwassers (Leitungswasser-Clausthal) wurde als Indiz für die Vermischung mit hochsalinarem Reservoirfluid aus dem Plugcontainer, während des ersten Wasserstoffbatchexperiments mit Buntsandstein-plugs angesehen. - 137 -
- Abb. 93:** Gezeigt sind die Änderungen der Fe-, Ni-, Cr- und Cu-Konzentrationen (als Bestandteile der hoch korrosionsresistenten Legierungen der Autoklavenzuleitungen und des Autoklaven) im Formationsfluid während des ersten Buntsandstein Wasserstoffversuchs. Zu beachten ist, dass die Nickelkonzentration im Formationsfluid logarithmisch dargestellt ist. - 138 -
- Abb. 94:** Änderung des pH-Werts über die Experimentlaufzeit als Resultat der chem. Reaktionen..... - 139 -
- Abb. 95:** Der Deckel des verwendeten Autoklaven ist hier gezeigt. Die Pfeile markieren die Reaktions-/Korrosionsspuren an der Deckelinnenwand rund um das Beprobungsventil..... - 139 -
- Abb. 96:** In **A** ist die Silizium- (schwarzer Punkt) und Bor- (Kreis) Konzentrationen während der ersten H₂-Batchexperimente (T = 100 °C, p = 10 MPa) mit Buntsandsteinplugs im "hoch korrosionsresistenten" Borsilikat Plugcontainer gezeigt. - 140 -
- Abb. 97:** PHREEQC berechnete (ICP-Daten, gemessene Physikochemie) Sättigungsindizes in den Rotliegend- (**A**) und Buntsandstein- (**B**) Formationsfluiden unter verschiedenen Bedingungen und mit H₂-Einfluss in Bezug auf ausgewählte Minerale..... - 142 -
- Abb. 98:** Vergleich von neun Proben, an denen μ_{He} Porosität und μ_{CT} Porosität bestimmt worden sind. Die grünen durchgezogenen Linien geben das obere und untere 90 % Vertrauensintervall an, die gestrichelte grüne Linie die zu erwartenden Mittelwerte beider Methoden..... - 145 -

Abb. 99: Vergleich der Porositätsbestimmungen mit unterschiedlichen Methoden. Für vier Proben ist eine Doppelbestimmung mit verschiedenen 2D und 3D Methoden durchgeführt worden. Dargestellt sind die Werte aus $_{\text{He}}$ Porositätsbestimmungen, die Quecksilber Porosität (Hg-Porosität), die ermittelte Porosität aus der 2D Bildanalyse (BA-Porosität) und die Point-Count Porosität (PC-Porosität) unterschieden worden. - 145 -

Abb. 100: Die Permeabilitätsdaten aus acht Doppelbestimmungen, die mittels Stickstoffinjektion in Plugs und aus μ -CT Messungen modellierten Werten sind hier gezeigt. Die grünen durchgezogenen Linien geben das 90 % Konfidenzintervall an. - 146 -

Abb. 101: Gezeigt sind die beteiligten physikalischen und geochemischen Prozesse die, über die Zeit, zu einer CO₂-Bindung/Speicherung im Untergrund führen (verändert nach IPCC, 2005). - 155 -

Abb. 102: Bewährungskurve für Speichertechnologien von der Erforschung bis zur ausgereiften, nutzbaren Technik/Umsetzung (leicht verändert nach SBS Energy Institute, 2013). - 156 -

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Stratigraphische Gliederung und Einteilung der in dieser Arbeit verwendeten Rotliegendproben und Daten aus der Altmark (leicht verändert nach KOHLHEPP, 2012).
 - 11 -

Tab. 2: Zusammengefasste stratigraphische Einteilung entsprechend der bearbeiteten Proben (inkl. Teufe) nach verschiedenen Autoren..... - 11 -

Tab. 3: Stratigraphische Gliederung des Buntsandsteins im Bereich des Untersuchungsgebietes (verändert nach PASTERNAK ET AL., 2005)..... - 15 -

Tab. 4: Übersicht über Art und Anzahl der in dieser Arbeit bearbeiteten Proben (z. T. mit Vor- und Nachexperiment Zählungen, wenn ein Teil der Proben noch einmal analysiert wurde)..... - 18 -

Tab. 5: Funktionseinheiten des Carl Zeiss SMT ULTRA plus am Institut für Geowissenschaften in Jena. - 19 -

Tab. 6: Temperatur- und Druckbedingungen für die statischen Autoklavenexperimente mit H₂ und CO₂ nach Industriepartnerinformationen..... - 29 -

Tab. 7: Stahlzusammensetzungen von Komponenten des Autoklaven und der Zuleitungen an der TU-Clausthal..... - 31 -

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
elektr. Leitf.	Elektrische Leitfähigkeit
et al.	Et alii, et alia, et alteri
ggf.	gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
HPHT	HochDruck HochTemperatur
inkl.	inklusive
mdl. Mttl.	mündliche Mitteilung
max.	maximal
M_w	Mittelwert
N	Anzahl
n. b.	nicht bestimmt
Nr.	Nummer
p	Wahrscheinlichkeit
p	Druck
pfu	per formula unit
r	Korrelationskoeffizient
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
u. a.	unter anderem
u. l.	unten links
u. r.	unten rechts
vgl.	vergleiche
vs.	versus
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil
σ	Standardabweichung

1 Einleitung

Diese Arbeit ist im Rahmen des durch das BMBF geförderte Leuchtturmprojekts „Untersuchung der geohydraulischen, mineralogischen, geochemischen und biogenen Wechselwirkungen bei der Untertagespeicherung von Wasserstoff in konvertierten Gaslagerstätten“ (Akronym: H2STORE - “Hydrogen to store“; Fördernummer: 03SF0434) entstanden. Im Fokus des Teilprojekts am Institut für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena stehen detaillierte, sedimentologisch fazielle, mineralogische, petrographische, fluid- und geochemische Analysen. Diese wurden vor und nach Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxid-Autoklavenexperimenten an Reservoir- und Deckgesteinen aus nahezu ausgeförderten Erdgaslagerstätten und potentiellen Gasspeicherformationen unter reservoirspezifischen Bedingungen durchgeführt.

Klimaextreme häufen sich, die globale Durchschnittstemperatur steigt seit Jahren kontinuierlich an (vgl. Abb. 1). Diese Tatsachen sorgen nicht nur für Schlagzeilen in der Presse, sondern ebenso für wissenschaftlichen Erklärungszwang hinsichtlich der Ursachen dieser Entwicklung und der Suche nach Möglichkeiten diesem Trend entgegenwirken zu können. In diesem Zusammenhang gilt die Reduzierung der Nutzung fossiler Energieträger wie Kohle, Erdöl oder Erdgas als von herausragender Bedeutung. Damit verbunden ist eine Verringerung des seit Jahrzehnten steigenden CO₂-Ausstoßes (vgl. Abb. 2), die auf jedem internationalen Klimagipfel thematisiert und vielfach als Ursache für die zu beobachtende Klimaveränderung genannt wird. Diese Erkenntnisse bringen seit einigen Jahren große Bewegung auf internationaler und nationaler Ebene in Politik, Wirtschaft und Gesellschaft.

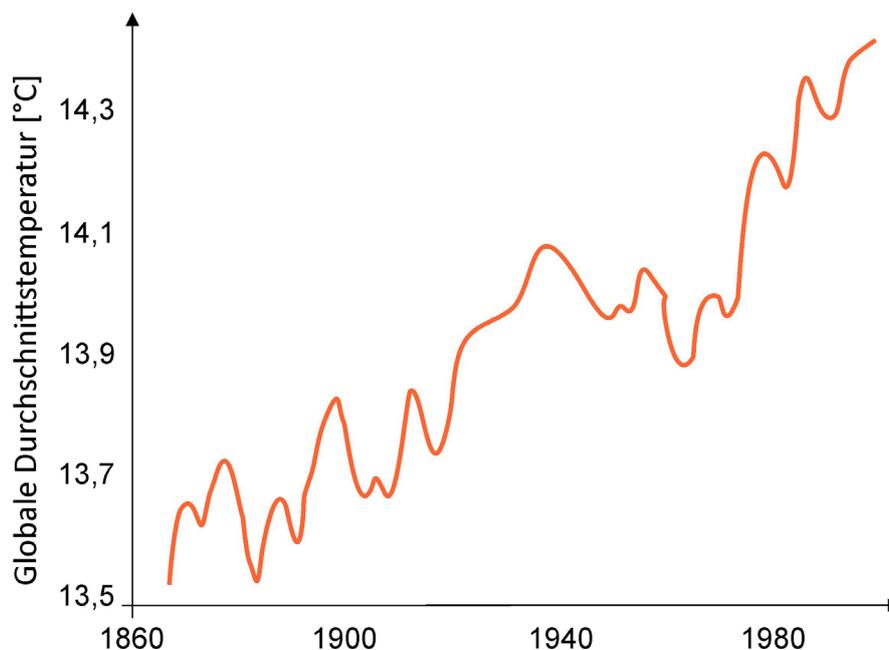


Abb. 1: Gezeigt ist die Veränderung der globalen Durchschnittstemperatur von 1860 bis 1998 (verändert nach <http://www.bbc.co.uk/schools/>, Zugriff: 10/2015).

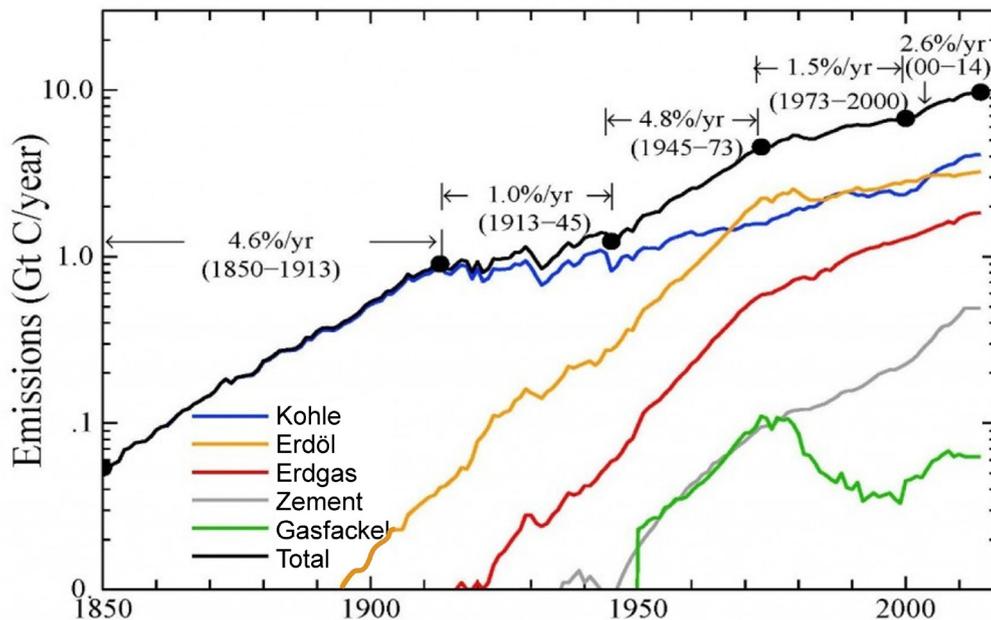


Abb. 2: Gezeigt ist der Anstieg der weltweiten Kohlenstoffemissionen (in Gt/Jahr) im Zeitraum von 1850 bis 2014 und die, dem Anstieg entsprechenden, Anteile von fossilen Energieträgern (verändert nach HANSEN & SATO, 2001).

Kernkraftwerke als Energieversorgung wären zwar hinsichtlich des CO₂-Ausstoßes eine Alternative zu fossilen Energieträgern, jedoch erfährt diese Möglichkeit vor allem in Deutschland großen gesellschaftlichen Widerstand. Gründe dafür sind mit der Angst vor nuklearen Katastrophen verbunden. Die Unglücke von Tschernobyl (1986) und Fukushima (2011) machen deutlich, welches Ausmaß solche Nuklearunfälle annehmen können. Darüber hinaus ist bis dato die weitaus wichtigere Frage nach den Endlagermöglichkeiten für Atommüll ungeklärt. Der Forschungsansatz, Salz, Granit oder Tone als Endlagerformationen zu verwenden, ist bisweilen nur ein Ansatz. Es fehlen vor allem notwendige Erfahrungswerte und Langzeitstudien, um die Frage zu beantworten, ob mit solchen geologischen Endlagern die Gefahr und das Risiko von Jahrmillionen langer, radioaktiver Verstrahlung verhindert werden kann. Folglich sind Kernkraftwerke hierzulande auf lange Sicht keine Option.

Es wird deutlich, dass diese Fragen gravierende gesellschaftliche Herausforderungen mit sich bringen, in wie weit eine sichere, umweltfreundliche und zuverlässige Energiegewinnung und -speicherung möglich ist.

In diesem Zusammenhang hat sich Deutschland zur Energiewende bekannt (BMW, 2011). Mit erneuerbaren Energien, wie Wind- und Solarenergie, soll den beschriebenen Problemen entgegengewirkt werden. Politisch beschlossen ist, dass alle Kernkraftwerke in Deutschland bis zum Jahr 2020 stillgelegt werden und die Energiegewinnung aus Braunkohle der Vergangenheit angehören soll (NIPPA, 2015).

Deutschland ist ein Land der Innovationen und des technischen Fortschrittes. Daher wird Deutschland als Vorreiter hinsichtlich der Reduzierung von Treibhausgasen bei der Energiegewinnung und der Einhaltung von CO₂-Emissionsreduktionen angesehen. Dies illustriert, dass hierzulande weder das Knowhow noch die nötige Bereitschaft und Akzeptanz fehlen, Visionen der bereits erwähnten Energiewende in die Tat umzusetzen. Der Trend, dass seit den 1990er Jahren der Anteil der erneuerbaren Energien an der Gesamtenergieproduktion in Deutschland stetig zugenommen hat (vgl. Abb. 3), verdeutlicht dies.

Mit der Förderinitiative Energiespeicher, initiiert vom BMBF und BMWi, sollen Schwierigkeiten, die im Zuge der Energiewende auftreten, mit Lösungsansätzen entgegengewirkt werden. Genauer geht es um folgende Problematik: Mit Hilfe von erneuerbaren Energien, wie Wind- oder Solarenergie, ist keine konstante Energieproduktion möglich. Aufgrund unterschiedlicher Jahreszeiten und meteorologischer Veränderungen kann Energie nie konstant bzw. gleichmäßig produziert werden. Die Folge sind Fluktuationen in der Energieproduktion. Das Ziel ist, die Energieüberschüsse, die beispielweise bei langandauerndem Sonnenschein entstehen, zu speichern, um diese in unterversorgten Zeiten nutzen zu können. Dazu soll der Energieüberschuss, der im Normalfall die Netzstabilität gefährden würde, zur Wasserstoffherstellung genutzt werden. Folglich ist wichtig, die Energie in Form von Wasserstoff zu speichern, um ihn in Zeiten des Energiebedarfs wieder fördern und rückverstromen zu können. Als Speicherort bieten sich natürliche Strukturen wie ausgebeutete Erdgas- und Erdöllagerstätten an.

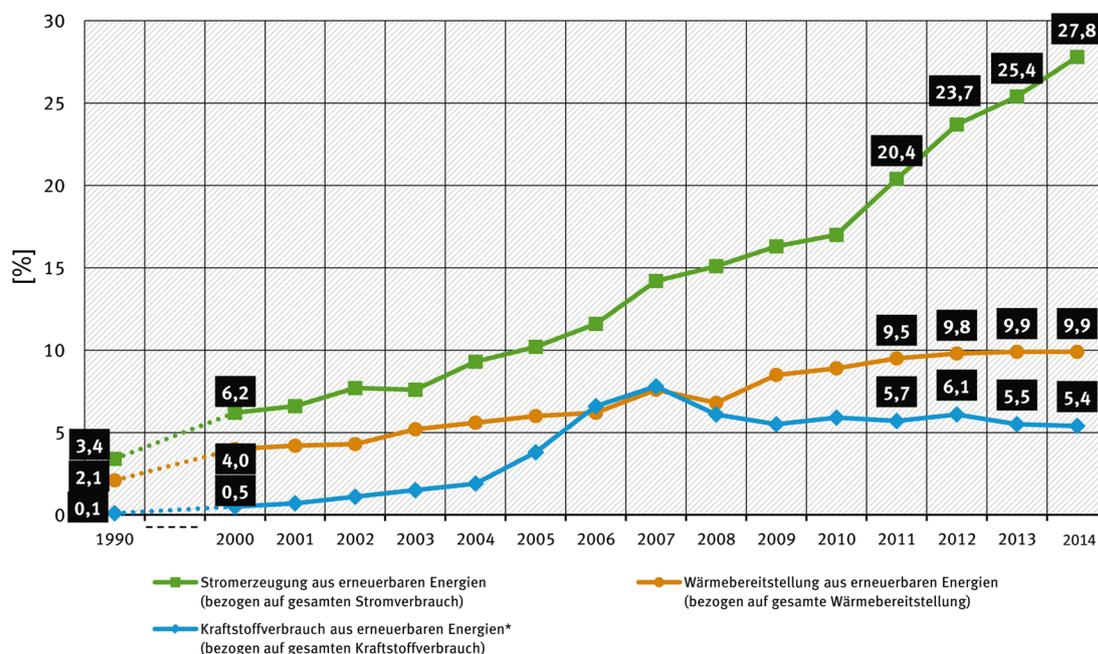


Abb. 3: Abgebildet ist der Anteil erneuerbarer Energien am gesamten Energieverbrauch für Elektrizität, Wärme und Kraftstoffe in Deutschland von 1990-2014 (verändert nach BMWi, 2015).

So kann eine saisonale Wasserstoffspeicherung ermöglicht werden. Damit gehen zweierlei Vorteile einher. Zum einen gewinnen Energiekonzerne im Zuge der Bewirtschaftung dieser Speicher an Unabhängigkeit hinsichtlich der internationalen Preisentwicklung der Erdgas- und Erdölimporte. Zum anderen handelt es sich bei der Nutzung ausgebeuteter Lagerstätten um eine äußerst nachhaltige Speichermöglichkeit, da diese Speicher schon seit Millionen Jahren bestehen. In Zeiten, in denen auf natürliche Weise wenig bis keine Energie produziert wird, könnte folglich gespeicherte Energie in Form von Wasserstoff rückgewonnen werden. Somit könnte eine andauernde Netzstabilität erreicht und die Fluktuationen in der Stromerzeugung durch erneuerbare Energien abgemildert werden.

Die skizzierte Möglichkeit bzw. Abfolge Energie in Form von Wasserstoff in ausgebeuteten Erdgas- und Erdöllagerstätten zu speichern wirft vor allem die Frage auf, ob es dabei zu Reaktionen zwischen den Bestandteilen der Speichergesteine und Wasserstoff kommt. Diese Frage gilt bislang als weitgehend unerforscht, weswegen Forschungsprojekte wie H2STORE ins Leben gerufen wurden.

1.1 Projektrahmen

Der Schwerpunkt des H2STORE Forschungsprojektes umfasst die Erforschung einer Wasserstoffspeicherung in geologisch komplexen Formationen. Auch die potentielle Einlagerung von künstlich, durch Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Mikroorganismen produziertem Methan ist ein Teilaspekt des H2STORE-Projekts. Sedimentäre Speichergesteine besitzen eine breite Spanne an stratigrafischen, lithologischen und diagenetischen Unterschieden. Im H2STORE-Projekt sind Gesteine aus vier verschiedenen, für Deutschland relevanten stratigrafischen Einheiten bearbeitet worden. Sandsteine (Speicherhorizonte), Silt- und Tonsteine (Deckschichten) und Bohrungs- und Lagerstätteninformationen aus dem Rotliegend, Buntsandstein, Keuper und der tertiären Molasse wurden durch Industriepartner (E.ON, RWE, Gas de France, RAG) zur Verfügung gestellt. Dabei umfasst das Gesamtprojekt sechs Teilprojekte. Die Teilprojekte 1 und 2 sind an der Technischen Universität Clausthal angesiedelt und befassen sich mit (1) gekoppelten geohydraulischen und mineralogisch-geochemischen Prozessen im Reservoir- und Deckgestein und mit (2) numerischen Simulationen von Gasvermischungsprozessen während der Wasserstoffspeicherung. Das Teilprojekt 3 und die Gesamtprojektkoordination werden von der FSU Jena bearbeitet (vgl. Einleitung). Die Teilprojekte 4, 5 und 6 sind durch das GFZ Potsdam vertreten und handeln die (4) Charakterisierung mikrobiologischer Prozesse im Reservoirgestein und die Relevanz für die geologische Wasserstoffspeicherung ab, erforschen (5) physikochemische Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Lagerstättenfluiden und ihre Bedeutung für organische und anorganische Lösungs- und Fällungsprozesse und erarbeiten (6) numerische Simulationen geochemischer Reaktionen zwischen Wasserstoff, Formationsfluiden und dem Mineralbestand.

1.2 Stand der Forschung

Die Reaktionen von Wasserstoff in komplexen anorganischen Systemen unter verschiedenem Druck, verschiedener Temperatur und physikochemischen Bedingungen sind bis zum heutigen Zeitpunkt nicht ausführlich betrachtet worden. FOH ET AL. (1979) zeigen in ihrer Studie erste Experimentergebnisse zu geochemischen Reaktionen einer Wasserstoffspeicherung im geologischen Untergrund. Dabei gehen sie von stabilen siliziklastischen Mineralen (Quarz, Feldspat, Glimmer, u.a.) aus und geben als potentielle Reaktionspartner die nach ihren Einschätzungen selten und gering auftretenden Sulfide, Sulfate, Karbonate und (Fe-) Oxide an, die als Zemente oder als Kornüberzüge vorkommen. Als potentielle Reaktionsprodukte führen die Autoren u.a. Hydrierung und die Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S), schweflige Säure (H_2SO_3), Schwefelsäure (H_2SO_4) und Flusssäure (HF) auf. Sie betrachten in der Studie Einzelphasen, bei Temperaturen von 295 K (25 °C), einem Reservoirdruck von 13 MPa und schließen Reaktionen, selbst bei einem Temperaturanstieg auf 345 K (75 °C), mit wenigen Ausnahmen aus. Auch CARDEN und PATERSON (1979) gehen von keinen unüberwindbaren physikalischen oder chemischen Problemen bei einer Wasserstoffspeicherung in sedimentären Formationen aus, ohne komplexe Versuche an Gesteinsmaterial vollzogen zu haben. ALDO DA ROSA (2013) befasst sich mit der Speicherung von Wasserstoff in Aquiferen und zieht einen Vergleich zu erfolgreichen Speicherungen von Helium in solchen Strukturen. Berechnete Migrations- oder Reaktionsmodelle werden dabei nicht diskutiert. Einen weiteren Einflussfaktor stellen die zum Teil hochsalinaren Formationsfluide in Untergrundspeichern dar. In der Literatur findet man zum jetzigen Zeitpunkt lediglich Diskussionen, die sich mit der Lösung von Wasserstoff und deren Detektierung in leicht salinaren Fluiden bei Konzentrationen im Promillebereich (PRAY, 1952; CROZIER, 1974; BUREAU, 2009) beschäftigen. Die Lösung bzw. Reaktion von Wasserstoff in den residualen Kohlenwasserstoffen der wirtschaftlich ausgebeuteten Lagerstätten wird ebenfalls nur mit separaten, einzelnen Phasen betrachtet (SAAJANLEHTO ET AL., 2014). Für die hochsalinaren (bis zu 35 % Salinität) Formationsfluide der hier betrachteten siliziklastischen Untergrundspeicher liegen noch keine Studien zur Löslichkeit von Wasserstoff unter Reservoirbedingungen vor. In der aktuellen Literatur wird die Speicherung von Wasserstoff im geologischen Untergrund vorrangig in Salzkavernen behandelt (CROTOGINO & HAMELMANN, 2007; OZARSLAN, 2012). Hier sind ähnliche Speicherkapazitäten wie im Porenspeicher zu erwarten, die Entladezeiten sind jedoch, technisch bedingt, geringer gegenüber Porenspeichern (vgl. Abb. 4). Ebenso wird die Möglichkeit der Speicherung in Batterien (SCHILLER, 2013) betrachtet. Die Mikroorganismenaktivität (Metabolismen) und Mobilität/Migration im Untergrund (ŠMIGIÁŇ, 1990; BUZEK, 1994; PANFILOV, 2010), der Einsatz spezieller Legierungen und der Bau von Brennstoffzellen u.a. für die Automobilindustrie, sind weitere Schwerpunkte,

die das Potential von Wasserstoff als alternative Energiequelle aufzeigen (HAGSTRÖM ET AL., 1995; HENSEN ET AL., 2001; HU ET AL., 2011).

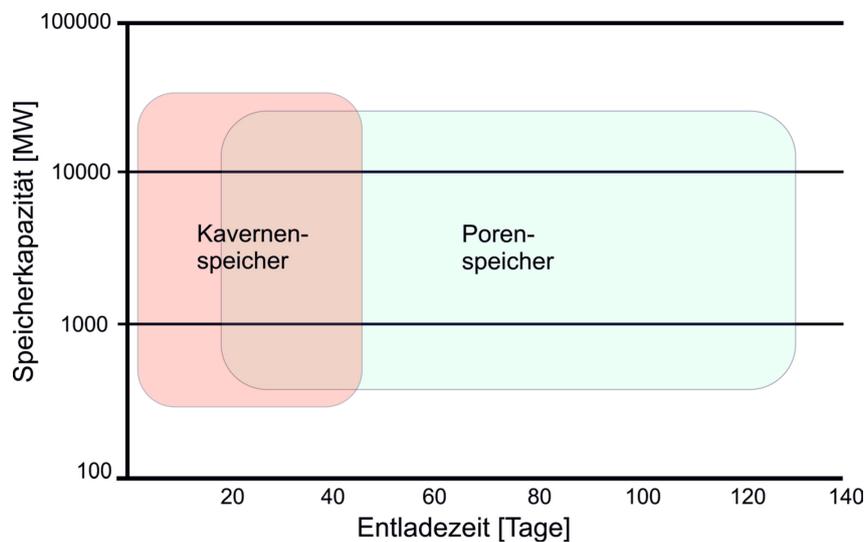


Abb. 4: Übersicht von Speicherkapazität und Entladezeit von Poren- und Kavernenspeichern. Die Speicherkapazitäten beider Systeme sind in etwa gleich, die Entladezeit der Porenspeicher kann, entgegen der Kavernenspeicher, saisonale Zeiträume abdecken (verändert nach STERNER ET AL., 2011).

Das komplexe Reservoir bei einer simulierten Wasserstoffspeicherung als Gesamtsystem von (1) verschiedenen Mineralphasen, die detritisch vorkommen oder authigen gebildet worden sind, (2) physikochemischen Eigenschaften des Systems, unter den jeweils spezifischen (3) Reservoirdruck- und (4) Temperaturbedingungen im (5) künstlich reproduzierten Reservoirfluid und (6) der Einfluss von Mikroorganismen sind mit jetzigem Wissensstand noch nicht als Ganzes betrachtet worden. Aktuelle Literaturrecherchen zu grundlegenden, potentiellen Reaktionsmöglichkeiten und zu Modellen auf thermodynamischer Basis sind für spätere Feldversuche u.a. von REITENBACH ET AL. (2014) und PICHLER (2013) beschrieben. REITENBACH ET AL. (2015) fassen ebenso den aktuellen Wissensstand zu dieser Thematik noch einmal zusammen. Materialwissenschaftliche Schlüsselfragen werden dabei miteinbezogen. Auch im Rahmen der im H2STORE-Projekt durchgeführten experimentellen Autoklavenversuche ergeben sich hinsichtlich der experimentellen Aufbauten weitere Forschungsfragen. So zeigen z. B. YAMABE & NISHIMURA (2009 und 2011), dass Gummidichtungen, wie sie im Autoklav oder auch als Abdichtungen von Verrohrungen genutzt werden, bei hohen Drucken und in Wasserstoffumgebung Veränderungen im Nanometerbereich aufweisen.

Die genannten (Grundlagen-) Forschungsschwerpunkte machen deutlich, dass zum heutigen Zeitpunkt weitere wissenschaftliche Projekte notwendig sind, um zukünftig einen sicheren und umfassenden Einsatz von Wasserstoff ermöglichen zu können. Darüber hinaus ist festzustellen, dass die heutige Gesellschaft noch in keiner Weise als „Wasserstoffgesellschaft“ bezeichnet werden kann (CONTE ET AL., 2001). Um diese

wünschenswerte Vorstellung zu erreichen, muss auf wissenschaftlicher und gesellschaftlicher Ebene, für eine breite öffentliche Akzeptanz, noch weitere Forschungs-, Entwicklungs- und Überzeugungsarbeit geleistet werden. Diese Arbeit soll im Zuge dessen einen Beitrag dazu leisten, diesem Anspruch anhand von wissenschaftlichen Methoden und Studien, umfassenden Experimenten und neuen Auswertungsmöglichkeiten ein Stück näher zu kommen und die wissenschaftliche Lücke in Bezug auf Untergrundreaktionen bei der Speicherung von Wasserstoff im geologischen Untergrund zu reduzieren. Detaillierte Meilensteine dieser Arbeit werden im Folgenden erläutert.

1.3 Ziel der Arbeit

Im Verlauf dieser Arbeit sind die morphologisch, mineralogisch und fluid-geochemischen Auswirkungen einer Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxid-speicherung, simuliert mit statischen Autoklavenexperimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen an der TU Clausthal, auf Reservoirsandsteine aus zwei verschiedenen stratigrafischen Einheiten (Rotliegend und Buntsandstein) dargestellt. Für die Ergebnisevaluierung ist als Schwerpunkt die Technik der hochauflösenden Röntgen-Computertomographie (μ -CT) angewendet worden. Die Ergebnisse numerischer Simulationen und Diffusionsmodelle auf Grundlage dieser μ -CT Aufnahmen werden in dieser Arbeit mit den ebenfalls angewandten gängigen geowissenschaftlichen Standardmethoden für die Bestimmung der Reservoir-eigenschaften verglichen und die Aussagekraft dieser Methoden evaluiert. Oberflächenveränderungen an verschiedenen Mineralphasen, vor und nach den statischen Autoklavenexperimenten, sind erstmals, nach meinem Wissen, an Dünnschliffen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) untersucht worden. Die so entstehende Methodenkombination soll einer schnellen und möglichst genauen Datenerhebung dienen, die das zukünftige Potenzial hat, als Baustein für das schnelle upscaling vom Plug bzw. Kernmaßstab auf den Reservoirmaßstab zu dienen. Zusammenfassend sind die detaillierten Ziele dieser Arbeit:

- I. Petrographische Charakterisierung von Detritus und authigenen Mineralen, sowie die Charakterisierung des Porenraums an Dünnschliffen und Proben aus drei Bohrungen des Rotliegend und einer Bohrung des Buntsandsteins.
- II. Geo- und fluidchemische Analysen der verwendeten Sandstein- und Formationsfluidproben vor und nach CO_2 - bzw. H_2 -Autoklavenexperimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen.
- III. Einsatz von hochauflösender Röntgen-Computertomographie (μ -CT) zur Generierung von 3D Porenraummodellen von Reservoir-Sandsteinproben und

numerischer Simulationen von z. B. Fluidmigrationen inklusive der Berechnung von Permeabilitäten und Porositäten vor und nach CO₂- bzw. H₂-Autoklavenexperimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen.

- IV. Einsatz der Rasterkraftmikroskopie (AFM), Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) und digitaler Mikroskopie für Oberflächenanalysen an Detritus und (porenfüllenden) Zementen von Rotliegend- und Buntsandsteinproben vor und nach CO₂- bzw. H₂-Autoklavenexperimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen.
- V. Auswertung weiterer geowissenschaftlicher Standardmethoden (z. B.: ^{He}Porosität, ^{N₂}Permeabilität, Hg-Porosimetrie) zur Evaluierung von induzierten Veränderungen durch CO₂- bzw. H₂-Autoklavenexperimente an komplexen Reservoir-Sandsteinproben unter spezifischen Reservoirbedingungen.
- VI. Ergebnisvergleich und -evaluierung der angewandten Methoden.
- VII. Bedeutung der Ergebnisse für die Untergrundspeicherung von gasförmigen Energieträger.

2 Arbeitsgebiet

Das von der Industrie bereit gestellte Probenmaterial ist zwei verschiedenen Arbeitsgebieten zuzuordnen. Ein Teil der hier untersuchten Proben stammt aus dem regionalen Gebiet der Altmark, gelegen in Sachsen-Anhalt, Nordostdeutschland. Der zweite Teil umfasst das Arbeitsgebiet der Emslandregion in Nordwestdeutschland. Die Gesteine beider Gebiete unterscheiden sich hinsichtlich ihres Entstehungsalters, den Liefergebieten und damit der Komposition sowie den Ablagerungsbedingungen. Ein weiterer Unterschied der Sedimente ergibt sich durch die verschiedenen Versenkungsgeschichten und den damit verschiedenen Druck-, Temperatur- und Formationsfluideinflüssen, den rezenten Teufen und somit den jeweiligen diagenetischen Entwicklungen. Beide Probenmaterialursprungsgebiete und die betreffenden stratigraphischen Einheiten werden nachfolgend beschrieben.

2.1 Perm

Im Perm, das in Deutschland in Rotliegend und Zechstein unterteilt wird (STDK, 2012), liegt hauptsächlich eine kontinentale Entwicklung vor. Der Großkontinent Gondwana verbindet sich mit den Subkontinenten Laurussia. Kasachstan, Sibirien, Nordchina und das Tarimbecken bilden die zweite Kontinentmasse auf der nordöstlichen Hemisphäre. Vom Oberkarbon zum Perm ändert sich die Position des heutigen Europas von einer eher äquatorialen Lage hin zu einer Position 30° nördlicher Breite. Damit verbunden ist ein zunehmend arides Klima, welches vereinzelt von Feuchtphasen unterbrochen wird (ROSCHER, 2009). Im Verlauf des Perm bildet sich der Superkontinent Pangaea, umgeben vom Ozean Panthalassa. Einher mit dieser Großlagenänderung und Kollision von Kontinenten/Terranen, ist die Entwicklung von Riftsystemen gekoppelt (VON SECKENDORFF, 2012), verbunden mit aktivem Vulkanismus, welcher stellenweise einen großen Anteil an der Füllung der Sedimentbecken hat (GEIBLER ET AL., 2008). Die vorhandenen innervariskischen Becken (vgl. Abb. 5) des Perm sind vorrangig Sedimentationsräume für das Abtragungsmaterial der umgebenden, sich zu dieser Zeit gehobenen Horstsollen des variskischen Orogens (LÜTZNER & KOWALCZYK, 2012). Das Rotliegend wird von kontinentalen roten Sandsteinen, sogenannten "red beds" und lakustrinen Evaporiten dominiert (LÜDERS ET AL., 2010). Diese Sedimente sind dabei korngößenabhängig als laminierte Tonsteine, heterogene Siltsteine und Fein- bis Mittelsandsteine klassifizierbar. Sie treten massiv, strukturlos bis hin mit starken Schrägschichtungen auf (PUDLO ET AL., 2011).

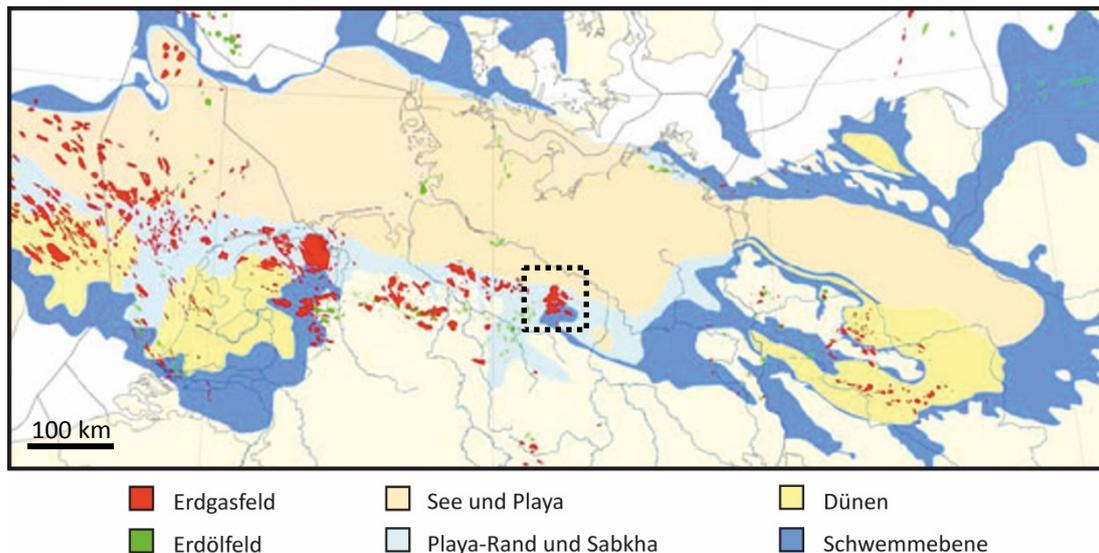


Abb. 5: Rotliegend-Verbreitungskarte in den Konturen des Zentraleuropäischen Beckens, das von Polen bis nach Ostengland reicht. Das Untersuchungsgebiet der Altmark, im südlichen Teil des Beckens, ist gekennzeichnet (verändert nach www2.aapg.org; Zugriff: 10/2014).

2.1.1 Stratigraphische Gliederung Rotliegend

Die stratigraphische Rotliegendgliederung des Untersuchungsgebietes ist hauptsächlich an Bohrkernen und anhand von seismischen Logs entwickelt worden. Dabei handelt es sich vorrangig um eine lithostratigraphische Einteilung. Die vier überregional, anhand der grobklastischen Basisschichten unterschiedenen Großzyklen Unterteilungen der Rotliegendformationen bilden die Parchim-Fm. (A-I), Mirow-Fm. (A-II), Dethlingen-Fm. (A-III) und Hannover-Fm. (A-IV) (KLEDITZSCH, 2004; BACHMANN & HOFFMANN, 1995; PLEIN, 1995; SCHNEIDER & GEBHARDT, 1993). Diese Formationen gehören den beiden übergeordneten Subgruppen Havel und Elbe des Oberrotliegend II an. Aus der untersuchten Hannover-Fm. sind die Proben stratigrafisch dem Bahnsen Member zuzuordnen (vgl. Tab. 1). Die rezenten Teufen, der aus der Altmark stammenden Proben, liegen etwa zwischen 3.200-3.500 m.

Die Zugehörigkeit dieser, in den 80-90er Jahren überarbeiteten stratigraphischen Einheiten durch andere Autoren ist in Tab. 2 gezeigt und gibt die Zugehörigkeit der Proben zu der aktuellen Nomenklatur wieder.

Tab. 1: Stratigraphische Gliederung und Einteilung der in dieser Arbeit verwendeten Rotliegendeproben und Daten aus der Altmark (leicht verändert nach KOHLHEPP, 2012).

NW-Deutschland			NE-Deutschland Altmark				
Gruppe	Subgruppe	Formation	Rhythmus (ELLENBERG, 1970)	Strat. Bezeichnung nach STOLL (1981)	Mächtigkeit [m]	Lithologie (STOLL, 1981)	Formation
Oberrotliegend II	Elbe	Hannover	17	Wechselfolge	42	U	Mellin
			16	Basisfolge	30	U	
			15	Wechselfolge	28	U	Peckensen
			13-14	Obere Wechselfolge Basissandstein	29	S	
			9-12	Untere Wechselfolge	68,5	U, T	
			8	Untere Sandsteinfoolge	22	S	Eldena
		Dethlingen	7	Wechselfolge	16	S	
			1-6	Basissandstein	90	S	

Tab. 2: Zusammengefasste stratigraphische Einteilung entsprechend der bearbeiteten Proben (inkl. Teufe) nach verschiedenen Autoren.

Teufe [m]	Strat. Bezeichnung (STOLL, 1981)	Folge/Genetische Gliederung (ELLENBERG, 1970)	Formation (STOLL, 1981)	Oberrotliegend II, Elbe Subgruppe (PLEIN, 1995)	Mächtigkeit [m] (ELLENBERG, 1970)
3250 3300	Wechselfolge	Mittlere Folge II	Peckensen	Hannover Formation / Dahmbeck & Bahnsen Member	148
3300 3450	Obere Wechselfolge, Basissandstein				
3450	Basissandstein	Untere Folge	Eldena	Dethlingen Formation / Strackholt Member	145

2.1.2 Altmark Gasfeld

Das Altmark Gasfeld ist das zweitgrößte europäische Onshore-Gasfeld nach Groningen und wird durch GDF Suez E&P Deutschland GmbH, Lingen bewirtschaftet (GAST ET AL., 2010). Es liegt im nordwestlichsten Teil Sachsen-Anhalts und gehört geologisch zum

norddeutschen Becken und ist ein Teil des südlichen Permbeckens (ZIEGLER, 1990), welches ein Teil des zentraleuropäischen Beckensystems ist, das sich von England bis Polen erstreckt (GAST ET AL., 1998). Die Großbeckenlage ist geprägt durch angrenzende NW-SE streichende herzynische Störungen. Horst- und Grabenstrukturen entwickelten sich durch dextrale Scherungen und vulkanische Aktivitäten während der Karbon-Perm Zeitenwende (STOTTMEISTER ET AL., 1999; ZIEGLER, 1990). Im frühen Rotliegend fand die Sedimentablagerung vorrangig in kleinräumig tektonisch entstandenen Depressionen statt (GAST, 1988). Vom Perm bis zur Trias fand im heutigen norddeutschen Raum starke Subsidenz statt, die zur Bildung des Altmarkbeckens und den heute mächtigen Sedimentlagen von bis zu 5.500 m geführt hat (GAST, 1988). Während der späten Kreide begann sich das ehemalige Ablagerungsgebiet durch tektonische Inversion zu heben und eine Reaktivierung von Zechsteindombildungen, die bis heute aktiv sind, setzte ein (VAN WEES ET AL., 2000). Durch salinar abgedeckte Schichtenhochlagen (Zechstein/Staßfurt-Steinsalz), mit rheinisch (NNE-SSW) streichenden Grenzen (vgl. Abb. 6), fand in der Altmarkschwelle eine Speicherung von Erdgas statt, das wahrscheinlich aus den älteren karbonischen Einheiten, über längere Zeiträume, aufgestiegen ist (HARTMANN, 1997). Als Speichergesteine dienen dabei die Oberrotliegend Sandsteine. Sie treten als Wechsellagerung aus 15 Einheiten, jeweils Meter bis Zehnermeter mächtig und unterbrochen aus Lagen von Evaporit, Silt- und Tonsteinen, auf (FISCHER ET AL., 2012; WIRTH, 2008).

Die in dieser Region ca. 475 abgeteuften Bohrungen, über eine Fläche von etwa 1.200 km², machen es zu einer sehr gut erkundeten Lagerstätte (GAST ET AL., 2010). Die durchschnittliche Teufe der Bohrungen (vgl. Abb. 6) wird mit 3.500 m angegeben (WIRTH, 2008). Entdeckt wurde die Lagerstätte 1968, die maximale Ausbeute ist 1984 erreicht worden. Seit 1996 ist die Förderleistung rückläufig. Insgesamt sind ca. 78 % des ursprünglich vorhandenen Erdgases gefördert, womit die maximale Förderrate für solche Lagerstättentypen (80 %) annähernd erreicht ist (GAST ET AL., 2010). Ein Lagerstättenunterschied zu stratigrafisch vergleichbaren Erdgasfeldern, z.B. des Groningen Gasfeldes, ergibt sich durch einen geringeren und z.T. stark schwankenden Methangehalt (8-40 %) und hohe, sich zum Methananteil entgegengesetzt verhaltende Stickstoffanteile (GLENNIE, 1998; MÜLLER ET AL., 1993), die den Brennwert dieses Gasmischtes herabsetzen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse aus den Bohrungen A1, A2 und A3 stammen aus der Altmarkregion und liegen nur wenige Kilometer auseinander. Aufgrund von Kooperationsvereinbarungen wird auf die genaue Bezeichnung der Bohrungen verzichtet, ebenso auf Korrelationen zwischen den Bohrungen und exakte Teufenangaben.

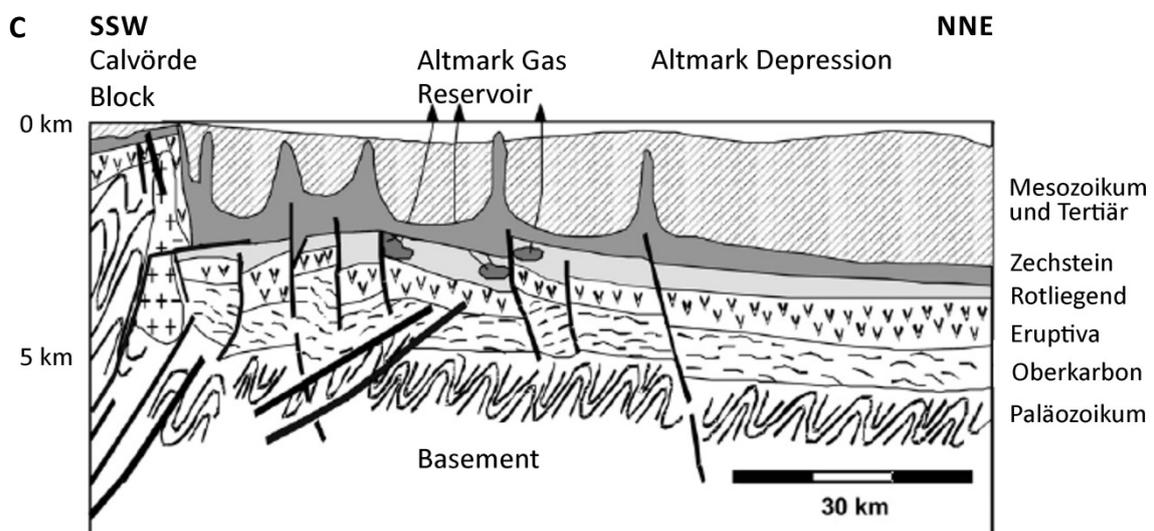
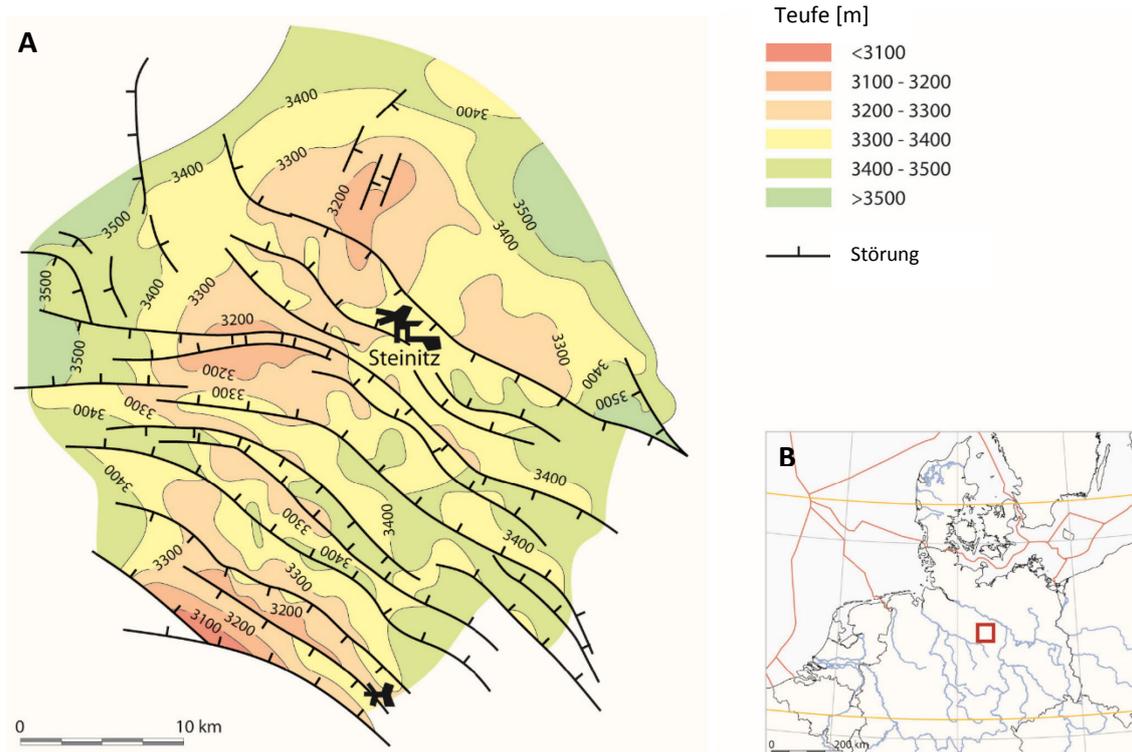


Abb. 6: Tiefenstrukturkarte (A)- und Lage (B) des Altmark Gasfeldes (leicht verändert nach GAST ET AL., 2010). In C ist der geologische Querschnitt des Altmarkgebietes mit den stratigrafischen Einheiten und Teufenangaben gezeigt (leicht verändert nach LÜDERS ET AL., 2010; SCHRETZENMAYR, 1993).

2.2 Trias

Die großkontinentale Lage während der Trias ist durch das beginnende Auseinanderdriften des Großkontinentes Pangaea geprägt. Der Ablagerungsraum zur Zeit der Trias war ein kratonales Becken mit Zentrum im heutigen Norddeutschland (vgl. Abb. 7). Die Sedimentmächtigkeit reicht von 3.000 m im Beckenzentrum bis hin zu <500-1.000 m im süddeutschen Subbecken (AIGNER & BACHMANN, 1992). Unterteilt ist die Trias in Deutschland in drei Gruppen: dem kontinentalen Buntsandstein, dem

marin geprägten Muschelkalk und dem hauptsächlich kontinentalem Keuper (AIGNER & BACHMANN, 1992). Dieser Sedimentwechsel deutet auf mehrere Transgressions-/Regressionszyklen der zweiten Ordnung hin. Dabei wurden während des Buntsandsteins vor allem rote Sandsteine abgelagert, die von Karbonaten und Evaporiten des Muschelkalks und wiederholten kontinentalen Rotsedimentablagerungen des Keupers überdeckt wurden (AIGNER & BACHMANN, 1992).

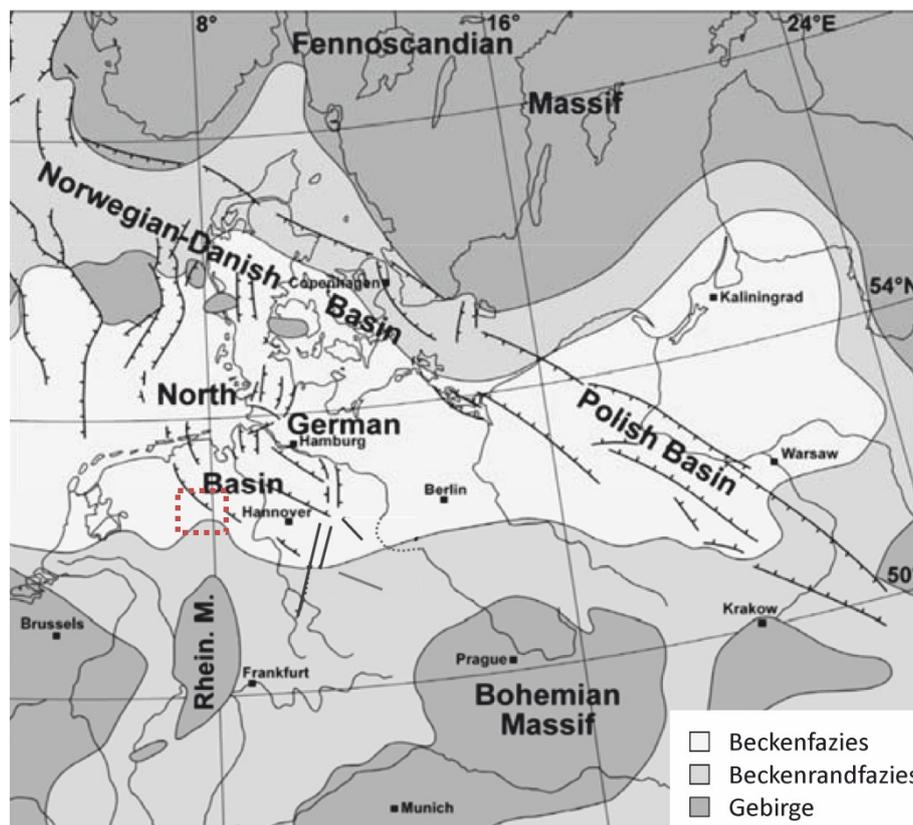


Abb. 7: Paläogeographische Karte des östlichen Teils des zentralen europäischen Beckens zur Zeit des Buntsandsteins (leicht verändert nach VOIGT ET AL., 2011; BACHMANN ET AL., 2004). Hervorgehoben im gepunkteten Quadrat, ist das Untersuchungsgebiet aus dem die genutzten Buntsandsteinproben dieser Arbeit stammen.

2.2.1 Stratigraphische Gliederung Buntsandstein

Der Buntsandstein (251-243 Millionen Jahre) ist in drei Untergruppen eingeteilt (PASTERNAK ET AL., 2005), dem Unteren, Mittleren und Oberen (Röt) Buntsandstein, welche wiederum in sieben Folgen untergliedert sind (vgl. Tab. 3). Die Gliederung erfolgt vorrangig lithostratigraphisch. Die hier bearbeiteten Buntsandsteinproben sind dem Mittleren Buntsandstein zuzuordnen, stammen aus dem Emsland Trog in Nordwestdeutschland, aus rezenten Teufen von 2.000-2.250 m.

Tab. 3: Stratigrafische Gliederung des Buntsandsteins im Bereich des Untersuchungsgebietes (verändert nach PASTERNAK ET AL., 2005).

System	Alter in Mio. a	Internat. Stufengliederung	Lithostratigraphie			
			Gruppe	Untergruppe	Folge	Gliederung
Trias	243	Olenekium	Buntsandstein	Oberer	Röt-Folge	
				Mittlerer	Solling-Folge	Stammen-Schichten
						Karlshafen-Schichten
						Trendelburg-Schichten
						Tonige-Zwischenschichten
						Solling-Basissandstein
				Mittlerer	Hardeggen-Folge	Hardeggen-Wechselfolge
						Hardeggen-(Basis)Sandstein
				Mittlerer	Detfurth-Folge (smD)	Detfurth-Ton
						Detfurth-Wechselfolge
						Detfurth-Sandstein
				Mittlerer	Volpriehause-Folge (smV)	Avicula-Schichten
						Volpriehausen-Wechselfolge
	Volpriehausen-Sandstein					
Unterer	Unterer	Bernburg-Folge				
		Calvörde-Folge				
251						

2.2.2 Emsland Trog

Der Emsland Trog ist ein Nord-Süd streichendes Subbecken und ist Teil des großen zentraleuropäischen Beckensystems, dass durch einsetzende Subsidenzbewegungen im frühen Perm in Nordwestdeutschland entstand. Begrenzt wird diese geologische Struktur im Westen vom Ost-Niederland Hoch und im Osten von der Hunte Schwelle (ZIEGLER, 1990). Der Mittlere Buntsandstein, mit seiner maximalen Mächtigkeit von bis zu 400 m (GELUK, 2005) und als Hauptspeicherhorizont für die Erdgaslagerung, war für diese Arbeit Schwerpunkt der Untersuchungen. Die Proben der Bohrung B1 sind dieser Stratigraphie zuzuordnen. Der Mittlere Buntsandstein lässt sich nach PASTERNAK ET AL. (2005) in Solling-Folge, Hardeggen-Folge, Detfurth-Folge und Volpriehausen-Folge (vgl. Tab. 3) unterteilen. Es handelt sich um Sequenzen von rötlich braunen, oolitischen Sand- und Siltsteinen, die vereinzelt anhydritisch oder/und karbonatisch zementiert sein können (WERNER, 2015; FILOMENA ET AL., 2011). Der Ablagerungsraum des Untersuchungsgebietes war wahrscheinlich ein flacher Playa See oder eine Inland Sabkha mit brakischem und vereinzelt hypersalinarem Wasser. In Richtung Süden nimmt der Ablagerungsraum fluviatilen Charakter an. Eine Sedimentanlieferung ist von Süden her anzunehmen (SZURLIES, 2012; PAUL, 2008; GELUK, 2005). Die Detfurth-Folge

(smD) lässt sich in zwei, 50-70 m mächtige Einheiten unterteilen die wiederum weitere Untereinheiten besitzen. Die erste Einheit ist der Detfurth-Sandstein (smDS), der in drei Untereinheiten unterteilt wird. Die zweite Einheit ist die Detfurth-Wechselfolge (SmDW). Der Detfurth-Sandstein besteht aus der (1) Detfurth-Unterbank (smDUB), die aus einem kompakten Sandsteinkörper mit zwei Hauptsandsteinbänken aufgebaut ist. Dem (2) Detfurth-Zwischenmittel (smDZ), der hauptsächlich aus Tonsteinintervallen besteht und der (3) Detfurth-Oberbank, die hauptsächlich aus einem kompakten Sandsteinkörper aufgebaut ist. Die Detfurth-Wechselfolge besteht aus einer kleinzyklischen Sand- Tonsteinwechsellagerung. Die vorkommenden Sandsteine der Detfurth-Folge sind meist rötlich-braun und bestehen aus homogenem Silt- bis Feinsand, die sich mit feinkörnigen oolitischen Sandsteinen verzahnen (BOURQUIN ET AL., 2007; RÖHLING, 1991). Korrelieren lassen sich die Lithologien mit einem Teil der "Bunter Sandstone Formation" in Dänemark und der "Detfurth Claystone Member (RBSSC)" und "Detfurth Sandstone Member (RBSSD)" in den Niederlanden (BOURQUIN ET AL., 2007; RÖHLING, 1991). Die Volpriehausen-Folge (smV) ist in drei Subeinheiten, der (1) „Volpriehausen-Aviculaschicht“ (smVA), der (2) „Volpriehausen-Wechselfolge“ (smVW) und dem (3) „Volpriehausen-Sandstein“ (smVS), mit einer max. Gesamtmächtigkeit von 270 m eingeteilt (BOURQUIN ET AL., 2011; RÖHLING, 1991). Der Vollpriehausen Sandstein besteht aus einer kompakten Sandsteinbank mit blockigem Charakter. Richtung Norden kommt es zu einer Zunahme von Sandsteinbänken in Wechsellagerung mit Tonsteinen. Auf den Volpriehausen-Sandstein folgt die Volpriehausen-Wechselfolge. Sie ist in drei Einheiten und sieben Subzyklen unterteilt. Die (1) Tonige Wechselfolge ist die Einheit mit dem größten Tongehalt der Volpriehausen-Folge und wird in die Subzyklen 1 und 2 unterteilt. Die (2) sandig-tonig-oolitische Wechselfolge besteht aus den Subzyklen 3 und 4, die aus oolitischen Sandsteinbänken aufgebaut sind. Die (3) tonig-sandige Wechselfolge wird in ihrer Zusammensetzung tonreicher und beinhaltet die Subzyklen 5 bis 7. Die jüngste Einheit der Volpriehausen-Folge sind die Volpriehausen Aviculaschichten. Sie werden in drei Untereinheiten und 8 Subzyklen aufgeteilt. Die (1) sandig-tonig-oolitischen Aviculaschichten zeigen Subzyklen 1 und 2 und bestehen aus einer Wechsellagerung von oolitischen Sandsteinen und zwischengeschalteten Tonsteinlagen. Der (2) Görtelsandstein ist eine kompakte Sandsteinbank von 3-8 m Mächtigkeit und stellt den Subzyklus 3 dar. Die (3) tonig-sandigen Aviculaschichten, als jüngste Untereinheit, bestehen aus einer Wechsellagerung von tonigen, sandigen und oolitischen Bänken in den Subzyklen 4-8 (RÖHLING, 1991). Die Lithologie der Volpriehausen-Folge lässt sich zusammenfassend als mittel-feinsandig mit oolitischen Anteilen wechselgelagert mit rötlich bis braunen siltigen und grau-grünen Tonsteinen beschreiben. Korrelieren lässt sich die Folge mit der in den Niederlanden gleichnamig beschriebenen Einheiten und mit der ältesten Abfolge der "Bunter Sandstone Formation" in Dänemark (RÖHLING, 1991).

3 Material und Methoden

3.1 Methoden

3.1.1 Probenauswahl und Probenahme

Die Probenahme der Sandsteine erfolgte an Bohrkernen, zur Verfügung gestellt von GDF SUEZ E&P Deutschland GmbH, Lingen und RWE Gasspeicher GmbH, Dortmund. Diese Bohrkern wurden nach homogenen Bereichen makroskopisch eingeteilt, die Teufen dokumentiert und diese Bereiche der Probenahme, wie in Abb. 8 dargestellt, beprobt.

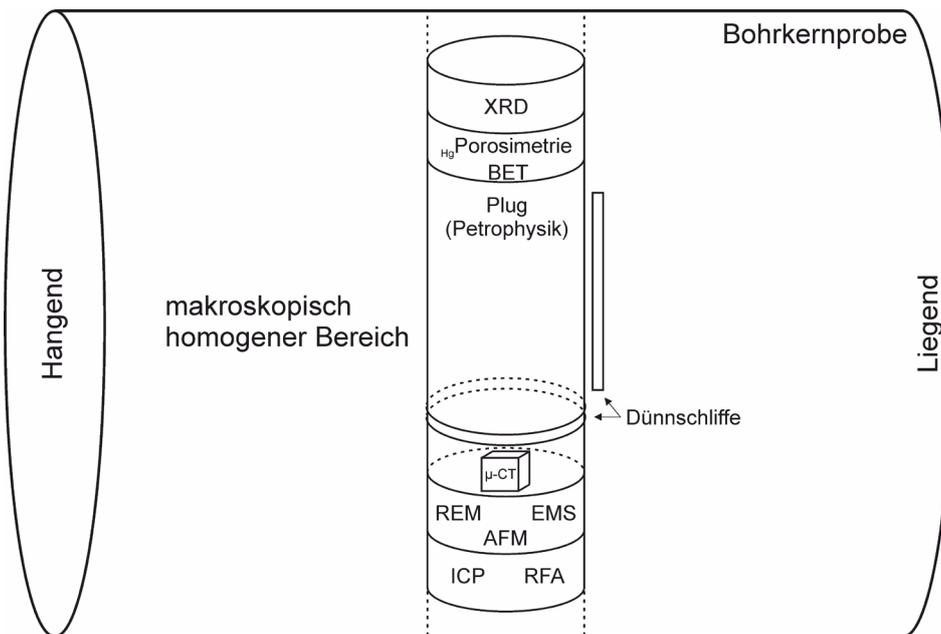


Abb. 8: Aus dem möglichst homogenen zur Verfügung stehenden Kernmaterial wurden Zylinder von ca. 3 cm Durchmesser über den gesamten Durchmesser der Bohrkern gebohrt. Die Enden dieser Zylinder wurden für weitere Analysen verworfen. Das verbleibende Material wurde, wie schematisch gezeigt, aufgeteilt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten (HENKEL ET AL., 2014).

Die homogenen Bereiche sollen die Vergleichbarkeit, der durch die verschiedenen Methoden gewonnenen Daten, gewährleisten. Die Probenahme erfolgte durch das Nassbohren eines Zylinders, mit ca. 3 cm Durchmesser über den gesamten Durchmesser des Bohrkerns. Das kernrandnahe Material, zum Teil angewittert durch lange Lagerzeiten und eventuell mit Bohrspülung verunreinigt, wurde verworfen. Die inneren Bereiche des Probenzylinders sind nach den entsprechenden, in Abb. 8 aufgeführten Analyse- und Weiterbearbeitungsverfahren aufgeteilt worden. Es konnten, aus wirtschaftlichen und zeitlichen Gründen, nicht alle Methoden bei allen Proben angewendet werden. Hier ist nach ersten makro- und mikroskopischen Untersuchungen eine Auswahl (vgl. Tab. 4) getroffen worden.

Tab. 4: Übersicht über Art und Anzahl der in dieser Arbeit bearbeiteten Proben (z. T. mit Vor- und Nachexperiment Zählungen, wenn ein Teil der Proben noch einmal analysiert wurde).

Lokation	Bruchstücke	Dünnschliffe	Plugs	μ -CT-Würfel	ICP-Gesamtgestein	ICP-Fluide	RFA und XRD-Proben
Rotliegend Bohrung A1	59	42	31	2	63	27	13
Rotliegend Bohrung A2	49	22	27	3	28		3
Rotliegend Bohrung A3	9	46	10	3	31		26
Buntsandstein Bohrung B1	/	7	7	4	6	21	12
Summe	117	117	75	12	128	48	54

3.1.2 Polarisationsmikroskopie

Die petrografische Auswertung der abgedeckten und unabgedeckten Dünnschliffe in Mikrosondenqualität erfolgte mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie. Der Porenraum der Dünnschliffe ist mit blauen Epoxihdharz angefärbt. Um Dolomit und Calcit voneinander unterscheiden zu können, wurden die Dünnschliffe je nach Bedarf mit Alizarin-S-Rot angefärbt. Für die Polarisationsmikroskopie wurde ein Zeiss Axioplan II-Polarisationsmikroskop verwendet. Mikroskopiert wurde mithilfe von planparallel und gekreuzt polarisiertem Licht mit verschiedenen Vergrößerungen (10x Okular in Verbindung mit 2,5x-, 5x-, 10x-, 20x-, 40x-Objektiven). Die Aufnahme von Fotos zur Dokumentation und bildanalytischen Auswertung erfolgte durch eine montierte Hitachi HV-C20 Digitalkamera.

3.1.3 Dünnschliffpetrographie und Korngrößenanalyse

Die Dünnschliffpetrographie umfasst die Aufnahme von Granulometrie, Porosität, Detritus und authigener Mineralzusammensetzung, hier mit Hilfe des Point-Count Verfahrens an 300 statistisch verteilten Punkten je Dünnschliff. Zur Identifizierung werden mineralspezifische Eigenschaften nach Arbeiten und Vergleichstabellen von MACKENZIE & GUILFORD (1981), ADAMS ET AL. (1986), DEER ET AL. (1997), PICHLER & SCHMITT-RIEGRAF (1993), SCHOLLE (1979) und WELTJE (1994) in den Dünnschliffen am Polarisationsmikroskop bestimmt. Zusätzlich wurden mündliche Mitteilungen von PROF. DR. R. GAUPP und DR. B. KOHLHEPP für die petrographische Bestimmung genutzt. Die granulometrischen Eigenschaften sind mit Hilfe von Vergleichstabellen nach LONGIARU (1987) für die Sortierung und nach KRUMBEIN & SCHLOSS (1963) für die Rundung und Sphärizität erfasst. Die Gesteinsbezeichnung erfolgt anhand von Klassifikationen nach MCBRIDE (1963), DOTT (1964), PETTIJOHN (1987) UND FÜCHTBAUER (1988) und die Einordnung der Porenraumentwicklung nach EHRENBURG (1989) und HOUSEKNECHT (1987).

Die Korngrößenanalyse ist an Dünnschliffotos durchgeführt worden. Dafür wurde ein Dünnschliff mittels Polarisationsmikroskop mit 20 Fotos bei gleichbleibenden Abständen und einem Objektiv mit 5x-Vergrößerung abfotografiert (vgl. Abb. 9). Die ermittelten Korngrößen (in μm) der Längsachsen sind mit maximaler Korngröße, Mittelwert, Median und der Sortierung statistisch ausgewertet worden. Die Korngrößenfraktionen wurden nach WENTWORTH (1922) bestimmt. Die Erfassung der Häufigkeitsverteilung erfolgte mittels Häufigkeitskurven in 50 μm Schritten, um eine detaillierte Auflösung zu ermöglichen. Wie z.B. KOHLHEPP (2012) beschreibt, sind die bildanalytisch ermittelten Korngrößen systematisch zu klein, da es zu Anschnitteffekten kommt und damit verbunden nicht die tatsächlich längste Achse gemessen wird. Eine scheinbar schlechte Sortierung und linksschiefe Häufigkeitsverteilungen der Korngröße sind die Folge. Ein direkter Vergleich zwischen Sieb- und Bildanalysen zeigt, dass es auch bei Siebanalysen, z.B. durch Agglomeration mehrerer Klaster/Körner in zementierten Proben, zu Verschiebungen der Korngrößenverteilungskurve kommen kann. Damit wurden die hier getroffenen Aussagen der bildanalytischen Auswertung als hinreichend angenommen.

3.1.4 Feld-Emissions-RasterElektronenMikroskopie (FE-REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die mit dieser Methode untersuchten Probenbruchstücke und Dünnschliffe sind getrocknet und mit Kohlenstoff bedampft, um eine elektronische Aufladung im Gerät zu verhindern. Die Untersuchungen erfolgten am Institut für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena unter der Anleitung von Dr. Karin Eusterhues. Genutzt wurde ein Carl Zeiss SMT ULTRA plus Rasterelektronenmikroskop inklusive eines EDX Detektors und der Software der Firma Bruker AXS Microanalysis GmbH. Untersucht worden sind Morphologie, Größe und Verwachsungsbeziehungen von Mineralphasen mittels Rückstreu- (BSE) und Sekundärelektronendetektoren (SE/SE2). Die Identifikation von Mineralphasen sowie graphische Konzentrationsdarstellung sind mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt worden. Insgesamt wurden fünf Detektoren für die Untersuchung der in Tab. 5 aufgeführten Eigenschaften genutzt.

Tab. 5: Funktionseinheiten des Carl Zeiss SMT ULTRA plus am Institut für Geowissenschaften in Jena.

Standard Detektor	Detektionssignal	Typische Anwendung
In-lens Detektor	SE	Oberflächenstruktur
SE2 Detektor	SE2	Topografie
EsB Detektor	BSE	reiner Materialkontrast
AsB Detektor	BSE	Zusammensetzungskontrast, Kristallorientierung
EDX Detektor BRUKER®	EDX	Elementzusammensetzung

3.1.5 ElektronenstrahlMikroSonde (EMS) und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX)

Die Elementzusammensetzung von verschiedenen Mineralphasen ist an Mikrosondendünnschliffen bestimmt worden. Dafür wurden im Gesteinslabor des Instituts für Geowissenschaften Jena von Sigrid Bergmann Dünnschliffe ausgewählter Proben in Mikrosondenqualität hergestellt (poliert) und anschließend mit Kohlenstoff bedampft. Die Elektronenstrahlmikrosonde JXA-8230 mit fünf wellenlängendispersiven Röntgenspektrometern (WDX), EDX (SDD), SE-, BSE- und Kathodolumineszenz- (CL) Detektor sowie mit optischem Mikroskop für Auf- und Durchlicht der Firma JEOL wurde unter der Anleitung von Dr. Michael Abratis am Institut für Geowissenschaften, Abteilung Mineralogie betreut. Vor und nach den Experimenten wurden außerdem verschiedene Dünnschliffe an der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) in Berlin, unter der Anleitung von Herrn Jörg Nissen, mit einer Jeol JXA-8530F Mikrosonde hochauflösend (Auflösung: < 100 nm; Nachweisgrenze: 10 ppm) analysiert. Potentiell reaktive Mineralphasen von besonderem Interesse wurden vor der Untersuchung markiert und via Pointlogger an die Mikrosonde übertragen, sodass automatische Punkt(analysen)messungen möglich waren. Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgte anhand von Exceltabellen. Die analysierten Punkte wurden mittels Fotos dokumentiert.

3.1.6 Kathodo-Lumineszenz-Mikroskopie (KL)

Mithilfe dieser Methode sind verschiedene Minerale auf ihren zonaren Aufbau hin untersucht worden. Innerhalb der untersuchten Ooide konnten damit z. B. Bereiche mit verschiedenen Mn, Mg und Fe nachgewiesen werden. Wie bei einer Elektronenstrahlmikrosonde wird auch bei der Kathodo-Lumineszenz-Mikroskopie mit einem Elektronenstrahl gearbeitet. Die Proben wurden, um elektrische Aufladungen entgegenzuwirken, mit Kohlenstoff bedampft. Bei der KL-Mikroskopie finden verschiedene Interaktionen der Elektronen mit dem Probenmaterial statt. Es kommt zur Abgabe langwelliger Photonen (Wellenlängenbereiche von ultraviolettem zu sichtbarem Licht zu infrarotem Licht [PAGEL ET AL., 2000]). Diese Abgabe der Photonen führt zur elementspezifischen Lumineszenz der Mineralphasen. Lumineszenz ist die Emission von Licht von einer festen Substanz, die durch Einwirkung von Fremdenergie dazu angeregt wird (TUCKER, 1996). Die Bereitstellung des Elektronenstrahls erfolgte durch eine Heißkathodenapparatur. Hierbei wird ein Glühdraht (Wolfram) auf 2.000-3.000 °C erhitzt wodurch Elektronen abgegeben werden. Die Proben wurden unter dem Heißkathodenlumineszenzmikroskop HC-1LM mit Wasser gekühltem Andor OECCD Detektor am Institut für Geowissenschaften, mit der Hilfe und Anleitung von Dr. Carita Augustson untersucht. Bei dem HC-1LM handelt es sich um ein kombiniertes Gerät, bei dem die Elektronenquelle an ein Polarisationsmikroskop angeschlossen ist. So ist ein Wechsel zwischen Lichtmikroskopie und KL-Mikroskopie zwischen den

Messungen möglich. Das KL-Mikroskop ist mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und einer Stromstärkedichte an der Probe von $\sim 0,35 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ betrieben worden. Während der Messung wurde ein Hochvakuum in der Probenkammer von ca. 10^{-4} mbar verwendet. Um eine optimale Belichtung zu erreichen, variierten die Messzeiten für die Bildgebung je nach Vergrößerung und Mineralbestand. Spektrenmessungen, zur Identifizierung der Mineralphasen, erfolgten bei Temperaturen zwischen -70 °C und -64 °C. Die Wellenlängenkalibration wurde mit Hg- und Ar-Lampen durchgeführt. Die Spektrallinien sind in einem Wellenlängenbereich von 375–890 nm und einer Auflösung von $\leq 1,04$ nm gespeichert. Alle Spektren sind bezüglich der Hintergrundstrahlung korrigiert und haben Messzeiten von 106,3 s. Die Auswertung der Spektren wurde mit Hilfe der Software Andor SOLIS Version 4.18 durchgeführt.

3.1.7 Bildanalytische Porenraumanalyse

Für die Auswertung von Porengröße, Porengeometrie und Porosität mittels Bildanalyse ist die Aufnahme von Fotos mit einheitlicher Qualität am Polarisationsmikroskop nötig. Hierbei muss auf eine gleichmäßige Beleuchtung des Bildbereichs und die einheitliche Wahl von Helligkeit und Weißabgleich geachtet werden. Die bildanalytische Auswertung erfolgte mit der Software AxioVision Rel. 4.8 (vgl. Abb. 9). Zur bildanalytischen Auswertung fand die Korrektur von Kontrast, Helligkeit, Schärfe und Rauschen der aufgenommenen Fotos statt. Eine angemessene Anzahl an zu verarbeitenden Bildern untersuchte u.a. KOHLHEPP (2012). Eine 50-fache Vergrößerung und 20 Mikrofotos je Dünnschliff erwiesen sich dabei als hinreichend aussagekräftig. Die in AxioVision enthaltenen automatischen Auswertungsprogramme lassen, bei gleicher Qualität der Bilder, eine Auswertung der aufgenommenen Fotos ohne subjektive Benutzerbeeinträchtigung zu, wodurch die Ergebnisse miteinander verglichen werden können. Dabei wird der mit blauem Epoxidharz ausgefüllte Porenraum bildanalytisch erfasst und die Flächen auf Grundlage der Pixelauflösung des Bildes berechnet. Die erfassten Poren werden fortlaufend nummeriert (vgl. Abb. 9) und können damit identifiziert werden.

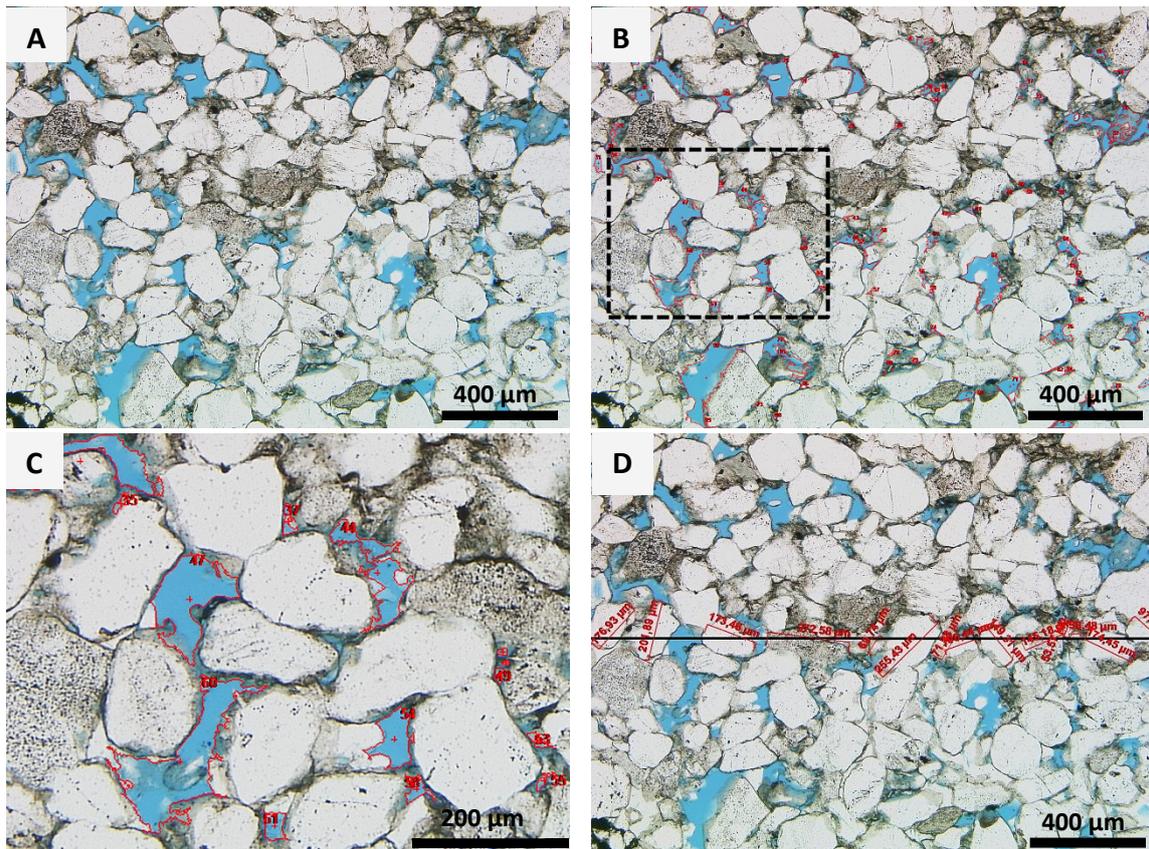


Abb. 9: Beispiel zur bildanalytischen Auswertung von Dünnschliffen an einer Probe der Altmark. **A** zeigt die Ausgangsfotografie. In **B** sind die mittels AxioVision segmentierten Poren mit den Poren-Identifikations-Nummern gezeigt. Ausschnitt **C** ist der vergrößerte Teil der in **B** durch den gestrichelten Kasten hervorgehobene Bereich. In **D** ist das Ergebnis einer digitalen Korngrößenanalyse gezeigt.

Die Ausgabe dieser Identifikation (Poren-ID) mit der dazugehörigen Porenfläche in μm (Pixeln) erfolgt als Exceltabelle.

Durch die erzeugten Daten und mit Hilfe des Programmes AxioVision lassen sich Porosität und statistische Werte zu Porendichte, Porengröße, Porenumfang, Porenrundung sowie kleiner und großer Feretdurchmesser bestimmen und 1D Poren-Mineral-Grenzflächen errechnen (KOHLEPP, 2012).

3.1.8 Tonmineralogie (XRD)

Die Tonmineralogie ist mit dem Pulverdiffraktometer D8 ADVANCE im DAVINCI Design der Firma Bruker mit Cu- oder Ag-Röntgenröhre, ortsempfindlichem LynxEye Detektor und automatischem 45-fachen Probenwechsler unter Hilfe von Dr. Nadine John, Dipl. Geol. Susanne Bock und unter Anleitung von Dr. Maria Wierzbicka-Wieczorek, von der Arbeitsgruppe der Mineralogie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, durchgeführt worden. Für die Untersuchung von tonreichen Proben wurde die Korngrößenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ im Sedimentlabor des Instituts für Geowissenschaften durch Frank Linde, nach dem Atterberg-Verfahren abgetrennt. Die Tonsuspension wurde, nach TUCKER (1988), mittels Vakuumpumpe orientiert ((001)-Flächen) auf einen Keramikträger präpariert.

Nach der ersten unbehandelten Probenmessung im Winkelbereich von 3-70° fanden Wiederholungsmessungen nach Glykolbedampfung (3-30° Winkel und damit verkürztes Messprogramm durch die hohe Flüchtigkeit von Glykol in der Probe) und nach der Temperung (550 °C, für 1 h), wieder in einem Winkelbereich von 3-70°, statt. Damit können, nach BRINDLEY & BROWN (1980), quellfähige und temperaturanfällige Tonminerale leichter identifiziert werden. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme erfolgte mit der Software DIFFRAC.EVALUATION der Firma Brucker AXS GmbH und nach Arbeiten und Vergleichstabellen von BRINDLEY & BROWN (1980) und MOORE & REYNOLDS (1997).

3.1.9 Gesamtgesteins-/Fluidchemie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS/OES)

Die Elementzusammensetzung des Gesamtgesteins und der Fluide aus den Experimenten (vgl. Kapitel 4) sind im Labor des Instituts für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena, unter der Leitung von Dr. Dirk Merten, durchgeführt worden. Ein repräsentativer Teil der Gesteinsausgangssprobe wurde dafür vorher im Sedimentlabor zu einem Pulver aufbereitet, repräsentativ geteilt und ein Totalaufschluss in Flusssäure (HF) und Perchlorsäure (HClO₄) bei 180 °C für 12 h durchgeführt. Die Formationsfluide wurden vor und nach den Experimenten gefiltert und vor den jeweiligen Elementanalysen der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit der Fluide gemessen. Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Flüssigkeiten aufgrund der sehr hohen Salinität mit entionisiertem Wasser auf 1:10 verdünnt. Die eingesetzten Analysegeräte sind ein optisches Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (-725 OES-) der Firma Varian und ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (Quadrupol-ICP-MS X Series II), der Firma ThermoFisher Scientific aus Bremen, Deutschland.

3.1.10 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Für die Untersuchungen der Proben wurden ausgewählte homogene Sandsteine schonend zu einem Pulver gemahlen und repräsentativ auf ca. 5-8 g geteilt. Mit dieser Probenmenge wurden Presslinge (Spurenelemente) und Schmelztabletten (Hauptelemente) hergestellt und im Röntgenfluoreszenzspektrometer PW2400 der Firma Philips von Michael Ude analysiert. Als Software ist SuperQ in Version D verwendet worden. Die Standards stammen vom United States Geological Survey (USGS), von der ehemaligen Akademie der Wissenschaften der DDR, dem Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP), dem Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, vom Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS) und dem Geological Survey of Japan. Die Ergebnisse werden in Exceltabellen ausgegeben und damit weiter bearbeitet.

3.1.11 Mikro-Computer-Tomographie (μ -CT) und numerische Simulationen

Die hochauflösende Röntgen Computertomographie ist von Dr. Frieder Enzmann vom Institut für Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz betreut worden. Untersucht wurden Sandsteinproben in Quaderform mit einer Kantenlänge von ca. 1 cm (vgl. Abb. 10). Die Probenquader sind in den Sandstein im Probenkernbereichen der gezogenen Plugs und angrenzend hierzu im Bereich der Dünnschliffe (vgl. Abb. 8) genommen worden. Das materialabhängige (Dichte/Struktur), zerstörungsfreie, bildgebende Verfahren wurde vor und nach Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxid-Autoklavenexperimenten (vgl. Kapitel 4), unter den probenstandortspezifischen Reservoirbedingungen, am selben, markierten Probenstück durchgeführt. Für die CT Aufnahmen an der JGU Mainz wurde eine Procon CT-Alpha 160 verwendet. Die Auflösung ist vom Probendurchmesser und von der Detektorentfernung abhängig und liegt für die hier gezeigten Daten zwischen 7,0 und 8,5 μm /Raumpixel. Es wurden 800 Projektionen in Winkelabständen von jeweils 0,45° über eine volle Probenrotation von 360°, bei einer Spannung von 100 kV und einer Stromstärke von 80 μA aufgenommen. Die Bildmatrix der gescannten Proben liegt bei 2048x2048x2048 (X, Y, Z) Pixeln. Die Rekonstruktion der μ -CT Scans fand mit der Software Octopus 7.2 statt. Nötige Korrekturen, durch auftretendes "Beamhardening", wurden nach JOVANOVIĆ ET AL. (2013) korrigiert. Die Bearbeitung der Datensätze, u. a. zur Reduktion des Bildrauschens, ist mit Hilfe der Software Avizo fire 7.0 durchgeführt worden. In diese Software ist ein "Anisotropic Diffusion" Filter implementiert. Mithilfe dieses Filters kann das Bildrauschen reduziert werden, was für die Bildsegmentierung essentiell ist. Gleichzeitig gehen dabei keine signifikanten Bildbestandteile, z. B. feine Porendetails, verloren. Auch die Segmentierung der (korrigierten) Rekonstruktionen erfolgte mit Avizo fire 7.0. Zur Modellierung von Strömungsfeldmodellen, Permeabilität, Tortuosität und effektiver Diffusivität, unter reservoirtypischen Eigenschaften (Druck- und Temperaturbedingungen), wurde GeoDict verwendet. Diese, auf numerische Simulationen des Multiphasenflusses beruhende Software hat sich in der Literatur als hervorragendes Werkzeug (z. B. KIM ET AL., 2013; THÖMMES ET AL., 2009; GINZBURG ET AL., 2003) bewiesen. Mit Hilfe der μ -CT Aufnahmen und der Software Avizo lassen sich Mikrostrukturen und verschiedene Mineralphasen unterscheiden, die Verteilung dieser Phasen bestimmen und eine Volumenabschätzung treffen. Isolierter und vernetzter Porenraum sind durch die Dichteunterschiede einiger Mineralphasen, die porenhalbsverstopfend wirken, ebenfalls bestimmbar. Oberflächen der verschiedenen Phasen können mit Hilfe von PoroDict (Modul in GeoDict/Math2Market) der segmentierten Daten berechnet werden. Das Modul FlowDict der Software GeoDict, wird zur Modellierung von Strömungsfeldmodellen und das Modul DiffuDict für die Bestimmung der effektiven Diffusivität unter reservoirtypischen Eigenschaften, verwendet.

Das Modul **FlowDict** berechnet virtuelle Strömungsgeschwindigkeiten, Strömungswiderstand und Permeabilität in 3D Porenraum Strukturen (WIEGMANN, 2007). Hierfür wird in den Prozessierschritten "Darcy's law" genutzt um definierte Materialeigenschaften, wie zum Beispiel die Permeabilität zu errechnen. Dabei kann in der Software bei sehr langsamen, linearen Strömungsgeschwindigkeiten (Druckabfall und Fluidfluss verhalten sich linear) auf Stokes Modelle und bei hohen, turbulenten Strömungsgeschwindigkeiten (Druckabfall und Fluidfluss sind nicht linear) auf Navier-Stokes Modelle zurückgegriffen werden (CHENG ET AL., 2013). Je nach Eigenschaften können dementsprechend die von GeoDict entwickelten "Explicit Jump (EJ) Solver" für lineare Abhängigkeit oder die "Explicit Finite Volume (EFV) Solver" für nicht linearen Fluidfluss gewählt werden (vgl. Abb. 11). Für die komplexen Sandsteine der untersuchten und gescannten Proben wird in dieser Arbeit der EFV Solver nach dem Navier-Stokes Model verwendet. Der Druckunterschied zwischen Probenoberkante und -unterkante wird mit 50 Pa, auf 1 cm Probenlänge angenommen. Die Randbedingungen werden als symmetrisch festgesetzt. Die Permeabilität wurde mit den Viskositätseigenschaften von Wasser, mit einer Dichte von $0,98234 \text{ g/cm}^3$, bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ simuliert. Diese Simulationskonstanten haben sich bewährt (z.B. SCHWARZ ET AL., 2013).

Das Modul **PoroDict** beinhaltet verschiedene Funktionen. Zum einen kann der *offene und geschlossene Porenraum* (vernetzter bzw. isolierter Porenraum) aus einem hochauflösenden computertomographischen Datensatz in GeoDict implementiert und darüber die Porosität ermitteln werden und zum anderen ist die Abschätzung der *Porenoberfläche*, mit Hilfe eines Algorithmus, der über statistische Näherungswerte die Oberfläche der Probe berechnet und nicht nur die Auflösung des Datensatzes an sich beachtet, möglich. Die Errechnung der *Porengrößenverteilung* eines Datensatzes ist ebenfalls möglich. Dabei wird ein Algorithmus genutzt, der den Radius offener Poren über ein angepasstes Kugelmodell in das Porenvolumen bestimmt (WIEGMANN ET AL., 2013).

DiffuDict ist ein in GeoDict vorhandenes Modul zur Berechnung des Tortuositätsfaktors und der effektiven Diffusivität von porösen Medien, die als 3D Struktur aus μ -CT Datensätzen gewonnen werden.

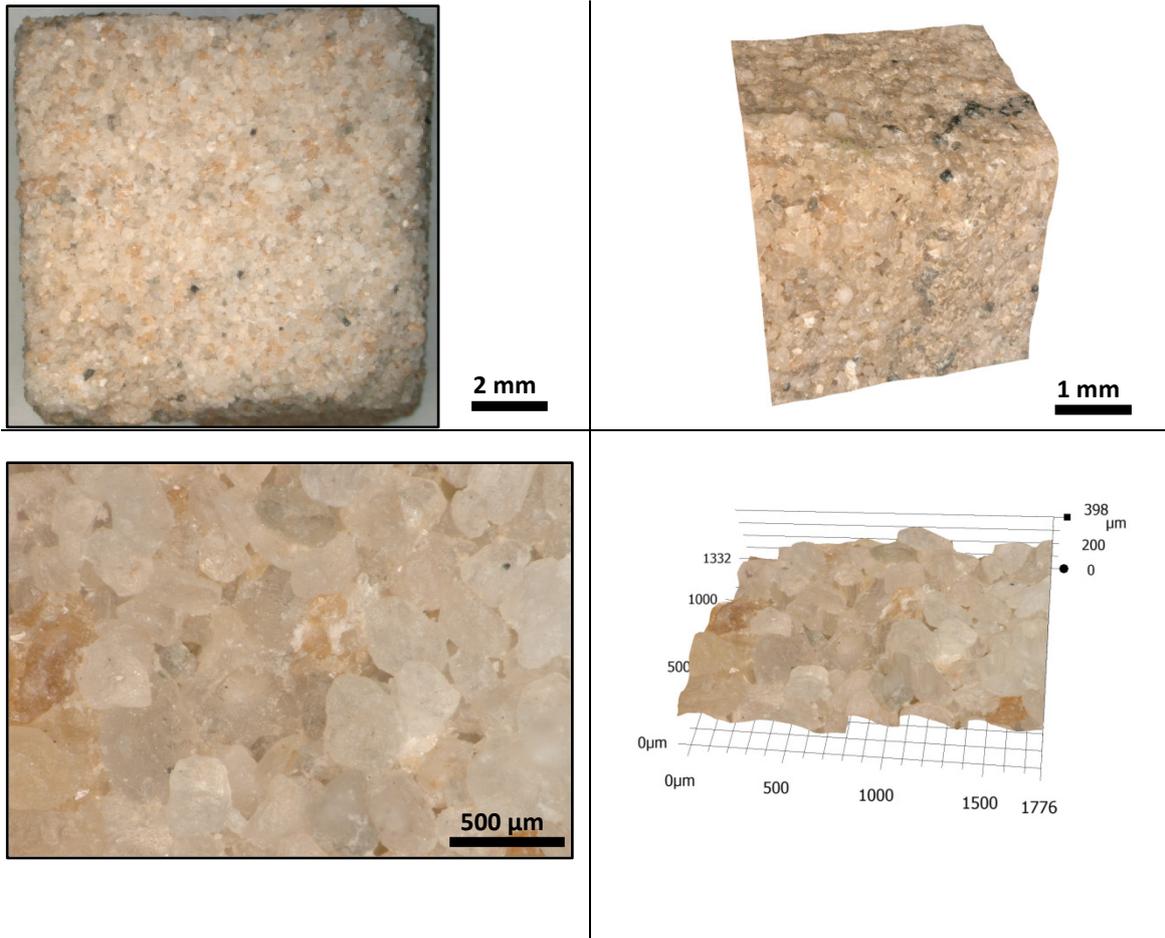


Abb. 10: Ein Würfel einer Buntsandsteinprobe mit einer Kantenlänge von 1 cm, verwendet für hochauflösende computertomographische Untersuchungen vor und nach Wasserstoff Batchexperimenten. Aufgenommen zur Dokumentation mit einem Keyence Digitalmikroskop VHX-5000.

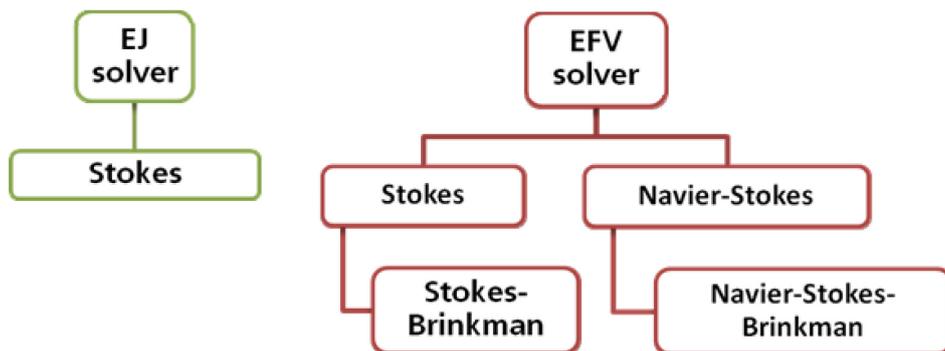


Abb. 11: Aufteilung der zur Verfügung stehenden Solver in dem Modul FlowDict der Software GeoDict (verändert nach CHENG ET AL., 2013).

Repräsentatives Elementar Volumen (REV)

Die Heterogenität von Sandsteinproben (Sortierung, Lagerung, Verteilung von Zementen und/oder Porosität), auch im µm-cm Bereich, verkompliziert die Möglichkeit der genauen Vorhersagen von Fluidfluss beeinträchtigenden oder fördernden

Eigenschaften (NORDAHL & RINGROSE, 2008). Zur Evaluierung der petrophysikalischen Eigenschaften und zur Einschätzung der Repräsentativität der Ergebnisse ist daher die Information erforderlich, wie groß die auszuwertende Probe mindestens sein muss, um repräsentativ für die Gesamtprobe zu sein (HILL, 1963). Dazu definierte HILL (1963), dass das REV als Teil eines heterogenen Materials (1) typisch für die durchschnittliche Probe sein muss und, (2) dass das REV eine genügend gültige Anzahl an gesuchten eigenschaftsbeschreibenden Werten aufweisen muss, um unabhängig von sich verändernden Oberflächenwerten zu sein, so lange diese Werte makroskopisch einheitlich sind. In verschiedenen Studien wurden die Berechnungen zur Bestimmung des REV für Reservoircharakterisierungen diskutiert (NOETINGER, 1994; HURST, 1993; HALDORSEN, 1986). Evaluationsstudien zu REV Größen für Eigenschaftsbeschreibungen von Sedimentproben und vergleichenden numerischen Gesteinsmodellen sind von MCKINLEY (2004), TIDWELL & WILSON (2000, 1999) und CORBETT (1999) beschrieben und von NORDAHL & RINGROSE (2008) zusammengefasst. Die in dieser Arbeit verwendeten Sandstein Würfelproben für die μ -CT Untersuchungen haben eine Kantenlänge von ca. 1 cm. Die räumlichen Ausschnitte, die für die Simulation der Fluidmigration der Proben verwendet worden sind, liegen innerhalb der 1 cm³ Sandsteinproben und besitzen eine Kantenlänge von 750 Pixel (Scanauflösung ist Probenabhängig und liegt zwischen 7,0-8,5 μ m/Pixel). Mit einer Dimension von 750x750x750 Pixel ist die Simulation des Druckfeldes, der Strömungsmodelle und der petrophysikalischen Eigenschaften (Permeabilität) mithilfe der eingesetzten Soft- und Hardware in angemessenen Rechenzeiträumen (ca. 10-14 Tage je Probe und Raumrichtung) möglich. Forschungsarbeiten von hochauflösender Computertomographie an vergleichbaren (Reservoir) Sandsteinen zeigen, dass repräsentative Ausschnitte in Proben mit Kantenlängen von mindestens 78 μ m benötigt werden, um experimentvergleichbare Ergebnisse zu generieren (z.B. BIRD ET AL., 2014). Für die Bestimmung des REV einer jeden Probe müssen von jeder Probe mehrere Bereiche (Heterogenität) separat mit dem kompletten "Workflow" prozessiert werden, um damit über statistische Auswertung die REV Größe für jede Probe zu bestimmen. Aufgrund der Vielzahl von bearbeiteten Proben und den Erfahrungswerten der Betreuer an der JGU Mainz, kann die genutzte Kantenlänge von 750 Pixel für die Charakterisierung der petrophysikalischen Eigenschaften als hinreichend angesehen werden.

3.1.12 Spezifische Oberfläche (nach Brunauer-Emmet-Teller - BET)

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Oberfläche/Masse der Probe) wurden nach BRUNAUER ET AL. (1938) in Kooperation mit Dr. K. Heister und Dr. G. Pronk von der Technischen Universität München an Bruchstücken von Sandsteinen und an Tonfraktionen ausgewählter Proben durchgeführt. Die auf ca. 0,5 cm gebrochenen Proben und Tonfraktionen wurden repräsentativ auf 5,0 g geteilt und für den Versuch

vier Stunden lang auf 250 °C im Vakuum erhitzt. Der Versuch wurde mit flüssigem, inertem, unpolarem Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K durchgeführt. Die idealerweise einschichtig absorbierte Gasmenge an den Oberflächen der untersuchten Proben lieferten Standard N₂-BET Oberflächen und damit einen Hinweis auf die spezifischen Oberflächen des Gesamtgesteines.

3.1.13 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Oberflächenuntersuchungen, mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops, an ausgewählten Sandsteinproben wurden am Institut für Geowissenschaften unter der Leitung von Dr. Karin Eusterhues mit einem AFM Bioscope II von VEECO INSTRUMENTS mit Axio Observer.Z1 von ZEISS, Deutschland durchgeführt. Bei den sauberen, trockenen und zum Teil polierten Probenstücken und Dünnschliffen sind im Speziellen die Oberflächen der blockigen Zemente (Karbonate, Anhydrite, Baryt) untersucht worden, um Veränderungen an den Zementoberflächen erfassen zu können. Zusätzlich wurden auch Oberflächen von detritischen Quarzen, Feldspäten und Lithoklasten untersucht, um an diesen potentielle Veränderungen zu detektieren. Diese Untersuchungen wurden mit Rotliegendproben vor und nach weiteren Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxid-Autoklavenexperimenten, die unter probenspezifischen Reservoirbedingungen (vgl. Kapitel 3.1.17 und Kapitel 4) stattfanden, durchgeführt. Die bei der AFM entstehenden dreidimensionalen topografischen Aufnahmen im Subnano- bis Nanometerbereich helfen Veränderungen der prä- und postexperimentellen Eigenschaften der Proben zu erkennen. Nach BICKMORE ET AL. (2002) lassen sich die gewonnenen Daten nutzen, um u.a. Oberflächenrauigkeiten und Mineral(proben)-änderungen spezifisch zu erfassen (MACHT ET AL., 2011).

3.1.14 Quecksilber Porosimetrie (Hg-Porosimetrie)

Die Bestimmung der Porosimetrie mittels Quecksilber ist durch Frau Annett Zimathies von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Abteilung 1: Analytische Chemie, Referenzmaterialien; Fachbereich 1.3: Strukturanalytik, durchgeführt worden. Bruchstückproben der Sandsteine wurden vor und nach Kohlenstoffdioxid- und Wasserstoffbatchexperimenten, auf die Veränderungen der Poren/-verteilung durch die Experimente, untersucht. Vor der Analyse wurde das Probenmaterial 24 h lang im Trockenschrank gelagert. Für die Messungen wurde das Penetrometer: 0992-(08) 5 Bulb, 0.366 Stem Solid verwendet. Der Evakuierungsdruck für die Untersuchungen betrug 50 µmHg über 15 min. Der beginnende Quecksilber-Einströmdruck lag zwischen 0,0039-0,0040 MPa und wurde über 30 s gehalten, anschließend wurde er auf Hochdruck (405 MPa) gesteigert und dieser ebenfalls über 30 s lang gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabellen und kumulativen Kurven (Intrusion gegen Druck) ausgegeben. Das Probenmaterial wurde anschließend, aufgrund der Quecksilberbelastung, fachgerecht durch die BAM entsorgt.

3.1.15 Digitalmikroskopie (DMS)

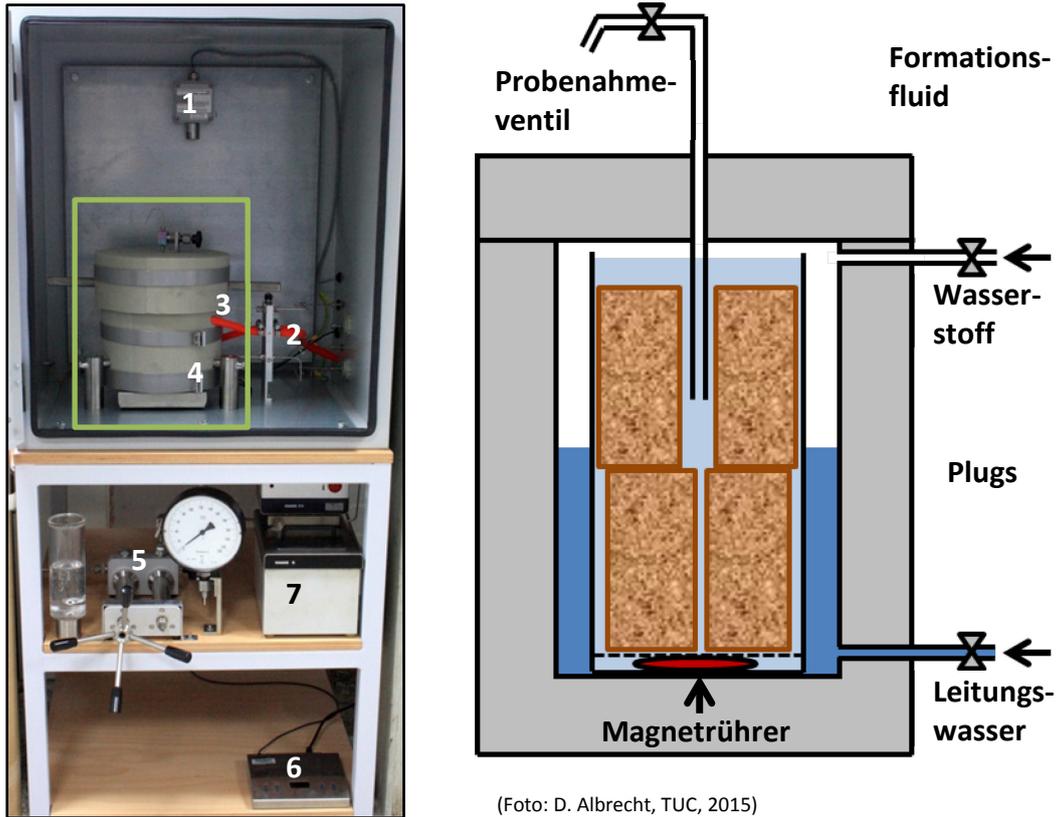
Ergänzend zu den Untersuchungen von Dünnschliffen und Bruchstücken mit dem Polarisationsmikroskop, Rasterelektronenmikroskop und der Rasterkraftmikroskopie wurden ausgewählte Proben mit dem Digitalmikroskop VHX-5000 der Firma Keyence und dem Standard Zoomobjektiv VH-Z20R/Z20T, sowie dem hochauflösenden Zoom-Objektiv VH-Z500R/Z500T untersucht. Dabei sind hochauflösende, tiefenscharfe Aufnahmen von Dünnschliffen vor und nach H_2 -/ CO_2 -Experimenten und 3D Abbildungen von Quaderproben (vgl. Abb. 10) entstanden. Auch die Vermessung von Flächen (Porenraum), die Mustererkennung (Kornanalyse) sowie die digitale Auswertung dieser Messungen direkt am Gerät wurden zur Einschätzung der Vergleichbarkeit von Ergebnissen der anderen Methoden genutzt.

3.1.16 Statische CO_2 - und H_2 -Autoklavenexperimente

Die statischen Autoklavenexperimente an der Technischen Universität Clausthal, unter der Leitung von Dr. Viktor Reitenbach, Dr. Daniel Albrecht und Dipl. Ing. Sabine Schatzmann sind mit speziellen, hoch korrosionsresistenten Stahlautoklaven durchgeführt worden (vgl. Tab. 7). Mithilfe dieser Autoklaven können Reservoirdruck und -temperatur (vgl. Tab. 6) eingestellt werden und die Proben in synthetisch hergestelltem Formationsfluid für Zeiträume von vier bis sieben Wochen auf potentielle Reaktionen einer Wasserstoff-/Kohlenstoffdioxid-Speicherung getestet werden. Während dieser Versuchsdauer ist ein periodisches Beproben des Formationsfluids bei den Experimenten möglich (vgl. Abb. 12). Somit können Elementveränderungen in der Hydrochemie, die durch Minerallösung oder Fällung von Mineralphasen in den Gesteinsproben entstehen, sowie damit interagierende physikochemische Veränderungen (pH-Wert, elektr. Leitfähigkeit, Redoxpotential) nachgewiesen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Sicherheitsanforderungen für beide Experimenttypen ist der Aufbau für die Wasserstoffexperimente wesentlich aufwendiger als der Kohlenstoffdioxid-Autoklaven-Aufbau (vgl. Abb. 12, Abb. 13). Die Autoklaven an der TUC sind aus Edelstahl 1.4404 (H_2 - und tw. CO_2 -Experimente) und Hastelloy C-276 (CO_2 -Experimente, S. Schatzmann) konstruiert und haben ein Gesamtvolumen von 985 ml (vgl. Tab. 7). Die Beheizung erfolgt über einen ölgefüllten Wärmeträgerschlauch aus Silikon, der um die Autoklave gewickelt ist.

Tab. 6: Temperatur- und Druckbedingungen für die statischen Autoklavenexperimente mit H_2 und CO_2 nach Industriepartnerinformationen.

	Reservoirdruck [MPa]	Reservoirtemperatur [°C]
Rotliegend	20	120-125
Buntsandstein	10	100



(Foto: D. Albrecht, TUC, 2015)

Abb. 12: In dieser Abbildung ist der experimentelle Aufbau des Wasserstoffautoklaven an der TUC gezeigt. Auf der linken Seite ist der explosionsichere Schrank zu sehen, der den Autoklaven (grüner Kasten), einen H₂-Detektor (1) sowie Versorgungsleitungen zum Heizen (2), für die Wasserstoff- (3) und Leitungswasserzufuhr (4) beinhaltet. Unter dem explosionsicheren Laborschrank ist die Peripherie der Vorrichtung untergebracht. Sie umfasst die (5) Spindelpumpe (zum Druckaufbau), (6) Magnetrührer und (7) Temperaturkontrolle. Auf der rechten Seite ist der Autoklav (grüner Kasten links) in einer schematischen Skizze mit enthaltenen Plugs dargestellt.



Abb. 13: CO₂ Autoklav an der TUC. Gezeigt sind der Autoklav (1), die Zuleitungen für CO₂ (2), ein Thermometer (3), die Druckkontrolle (4) und Spindelpumpe (5).

Die Abdichtung des Deckels gegenüber dem Unterteil des Autoklaven erfolgt über eine Elastomerdichtung aus Ethylen-Propylen-Dien Kautschuk (EPDM), die in den unteren Teil des Autoklaven, als axialer O-Ring (104 x 4 mm), eingesetzt ist. Zwei 1/16“ Verschraubungen im Deckel dienen der Probenentnahme über ein Ventil (vgl. Abb. 12).

Tab. 7: Stahlzusammensetzungen von Komponenten des Autoklaven und der Zuleitungen an der TU-Clausthal.

Elemente	Hastelloy C-276	Steel 1.4404	Steel S316
Ni	51.10 – 62.90	10.12	10.00 – 14.00
Cr	15.00 – 16.50	16.88	16.00 – 18.00
Fe	4.0 – 7.0	max. 68.8*	61.8 – 72.0*
C	max. 0.010	0.015	max. 0.080
Mn	max. 1.00	1.67	max. 2.00
Si	max. 0.08	0.37	max. 1.00
Co	max. 2.5	-	-
Mo	15.0 – 17.0	2.0	2.0 – 3.0
W	3.0 – 4.5	-	-
V	0.1 – 0.3	-	-
P	max. 0.015	0.031	max. 0.045
S	max. 0.010	0.025	max. 0.030
N	-	0.073	-

3.1.17 Helium Porositäts- und Stickstoff Permeabilitätsbestimmungen

Die Bestimmung der *Heliumporosität* und *Stickstoffpermeabilität* erfolgte bei den H2STORE Projektpartnern an der TU Clausthal und dem Gesteinslabor Dr. Eberhard Jahns in Heiligenstadt. Bei der Porositätsbestimmung wird der Aufbau für die Messung des Poren Volumens nach TORSAETER & ABTAHI (2003) verwendet. Diese Methode gibt die effektive Porosität einer Probe wieder. Helium wird verwendet, da die kleinen Heliummoleküle schnell in kleine Poren eindringen, Helium eine hohe Diffusivität besitzt, inert gegenüber Gesteinsoberflächen ist und als ideales Gas angenommen werden kann. Die Durchführung beruht auf dem Prinzip der Gas Expansion (Boyle's Gesetz). Es wird eine bekannte Menge Gas (Helium), mit vorgegebenem Druck, isotherm in eine Probenkammer expandiert. Nach der abgeschlossenen Expansion kann der Ausgleichsdruck gemessen werden und die Porosität mit Hilfe der bekannten Probenkammergröße und des (Gesteins-) Probenvolumens berechnet werden (TORSAETER & ABTAHI, 2003; API, 1998).

Die Permeabilität, als Ausdruck der Vernetzbarkeit des Porensystems, wird bei den Projektpartnern an der TU Clausthal mittels "Hassler-Zelle" bestimmt. Dieser Messaufbau ist speziell für Plugs konzipiert, bietet sehr gute Dichtheit, kann für verschiedene Probengrößen verwendet werden und mit hohen Drucken operieren.

Dabei wird ein Permeameter mit konstanter Druckhöhe und Stickstoff zum Gasdurchfluss verwendet. Mit Hilfe von "Up- und Downstream" Druckmessungen an beiden Seiten der Zelle und kalibrierten Stickstoff Fließmessungen am Ventil kann über die Umstellung der Darcys Gleichung die (Stickstoff-) Permeabilität der Probe berechnet werden.

3.1.18 Kontrollmodellierungen zu den Formationsfluiden mittels PHREEQC

Mithilfe der Open Source Software PHREEQC 3.0 (PARKHURST & APPELO, 2013) vom Geologischen Dienst der Vereinigten Staaten von Amerika (USGS) sind die verwendeten Formationsfluide auf Sättigungsgrenzen kontrolliert worden. Für die Berechnungen wurden die ICP-MS/OES Analysen und die bestimmte Physikochemie der Ausgangsformationsfluide und der Fluidproben, die während und nach den Experimenten genommen worden sind, genutzt. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung der Datenbank nach PITZER ET AL. (1984), für hoch saline Lösungen mit Korrekturen der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und der Aktivitätskonstanten. Damit sind die Sättigungsgrenzen in den Lösungen bestimmt und die Analysen für die Druck- und Temperaturbedingungen während der Versuche überprüft worden.

3.2 Material

Die Materialbeschreibung erfolgt unabhängig von der Stratigraphie, da die Mineralbestimmung einheitlich durchgeführt wurde und in beiden untersuchten stratigrafischen Einheiten, bis auf wenige Ausnahmen, die gleichen Minerale zu finden sind. Außerdem kann so eine Dopplung und Ausdehnung dieses Kapitels vermieden werden. Besonderheiten einzelner, stratigrafisch unterschiedlicher, Mineralphasen werden im Text separat erwähnt und gekennzeichnet.

3.2.1 Lithotypen

Die Lithotypengliederung an den Bohrkernen und Kalotten der bearbeiteten Proben erfolgt nach GAUPP (1989), MIALL (1996), HUG (2004), LEGLER (2005) und KOHLHEPP (2012) und wird sowohl für die Proben des Rotliegend, als auch für den Buntsandstein angewendet. In der nachfolgenden Auswertung werden die häufigsten Lithotypen aufgeführt und Arbeiten von KOHLHEPP (2012) und WERNER (2014) aufgegriffen. Die Namensgebung der Lithotypenabkürzung ergibt sich aus der Korngröße (erster Buchstabe) und der charakteristischen Schichtung (zweiter Buchstabe). Nachfolgend werden die häufigsten und mächtigsten Lithofaziestypen aus den bearbeiteten Bohrungen beschrieben.

Schrägeschichtete Sandsteine (Sc)

Charakteristika: Eine z. T. planare bis häufig flache Schrägschichtung ist typisch bei diesen 10-50 cm mächtigen Fein- bis Mittelsandsteinhorizonten, die unimodal (selten bimodal) auftreten und gut gerundete Körner aufweisen (vgl. Abb. 14). Feine Siltlagen, die vereinzelt Glimmer führend sind und Bereiche mit blockigen Zementen aufweisen, bilden die Basis dieser Schichten.

Entstehung: Ein äolischer Transport und kleinräumige Dünenablagerungen könnten hier als Ursprung in Frage kommen (dann keine Glimmer), ebenfalls die Sedimentation aus einer Suspension bei abnehmender Strömungsenergie auf breiten Schwemmebenen oder in flachen Flussrinnen ist möglich.

Eben-Horizontal geschichteter Sandstein (Sp)

Charakteristika: Diese überwiegend planar abgelagerten, mehrere cm mächtigen, Fein- bis vorrangig Mittelsande treten gut gerundet und gut sortiert, mit meist uni-, teilweise bimodaler Korngrößenverteilung auf. Die hohe Planarität unterscheidet diese Strukturen vom Sc Lithotyp.

Entstehung: Diese Strukturen entstanden durch wandernde Rippel in großer Ausbildung unter aquatischen Bedingungen auf breiten Schwemmebenen oder in flachen Flussrinnen. KOHLHEPP (2012) diskutiert aber ebenfalls die, bedingt durch die hohe textuelle Reife und den geringen Anteil an Feinfraktion, Möglichkeit eines äolischen Transports und Dünenablagerungen.

Massiger Sandstein (Sm)

Charakteristika: Dieser Lithotyp ist massiv, strukturlos, gut bis sehr gut sortiert, bei z. T. bimodaler Kornverteilung im Mittel- bis Grobsandbereich (vgl. Abb. 14). Karbonat- und Anhydritzement treten poikilitisch in 2-5 mm großer Ausdehnung auf, sowie ein hoher Anteil an verschiedenen Lithoklasten.

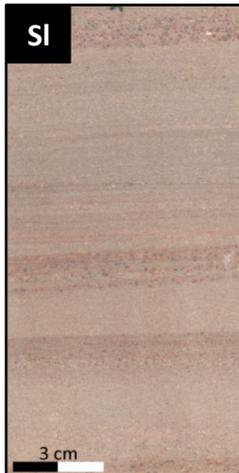
Entstehung: Eine rasche Ablagerung der Bodenfracht in kleinen Flussrinnen bei hohem Verhältnis von Sediment zu Wasser oder eine begrenzte Rutschung an Hängen kleiner Flussrinnen ist als Ursprung möglich. Auch sekundäre Entschichtungsprozesse,

durch Quellungs- und Auflösungswechsel von oberflächlichen Salzkrusten durch aufsteigende salzige Wässer sind als Prozesse diskutiert (GOODALL ET AL., 2000). Ebenso kann Bioturbation als Entstehungsprozess für diesen Typ in Frage kommen.

Feinlaminiertes Sandstein (SI)

Charakteristika: Der SI Lithotyp zeigt eine feine horizontale bis flachwinklige Schrägschichtung von überwiegend Fein- bis Mittelsandsteinen (vgl. Abb. 14). Die Körner weisen eine gute Rundung und Sortierung auf. Geringe Korngrößenunterschiede führen zu einer Lamination, die in Teilen als Nadelstreifenmuster zu beschreiben ist.

Entstehung: Hohe Strömungsenergien lagern dünne, stark laminierte und flachwinklige Sandhorizonte ab. Wechselnde Korngrößen der Laminen deuten auf wechselnde Strömungsenergien hin. Da in den Dünnschliffen keine Glimmer auszuhalten sind, kommt für diesen Typ ein äolischer Transport mit wechselnden Windstärken in Frage. HUG (2004) diskutiert aber auch Schwemmebenen mit Schichtfluten als Bildungsmilieu für diese makroskopischen Auffälligkeiten.



Wellig, horizontal geschichteter Sandstein (Sw)

Charakteristika: Diese ton-, stark siltig (Slt) bis überwiegend Feinsand (Sw) führenden Lithotypen bilden meist ein welliges, unruhiges Gefüge aus (vgl. Abb. 14). Die horizontal bis flachwinklig geschichteten Lagen weisen kantengerundete Körner auf, die mäßig bis gut sortiert auftreten. Größere Bereiche (mm<cm) von Anhydrit oder Karbonatzementen sind vereinzelt zu beobachten.

Entstehung: Eine feuchte Sandebene mit hohem Grundwasserstand, der es ermöglicht durch Kapillarwirkung Wasser an die Oberfläche zu transportieren, wo aus ihm durch Verdunstung die beobachteten Karbonat- und Salzphasen ausfallen (LEGLER, 2005) kann als Entstehungsprozess angenommen werden. In diesem Milieu kann eingewehtes Ton-, Silt- und Sandmaterial durch Adhäsion an der Oberfläche haften bleiben.





Schräggeschichteter Sandstein/Aufarbeitungshorizont (Ss)

Charakteristika: Die Basis von diesem Lithotyp bilden Mittel- bis Grobsandsteinbänke, die von schräggeschichteten Fein- bis Mittelsandlagen überlagert und erosiv eingeschnitten werden (vgl. Abb. 14). Die Lagen weisen eine gute Sortierung auf und die Körner zeigen angerundete Kanten. Die Unterschiede dieser Lithotypen liegen in der größeren Korngröße (Ss) und dem eher feinen Glimmer aufweisenden (Sc) Horizonten.

Entstehung: Kleine, sich oft verlagernde Flussrinnen oder Schichtfluten deuten auf einen Bodenfrachttransport als Ursprung hin. Auch Leebblätter aquatischer Dünen und Rippel in Flusssystemen sind denkbar.



Diffus geschichtete Mischsedimente (Md)

Charakteristika: Diese, überwiegend schlecht sortierten, Sedimente aus Ton, Silt und Feinsand zeigen diffuse, fleckige Internstrukturen. Feinsand tritt häufig in Form von Linsen (vgl. Abb. 14, Md, helle Bereiche) mit mehreren cm Größe auf. Vorkommende Lagen, in mächtigerer Ausbildung, können ebenfalls Rippelstrukturen aufweisen. In den Feinsand-/Siltlinsen können Anhydritkonkretionen vorkommen.

Entstehung: Eine wahrscheinliche Erklärung für die Bildung dieses Typs sind gleichzeitige Ablagerungen von Sand, Silt und Tonaggregaten unter äolischen oder aquatischen Bedingungen (GAUPP, 2003). Durch die Kompaktion des Sediments können die Aggregate zu einer als Matrix erscheinenden Struktur umgewandelt werden, in welcher die Sand-/Siltlinsen eingebettet sind.

Abb. 14: Gezeigt sind beispielhaft sieben häufige Lithotypen eingescannter Bohrkernstücke der untersuchter Proben.

3.2.2 Detritus

Monoquarz

Bei der Durchlichtmikroskopie treten Monoquarze (SiO_2) farblos bis klar und unalteriert in den Dünnschliffen auf. Es zeigt sich ein leicht gelbliches bis grau der 1. Ordnung in den Interferenzfarben beim Einsatz gekreuzter Polarisatoren. Die Auslöschung erfolgt gerade und undulös. Sehr vereinzelt treten Flüssigkeitseinschlüsse auf, die Wachstumszonen darstellen könnten. Die Kanten sind meist angerundet. Selten treten Drucklösungsspuren an den Kornrändern durch Korn-Kornkontakte auf. Einschlüsse von Rutil, Zirkon und Glimmer sind selten anzutreffen. Es sind sehr dünne Kornüberzüge von Tonmineralen (Illit, Chlorit) und Hämatit zu beobachten (vgl. Abb. 15).

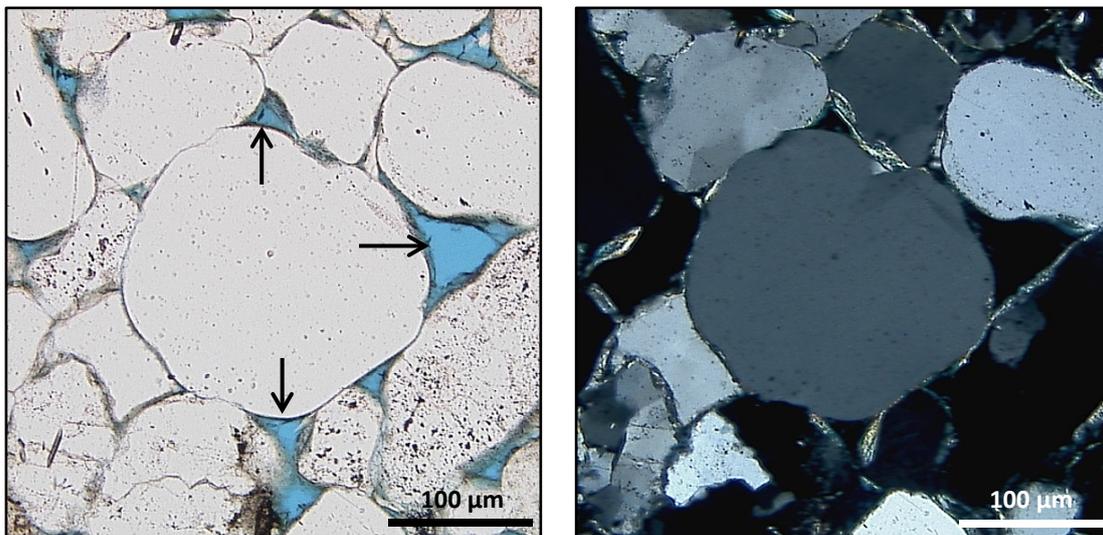


Abb. 15: Typischer Monoquarz, hier aus einem Dünnschliff der Altmark, als kantengerundeter Klast, bei der Durchlichtmikroskopie (links) und mit typischen Interferenzfarben bei gekreuzten Polarisatoren (rechts). Dieses Beispiel zeigt, für die Proben der Altmark typisch, Überzüge von Chlorit mit dünnem Bitumenbelag (schwarze Pfeile). In der linken Abbildung, in Blau, ist der mit blauem Epoxidharz eingefärbte offene Porenraum zu sehen.

Polyquarz

Polyquarz zeigt die gleichen optischen Eigenschaften wie Quarz, zum Teil mit trüben, weniger farblos bis klaren Durchlichteigenschaften. Sie zählen in der Gesteinsklassifikation nach McBRIDE (1963) zu den Quarzen. Dem Ursprung nach können Polyquarze aber auch, wie u. a. von KUTTEROLF (2001) diskutiert, als Gesteinsbruchstücke einen granitischen oder gneisigen Ursprung haben und damit als Lithoklasten angesprochen werden. Ein Unterschied zu Monoquarzen liegt in der Eigenschaft, dass ein Korn mehr als zwei Kristallindividuen trägt (DEUTRICH, 1993). Durch eindeutige äußere Umrisse lässt sich ein Korn sehr gut bestimmen, im Korn treten unterschiedlich auslöschende Domänen auf, die zum Teil durch suturierte Grenzen voneinander getrennt sind (vgl. Abb. 16). Weitere vorkommende Kristalldomänen, die größer als 25 µm sind, sind orientierte Kristallindividuen und

Mosaikgefüge, mit ebenen Gleichgewichtsgrenzen von ca. 120° -Winkeln. Die am häufigsten auftretende Art sind Polyquarze mit mehr als 95 % Quarzanteil. Die verbleibenden Vol-% werden aus Tonmineralen oder Feldspatkomponenten aufgebaut. Cherts oder mikrokristalliner Quarz, mit Kristallindividuen $< 25 \mu\text{m}$, treten nur vereinzelt auf. Sie werden ebenfalls in der Klassifikation zu den Quarzen gezählt und haben gleiche optische Durchlichteigenschaften wie Polyquarze. Bei gekreuzten Polarisatoren erhält man oft, durch die große Streuung der häufigen kleinen Einzelkornindividuen, keine Interferenzfarben.

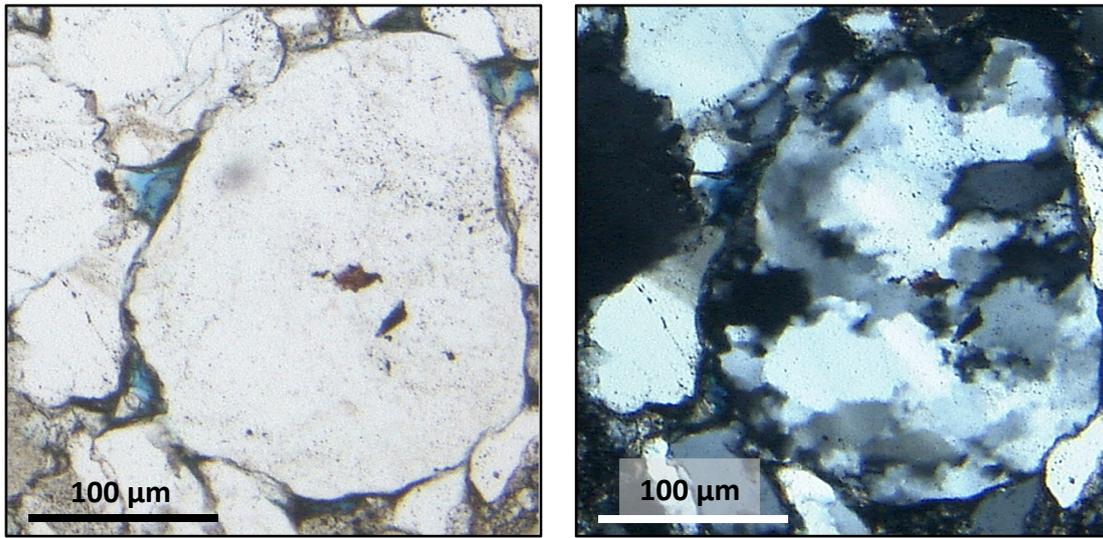


Abb. 16: In dieser Abbildung ist ein Polyquarz aus einem Dünnschliff einer Altmark Probe, bei Durchlicht (links) und mit gekreuzten Polarisatoren (rechts) gezeigt. Auffällig sind die im Korn des Polyquarz verschiedenen auslöschenden Domänen (rechts), die suturiert getrennt auftreten.

Feldspäte

Die identifizierten Feldspäte (vgl. Abb. 17) treten bei der Durchlichtmikroskopie farblos bis leicht trüb in Erscheinung und haben vereinzelt opake Einschlüsse, die fein verteilt vorkommen können. Die Interferenzfarbe ist ein grau der ersten Ordnung und kann bis ins leicht bläuliche verlaufen. Der Habitus lässt sich als länglich, häufig mit geraden Korngrenzen (unalteriert) beschreiben und die Mineralkörner können erkennbare Spaltbarkeiten aufweisen. Einige Feldspäte, vor allem in den Altmark Dünnschliffen, weisen eine Illitisierung auf, die sich in nadelig bis faserig schuppigen, oft der Spaltbarkeit folgenden, feinen Mineralen äußern, die bei gekreuzten Polarisatoren eine gelbe bis hellorange Interferenzfarbe zeigen. Die am häufigsten beobachteten Feldspäte in den untersuchten Dünnschliffen sind *Alkalifeldspäte* $-(\text{K},\text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ -, die die beschriebenen optischen Eigenschaften aufweisen und ohne Zwillingausbildung auftreten. Sie können perthitische Entmischung zeigen. Häufig tritt dabei auch das Mischungsmitglied *Mikroclin* $(\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8])$ auf. Bei gekreuzten Polarisatoren zeigen diese Minerale, spindelförmige, verschnittene Lamellen, die nicht durchgehend auftreten müssen. *Plagioklase* $(\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8])$ werden ebenfalls beobachtet. Sie zeigen polysynthetische Verzwilligung, die vereinzelt zonar aufgebaut

sind. Einzel vorkommende Plagioklase und albitisierte Plagioklase zeigen keine polysynthetischen Zwillinge. Albit, als Plagioklasenglied, tritt häufig auf.

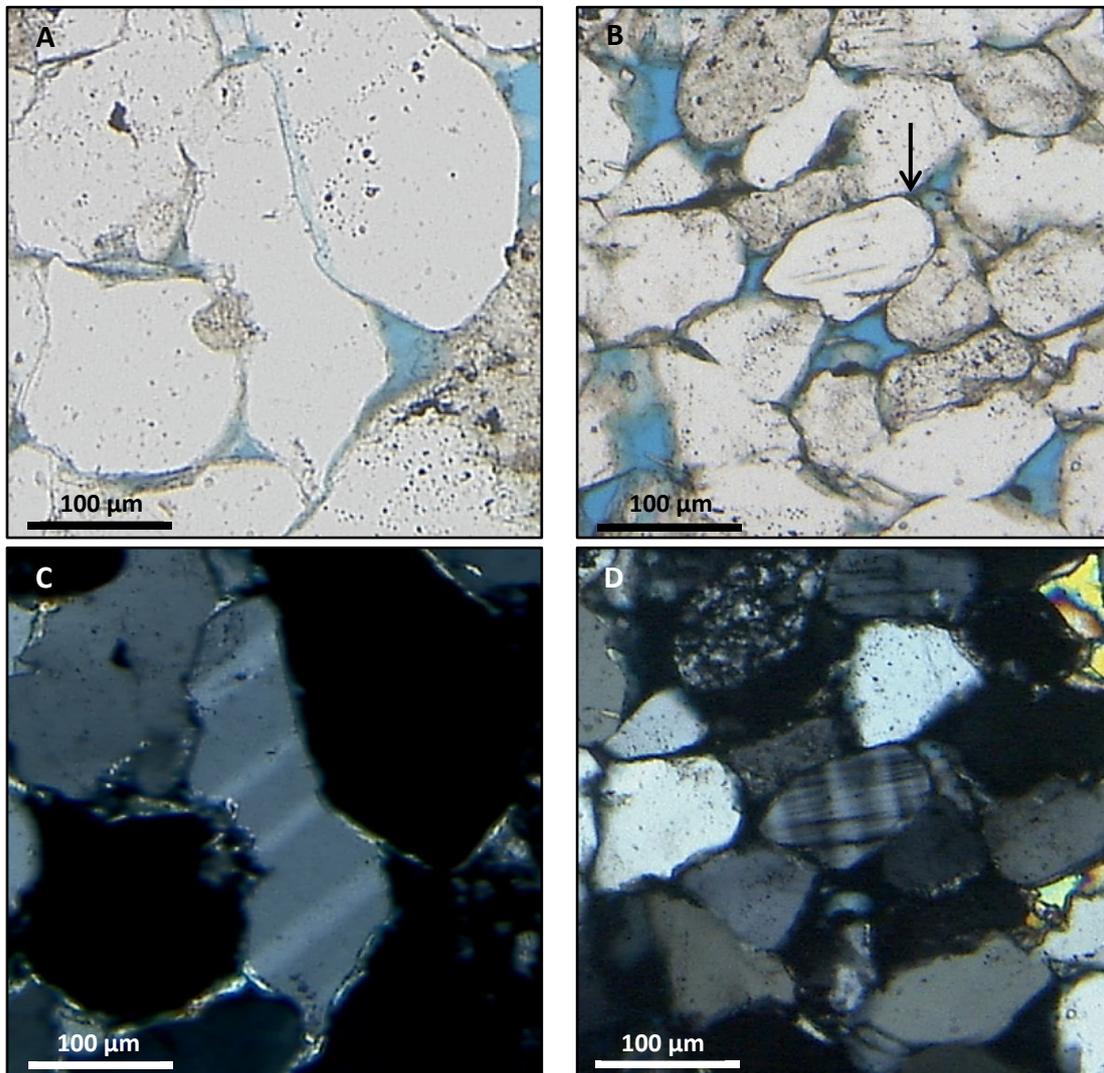


Abb. 17: Verschiedene Feldspattypen, wie sie in den bearbeiteten Dünnschliffen vorkommen. In **A** ist ein Plagioklas im Durchlicht und unter gekreuzten Polarisatoren (**C**) abgebildet. In **B** liegt das Hauptaugenmerk auf dem Mikroklin Korn (Pfeil) neben anderen auftretenden Quarz, Polyquarz und Feldspat Klusten. Deutlich zu erkennen ist das Mikroklingitter im Durchlicht (**B**) und mit gekreuzten Polarisatoren (**D**) dokumentiert.

Schichtsilikate

Muskovit $-K_2Al_4[Si_6Al_2O_{20}](OH,F)_4-$ oder Hellglimmer, als häufiger Vertreter der detritischen Schichtsilikate, ist im Durchlicht farblos und vereinzelt schwach pleochroitisch mit gelblich/bräunlicher Farbe. Die Interferenzfarbe ist kräftig und reicht von Orange bis Gelb. Die Form ist meist länglich und kann durch Sedimentaflast bzw. Scherspannungen verbogen oder duktil, zwischen anderen Mineralkörnern zerdrückt, auftreten.

Biotit $-K_2(Mg,Fe^{2+})_{6-4}(Fe^{3+},Al,Ti)_{0-2}[Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20}](OH,F)_4-$ oder Dunkelglimmer ist ebenfalls häufig in den untersuchten Dünnschliffen bestimmt. Die optischen

Eigenschaften, bis auf den stärkeren hell-dunkelbraun auftretenden Pleochroismus, entsprechen denen des Muskovits.

Chlorit - $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Al})_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}$ - tritt farblos bis blass hellgrün bei der Durchlichtmikroskopie auf. Der teilweise auftretende Pleochroismus reicht von hellgrün/farblos bis zu höheren Grünintensitäten. Die Interferenzfarbe ist ein Grau der ersten Ordnung und kann selten anomal blau auftreten. Die Form ist länglich und oft faserig bis schuppig.

Schwerminerale

Apatit - $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ - tritt ausschließlich als farblose kleine Kristalle, die meist nur wenige μm groß sind, im Durchlicht in Erscheinung.

Zirkone - $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ - zeigen im Dünnschliff in der Durchlichtmikroskopie ein höheres Relief als umgebende Mineralphasen und wirken farblos. Die Ränder von Körnern können regenbogenfarbig hervortreten.

Felsische Vulkanoklasten

Dieser Typ Klast tritt selten auf und ist nur in den Altmark Dünnschliffen zu finden. Eine meist mikrokristalline Grundmasse und Bruchstücke bilden die Textur, die als Chert ähnlich beschrieben werden kann. Die Farben in der Durchlichtmikroskopie reichen von z. T. farblos bis vereinzelt opak. Die Kornränder sind meist unscharf und die Form ist unregelmäßig. Sperrige und leistenförmige Kristalle (evtl. Feldspäte) sind in einem Intersertalgefüge anzutreffen. Felsische, vulkanische Lithoklasten besitzen einen hohen Quarz- und oft auch Alkalifeldspatanteil. Die quarzreiche Grundmasse ist bei diesen Klastentypen oft entglast (devitrifiziert) wodurch feinkristalline Aggregate oder Domänen, die gefeldert wirken, entstehen. Zum Teil sind Titanoxide, als typische Alterationserscheinungen, zu beobachten.

Mafische Vulkanoklasten

Die mafischen, vulkanischen Lithoklasten zeichnen sich durch einen hohen Anteil an eisen- und magnesiumhaltigen Mineralen aus. Dies lässt sie im Durchlicht oft bräunlich bis opak erscheinen, da die Grundmasse z. T. zu Eisenoxid alteriert sein kann. Es sind auch komplett opake Phasen dieser Alteration in einigen Dünnschliffen auszumachen. Das Feldspatverhältnis liegt zu hohen Anteilen beim Plagioklas gegenüber Kalifeldspat, da Plagioklasleisten oft in opaker Grundmasse vorkommen. Eine Umwandlung von Kornbestandteilen zu Tonmineralen ist häufig.

Metamorphe Lithoklasten

Die metamorphen Lithoklasten sind auffällig durch Foliationen oder eingeregelter Schichtsilikate, wobei die enthaltenen Kristallindividuen einheitlich eingeregelt sind. In einigen Klasten sind Schichtsilikatneubildungen zu erkennen. Quarze zeigen Anzeichen

von Suturen mit benachbarten Quarzen. Die Eigenfarben reichen von farblos, dunkelgrau bis rot-bräunlich. Die Formen unterscheiden sich je nach Klastenbestand.

Metapelit-Klasten sind Tonschiefer bzw. Meta-Tonsiltsteinen, die Eigenfarbe ist dunkelgrau bis dunkelbraun, sie sind extrem feinkristallin. Deutliche Einregelung und spröde Deformation sind Erkennungsmerkmale der häufig illitreichen Tonsiltsteine mit ihren hohen Quarzanteilen.

Glimmerschiefer-Klasten haben einen hohen Anteil an Muskovit, Chlorit und Biotit mit z. T. großen Kristallen, die auch in feinen Wechsellagen mit quarzreichen Lagen auftreten.

Sedimentäre Lithoklasten

Psammite, die je nach Korngröße und je nach Quarz-Tonmineral Verhältnis ihre Benennung erfahren, sind oft plastisch bis spröde deformiert und besitzen, typisch für sedimentäre Korngefüge an- bis gerundete Komponenten, die teilweise Kornüberzüge aufweisen.

Pelitische Lithoklasten treten in Form von Tonsteinklasten als sehr feinkörnig, mit dunkelgrauer bis dunkelbrauner Eigenfarbe und feinverteilten opaken Phasen auf.

Siltsteinklasten bestehen zum großen Teil aus Quarzmineralen, die kleiner als 63 µm sind, Muskovit, Feldspäten und Tonmineralen. Die Bestandteile besitzen ein sedimentäres Gefüge mit Zwischenlagen aus tonigen z. T. dunklen (Fe-Oxiden) Bindemitteln. Bei der mikroskopischen Betrachtung mit gekreuzten Polarisatoren sind leichte Aufhellungen und Auslöschungen zu beobachten

Karbonatische Lithoklasten

Der Typ der karbonatischen Lithoklasten zeigt Korngrenzen und pastellfarbene Interferenzfarben höherer Ordnung, die zu den Rändern hin regenbogen-/perlmutterartig werden können. Die häufigsten Formen sind mikritische und Ooidklasten, wobei diese ausschließlich in den Buntsandsteinproben auftreten. Die mikritischen Klasten bestehen aus feinkristallinem Kalkschlamm, die eine dunkle Masse ausmachen, keine Aufhellungen zeigen und selbst bei 100facher Vergrößerung nicht auflösbar sind. Die Ooidklasten bestehen aus umgelagerten, z. T. mikritisch fest verbundenen Bruchstücken aus Ooidlagen.

Ooide

Diese Komponenten in dem vorhandenen Probenmaterial treten ausschließlich in den Buntsandsteinproben auf. Die vorkommenden Ooide (vgl. Abb. 18) sind rund im Aufbau, nur selten, durch Kompaktion, elliptisch verformt und bestehen aus Calcit mit z. T. Anreicherungen von Eisen, Mangan und Magnesium. Der Durchmesser der beobachteten Ooide ist kleiner 1 mm. Der laminare Aufbau ist meist gleichmäßig radial ausgebildet und zum Teil mikritisiert. Bei der Durchlichtmikroskopie weisen die Ooide meist unterschiedlich stark rötlich-braun gefärbte Zonierungen auf. Die

Durchlichteigenschaften reichen von farblos, gräulich bis hin zu braun-rotten Farben. Unter gekreuzten Polarisatoren zeigen einige Ooide Pseudoauslöschungskreuze. Die äußeren Ränder lassen sich zum einen als glatt sparitisch ausgebildet und zum anderen als unregelmäßig, in Folge von isopach auftretenden Karbonatzement beschreiben.

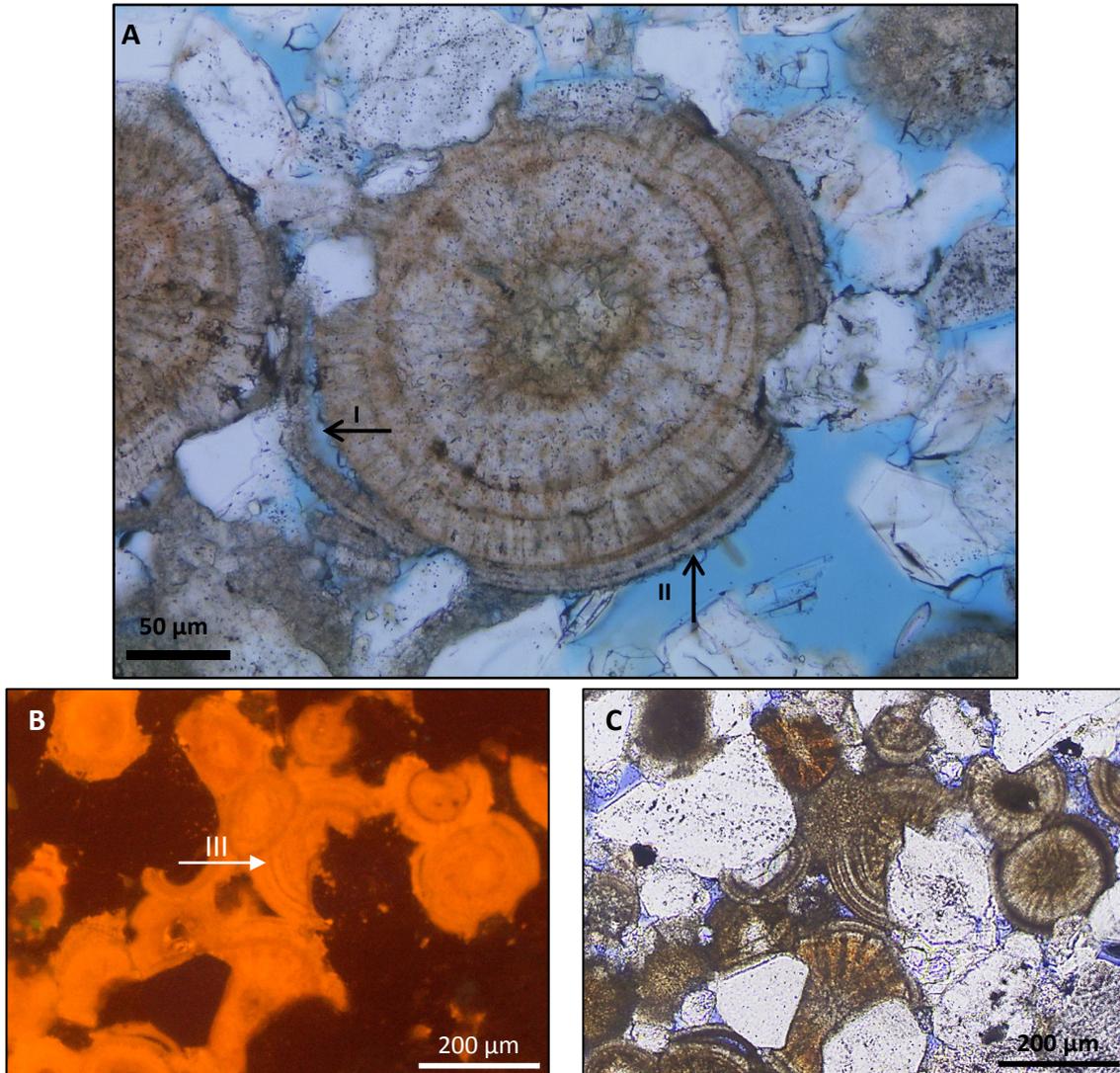


Abb. 18: In **A** ist ein typisches Beispiel für einen Ooid, wie er in den bearbeiteten Buntsandsteinproben angetroffen wurde, am Dünnschliff im Durchlicht abgebildet. Zu sehen ist der radial zonierte Aufbau mit unterschiedlichen Braun-/Rotfarbtönen, aufgrund von unterschiedlich hohen Eisen- (Pfeil III) und Mangangehalten, wie in der KL Aufnahme in **B** zu sehen ist. Abbildung **C** ist die Durchlichtaufnahme zu **B**. Durch Kompaktionseinflüsse sind auch Ablösungen der zonaren Lagen zu beobachten (Pfeil I). Isopach ausgebildete Calcitneubildungen an den äußeren Rändern des Ooids sind ebenfalls erkennbar (Pfeil II).

Matrix

Als Matrix kommen in den Rotliegend und Buntsandsteinproben, lichtmikroskopisch nicht mehr auflösbare Minerale vor. Die mittels FE-REM erzeugten EDX "Mappings" zeigen jedoch Anreicherungen von Tonmineralen, Apatiten, Karbonaten, Anhydrit, Hämatit und sehr feine Quarz- und weitere Klastenphasen. Die Matrixbestandteile haben meist eine bräunlich-rote Farbe aufgrund der enthaltenen Fe-Oxide (vgl. Abb. 23), und ziehen sich als Bänder/dünne Horizonte durch die Proben bzw. Dünnschliffe oder kommen nestartig vor.

3.2.3 Authigene Mineralneubildung

Im Folgenden werden Mineralneubildungen beschrieben, die in Folge diagenetischer Prozesse gebildet worden sind und im Allgemeinen als Zemente oder Anwachsäume auftreten.

Karbonatzemente

Karbonatzemente sind in der Mikroskopie im Durchlicht weiß bis hellgrau. Bei gekreuzten Polarisatoren zeigen sich pastellfarbene Interferenzfarben höherer Ordnung und zum Rand hin sind regenbogenartige Farbspektren zu erkennen (vgl. Abb. 19). Karbonat tritt als Zement blockig und porenraumausfüllend auf. Dabei können die Poren ganzer Bereiche der Probe mit Karbonatzementen vollständig zementiert sein oder auch poikilitisch auftreten. *Calcit* - CaCO_3 - ist der häufigste vorkommende Karbonatzemente und kann lichtmikroskopisch nur durch das Anfärben mit Alizarinrot-S von *Dolomit* - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - unterschieden werden, dem zweiten, häufig vorkommenden, porenfüllenden Karbonatzement. Beide Karbonatarten gehören dem trigonalen Kristallsystem an und zeigen perfekte Spaltbarkeiten entlang der $\{10\bar{1}1\}$ Achse. Häufig vorkommende Kristallformen von Calcit sind u.a. Rhomboeder, Skalenoeder und hexagonale Prismen (vgl. Abb. 19). Es treten in den vorhandenen Proben einige Gew.-% von Mangan und Eisen in den Karbonaten auf, sodass auch *Ankerit* - $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ - als Karbonatzement identifiziert werden kann. Dieser Karbonattyp ist im Durchlicht dunkler und besitzt eine braune Eigenfarbe, die mit steigendem Eisengehalt zunimmt.

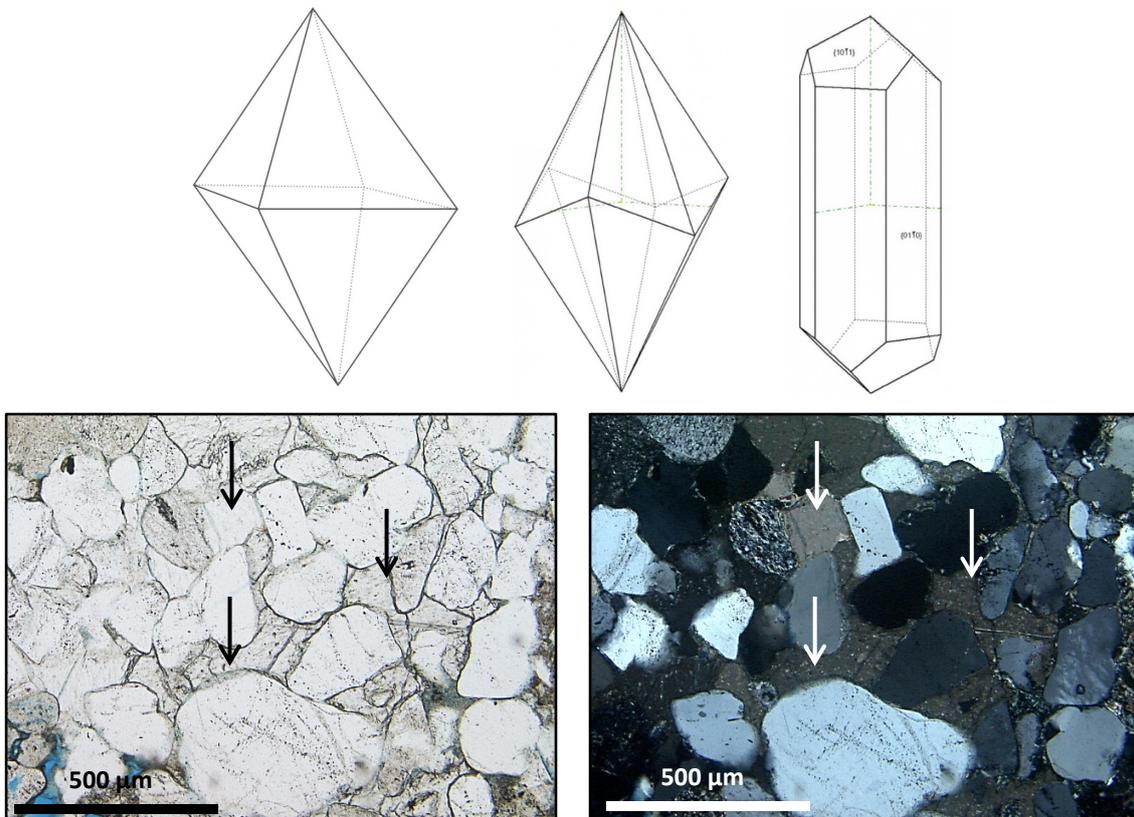


Abb. 19: In der oberen Reihe sind drei häufige Kristallformen, in denen Calcit in der Grundform auftritt, abgebildet. Links als Rhomboeder, in der Mitte als Skalenoeder und rechts als hexagonales Prisma (verändert nach www.mineralienatlas.de). In der unteren Reihe ist Calcit (Pfeile) als porenfüllender Zement im Durchlicht (links) und mit gekreuzten Polarisatoren (rechts) dargestellt.

Anhydrit

Anhydrit (CaSO_4) besitzt ein orthorhombisches Kristallsystem, tritt bei der Durchlichtmikroskopie farblos bis weiß in Erscheinung und zeigt bei gekreuzten Polarisatoren leuchtend gelbe, orangene, grüne und blaue Interferenzfarben 1. Ordnung (vgl. Abb. 20). Dieser Typ tritt hauptsächlich als blockiger, vereinzelt auch poikilitischer Zement auf und zeigt zwei, etwa rechtwinklige schneidende Spaltflächensysteme mit etwa gleich gut ausgebildeten Spaltbarkeiten.

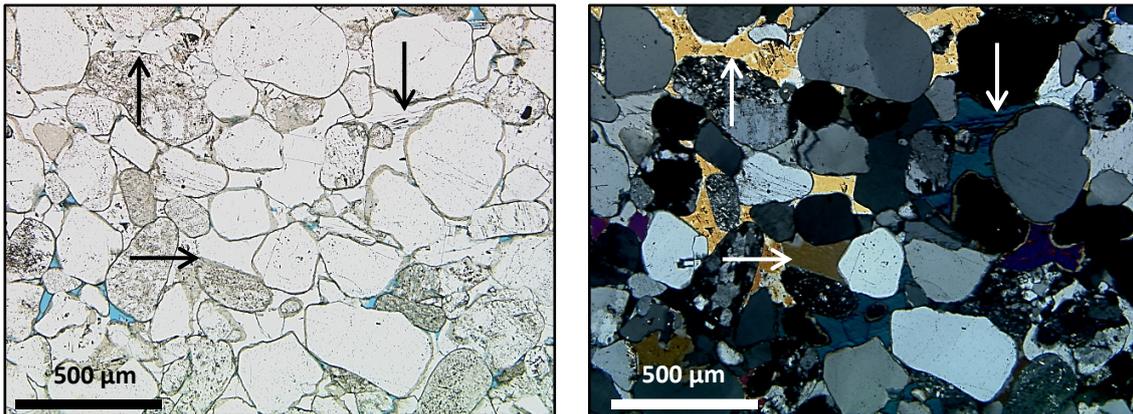


Abb. 20: Anhydrit (Pfeil) als blockiger, porenraumfüllender Zement in der Durchlichtmikroskopie (links) und mit gekreuzten Polarisatoren (rechts).

Quarzzemente

Die authigen gebildeten Quarzzemente treten farblos und ungetrübt, mit einer grauen Interferenzfarbe der 1. Ordnung auf. Die vorkommenden Formen reichen von homoaxialen Anwachs säumen um Klaster (vgl. Abb. 21 A), bis zu komplett porenraumausfüllenden blockigen Zementen (vgl. Abb. 21 B). Quarzzemente kommen sowohl in den Proben des Buntsandsteins als auch in den Rotliegendesandsteinen vor.

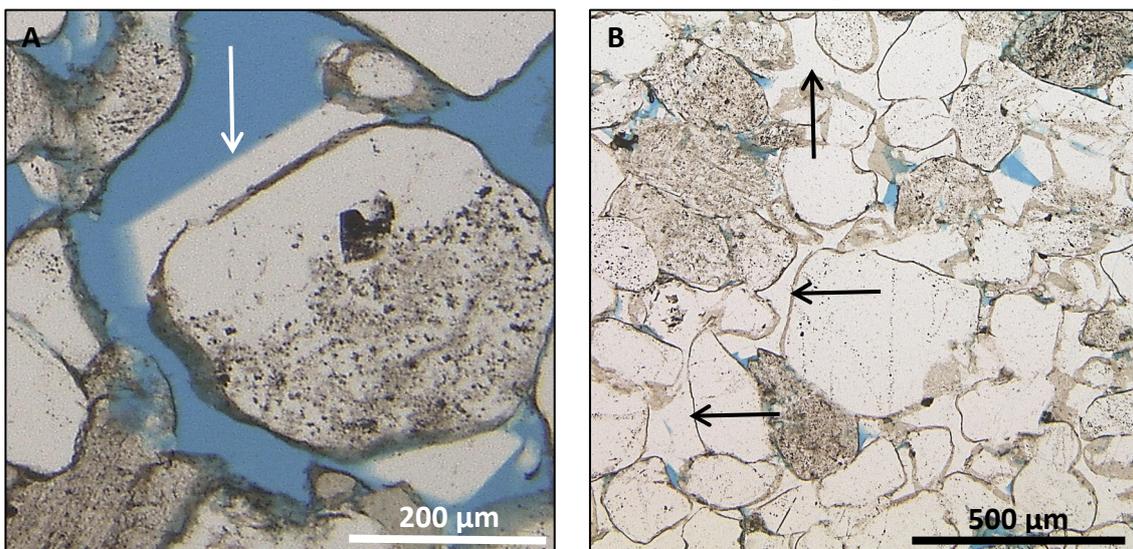


Abb. 21: Quarzzemente, wie sie in den Rotliegend- und Buntsandsteinproben vorkommen, als Anwachs säume (A) und komplett Porenraum ausfüllend (B).

Feldspatzemente

Feldspatzemente können farblos, mit opaken Einschlüssen, getrübt und mit Lösungsstrukturen ("etch pits") bei der Durchlichtmikroskopie in Buntsandstein und Rotliegend Dünnschliffen beobachtet werden. Sie besitzen meist albitische Zusammensetzung, die sowohl porenfüllend als auch als Anwachssäume auftreten. Im Gegensatz hierzu treten Kalifeldspäte ausschließlich als Anwachssäume auf. Oft kommen die Feldspatzemente in unmittelbarer Nachbarschaft von Feldspatklasten oder feldspatreichen Lithoklasten vor. Teilweise sind in diesen Zementen bevorzugte Spaltbarkeitsrichtungen erkennbar.

Baryt

Baryt (BaSO_4) tritt farblos bis blass hellgrau in den Rotliegendproben auf. Die Interferenzfarbe ist ein Grau 1. Ordnung und daher schwer von Gips als Zement zu unterscheiden. Baryt weist ein Relief auf, das höher bzw. deutlicher als bei Anhydrit ausfällt. Die häufigste Form von Barytzement ist ein porenfüllender, poikilitisch vorkommender blockiger Zement (vgl. Abb. 22).

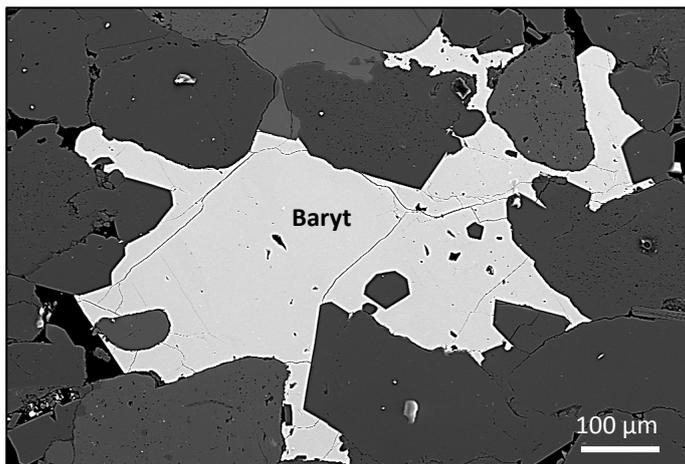


Abb. 22: Sekundärelektronenaufnahme am FE-REM eines porenfüllenden, poikilitisch auftretenden Barytzements, wie er in den Rotliegendproben beobachtet worden ist.

Eisen-/ Titanoxide

Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tritt tiefdunkel rotbraun bis schwarz in der Eigenfarbe auf und zeigt ein körniges Erscheinungsbild, das von kleinen, nur wenige μm großen Kristallen gebildet wird (vgl. Abb. 23). Die Wachstumsformen zeigen sich als Kornüberzüge, wenige μm mächtig, als feine Imprägnierungen in Illitüberzug bis hin zu vereinzelt idiomorphen Kristallen in tieferer Eigenfarbe.

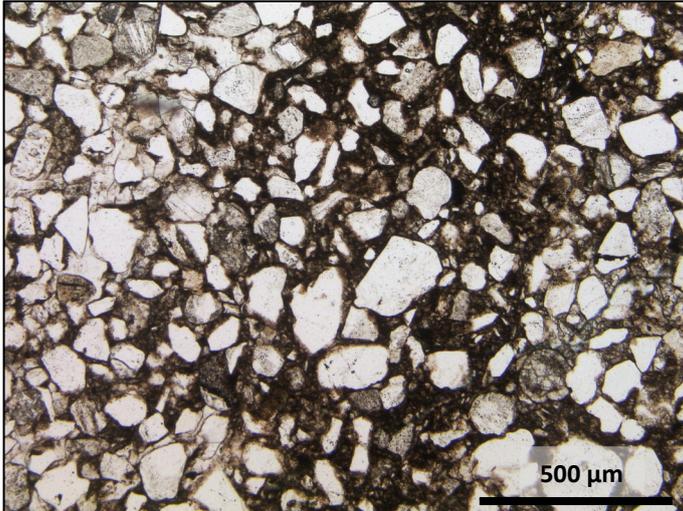


Abb. 23: Eine Durchlichtaufnahme von einem Rotliegenddünnschliff mit 50-facher Vergrößerung. Zu sehen sind die rotbraunen, feinen Hämatitminerale zwischen den stark kompaktierten Körnern.

Titanoxide/Anatas(?), zeigen sich als Umwandlungsprodukt von felsischen Vulkanitklastalterationen, als opake, tiefschwarze Minerale, die sich lichtmikroskopisch schwer von den Eisenoxidphasen unterscheiden lassen.

Bitumen

“Dead oil“ oder Bitumen tritt als tiefdunkelbrauner bis schwarzer, schlieriger Überzug auf Kornoberflächen, vor allem aber als Imprägnation von Tonmineralen, auf. Zum Porenraum hin kann sich die Farbe in ein leicht grünlich-braunes Erscheinungsbild ändern. Bitumen ist nur in den Rotliegendproben zu finden und deutet, als Imprägnierung auftretend, auf früheres Erdölvorkommen im Porenraum hin.

Authigene Tonminerale

Chlorit $-(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Al})_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}^-$ tritt fast farblos bis blass-hellgrün auf, deren Eigenfarbe häufig vom blauen Epoxidharz des imprägnierten Porenraumes überlagert wird. Die Interferenzfarbe kann als ein Grau der 1. Ordnung oder auch selten als ein anomales Blau auftreten. Chlorit kommt als grobe Plättchen oder leistenförmig vor. Die drei Morphotypen umfassen nach DEUTRICH (1993) und SCHÖNER & GAUPP (2005): (I) subtangentiale bis rasenförmig ausgebildete feine Chloritkristall Kornüberzüge (C-Typ); (II) radial bis subparallel ausgebildete Plättchen und kleine fächerartige Chlorit-Kornüberzüge (ChI-Typ); und (III) grobe, gaben- bis fächerförmige Chloritminerale (vgl. Abb. 24) die teilweise komplett porenfüllend auftreten (ChI II-Typ). In diesem ChI II-Typ nimmt die Intensität der Grünfärbung mit steigendem Eisengehalt zu (wie durch eigene Mikrosondenanalysen belegt). Ein weiterer beobachteter Chlorittyp tritt als Alterationsprodukt in eisen- und magnesiumreichen Lithoklasten auf. Dieses authigene Tonmineral kann nur in den Proben des Rotliegend beobachtet werden.

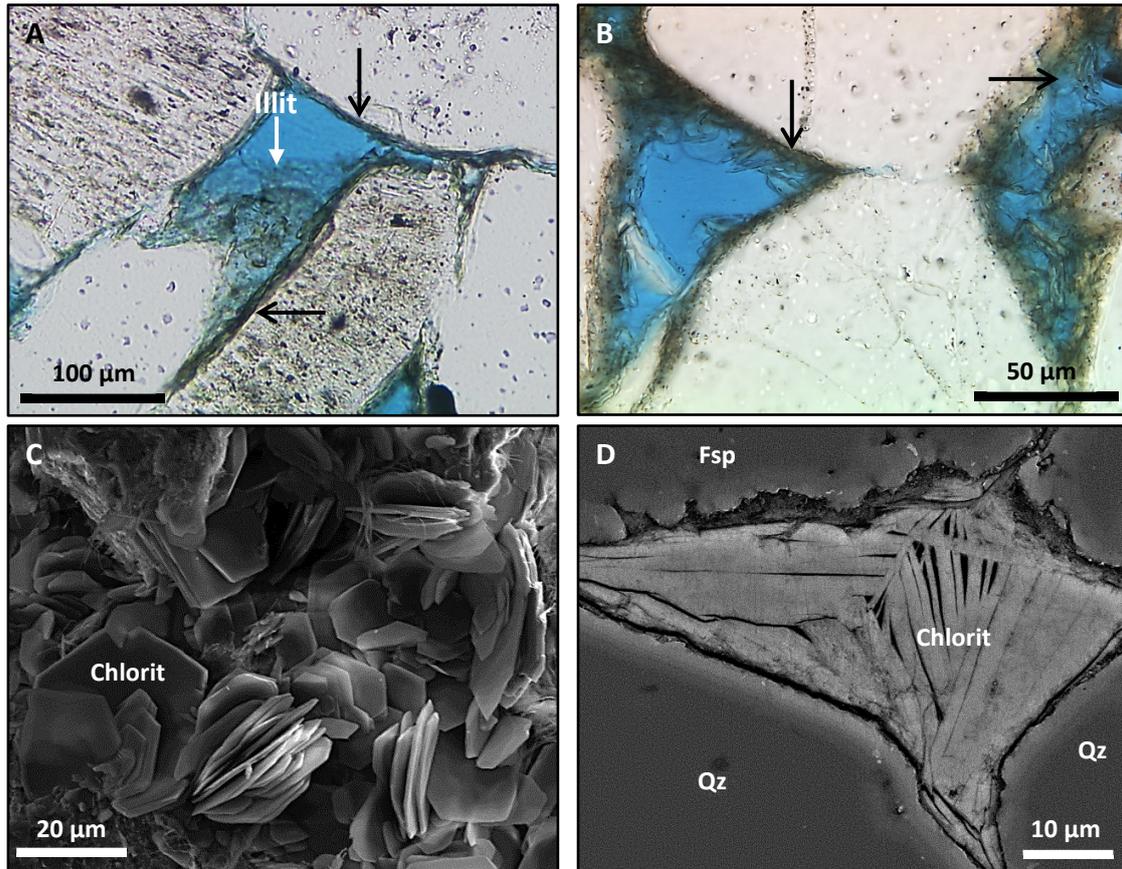


Abb. 24: Abgebildet sind verschiedene Chloritformen, beobachtet in Proben aus dem Rotliegend. In der oberen Reihe sind Durchlichtaufnahmen von Dünnschliffen abgebildet. Chlorit weist hier einen dünnen Bitumenüberzug (dunkler Schleier) auf. In der unteren Reihe sind Rasterelektronenmikroskop-aufnahmen mit Sekundärelektronendetektor an einem Bruchstück und einem Dünnschliff gezeigt. In **A** ist subtangentialer Chlorit (Pfeile) abgebildet. **B** zeigt ein rasenförmigen/radial ausgebildeten Chlorit (Pfeil), auch feine Illitfasern sind zu erkennen. In **C** ist ein fächerförmiger Chlorit in einem Gesteinsbruchstück gezeigt und in **D** der gleiche Chlorittyp in seiner typischen Ausbildung in Dünnschliffen, der eine komplette Pore ausfüllt.

Illit $-K_{1,5-1,0}Al_4[Si_{6,5-7,0}Al_{1,5-1,0}O_{20}](OH)_4^-$ im Allgemeinen ist durch seine feinen und sehr dünnen Strukturen gekennzeichnet, die in der Dünnschliffmikroskopie farblos erscheinen, sodass sie häufig durch das porenfüllende Blau des Epoxidharzes überlagert werden. Die Interferenzfarben sind leuchtend orange bis gelblich. Ähnlich wie beim Chlorit weist auch Illit verschiedene Morphotypen auf. Es existieren nach DEUTRICH (1993) verschiedene Arten von Illitüberzügen. In den hier analysierten Proben kommen tangential Überzüge von Illit um Klasten herum vor. Diese hauchdünnen Klastenüberzüge sind oft mit anderen Mineralphasen wie z.B. Smektit vermischt oder mit Hämatit oder Titanoxiden vergesellschaftet. Außerdem kann ein Überzug von Bitumen diese Illite imprägnieren. Illit Rasen sind radiale, kornrandständige Überzüge um Klasten. Sie treten palisadenförmig, senkrecht zu den Kornoberflächen auf. Maschen oder Maschenwerk Illit ist die feinste Art der beobachteten Illit-Typen und tritt als sehr lockeres Geflecht aus dünnen Fasern im Porenraum und porenüberbrückend auf. Die gelb-orangene Farbe, unter Verwendung der gekreuzten

Polarisatoren bei der Mikroskopie, hebt den Maschenillit gut gegenüber dem schwarz auftretenden Porenraum ab. Als eine weitere auftretende Form kann Illit als ein Umwandlungsprodukt bei der Alteration von Klasten, meist Feldspäten, entstehen (vgl. Abb. 25).

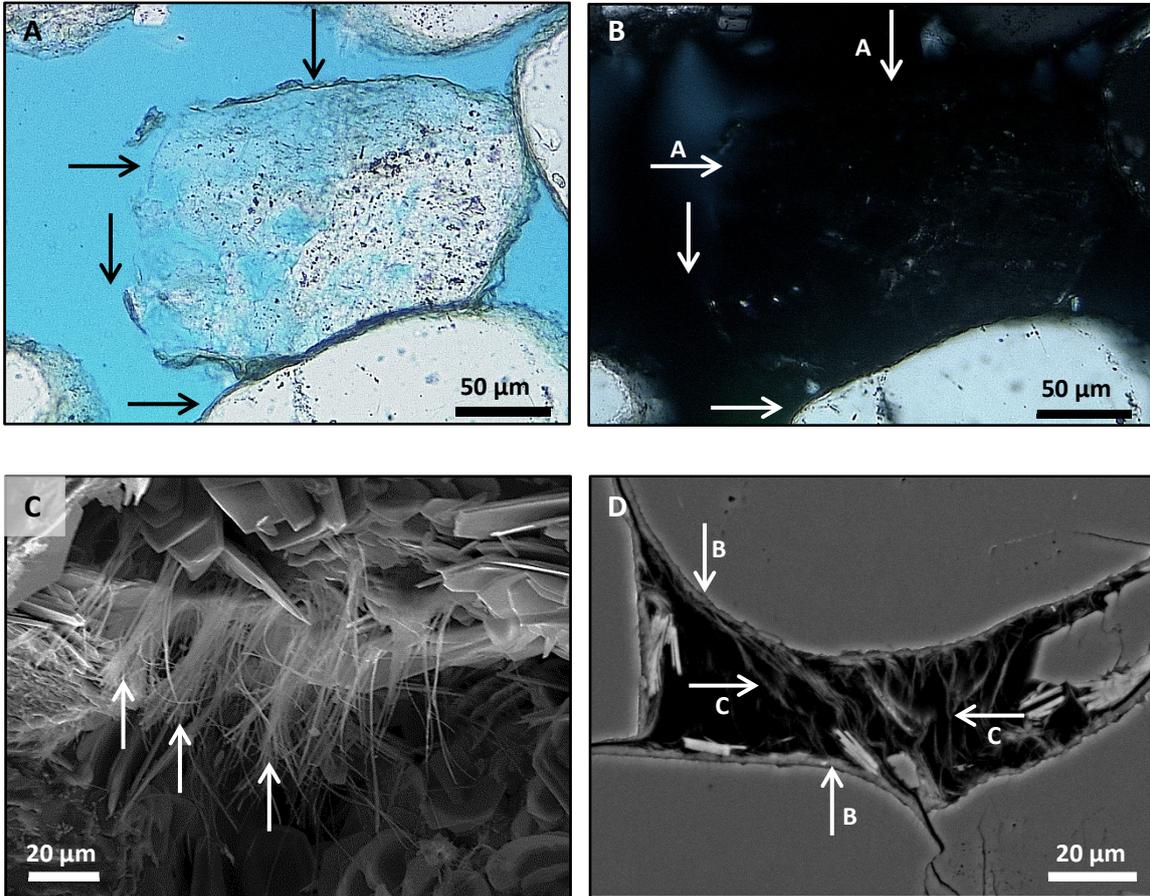


Abb. 25: Abgebildet sind verschiedene Formen von Illit, die in Rotliegend- und Buntsandsteinproben gefunden worden sind. In der oberen Reihe sind Dünnschliffaufnahmen der gleichen Position bei Durchlicht (A) und mit gekreuzten Polarisatoren (B) abgebildet. Die Alteration eines Feldspates und Illitneubildungen sind zu erkennen (Pfeile), wenn auch im Durchlicht, aufgrund der feinen Struktur (Pfeil A) keine Interferenzfarben zu erkennen sind. In der unteren Reihe sind Rasterelektronenmikroskop (Sekundärelektronen) Aufnahmen von einem Bruchstück (C) und einem Dünnschliff (D) gezeigt. Feine palisadenartige Illite wachsen in den Porenraum (links). Rechts sind feine Illitkutane (Pfeile B) und Illit Maschenwerke (Pfeile C), die porenübergreifend auftreten, dargestellt.

3.3 Petrographische Klassifikation

Die petrographische Klassifikation des Materials erfolgt in diesem Kapitel, da ein Teil der verwendeten Proben und Daten aus einer bereits veröffentlichten Arbeit stammt (KOHLHEPP, 2012). Eine Dopplung der Probenbearbeitung und der damit verbundene zeitliche Mehraufwand konnte somit vermieden werden. Die Ansprache der in dieser Arbeit petrographisch analysierten Dünnschliffe des Rotliegend aus der Bohrung A3 der Altmark und der Buntsandsteinproben des Emslands (Bohrung B1) sind in Anlehnung an KOHLHEPP (2012) durchgeführt worden. Die Einteilung der detritischen und authigenen Mineralphasen und die Ansprache dieser Minerale bauen auf diese Arbeit und auf den mündlichen Mitteilungen des Autors auf. Die hier gewählte Ansprache lehnt sich an die zitierten Ergebnissen für die zwei Altmarkbohrungen (Bohrung A = Bohrung A1, Bohrung B = Bohrung A2) aus KOHLHEPP (2012) an. Dies soll dem besseren Vergleich des Bohrungsmaterials aus der Altmark dienen. Die Sandsteinklassifikation der Dünnschliffe ist nach McBRIDE (1963) erfolgt und in Abb. 26 dargestellt. Dabei werden die Quarz, Feldspat und Lithoklasten Komponenten von 300 analysierten Punkten der Dünnschliffe auf 100 % normiert und in einem ternären Diagramm geplottet. Die Bohrung A1 in der Altmark zeigt hohe Quarzgehalte mit etwa gleichen Anteilen an Feldspat und Lithoklasten. Nach der Klassifikation der Sandsteine nach McBRIDE (1963) handelt es sich vorrangig um Subarkosen, Sublitharenite, Lithische Subarkosen und Litharenit (vgl. Abb. 26 A). Die Dünnschliffe der Bohrung A2 der Altmark (vgl. Abb. 26 B) enthalten weniger Quarz als die Proben der Bohrung A1 und dementsprechend höhere Anteile an Feldspat und Lithoklasten. Die Proben sind als Subarkosen, Sublitharenite und Lithische Subarkosen klassifiziert. Die Rotliegendproben der Bohrung A3 zeigen ebenfalls hohe Quarzgehalte und einen höheren Anteil an Feldspäten im Vergleich zu den Lithoklasten. Nach der Klassifikation nach McBRIDE (1963) sind es hauptsächlich Subarkosen, Arkosen, lithischen Subarkosen, Sublitharenite und Litharenite (vgl. Abb. 26 C). Die Proben aus dem Buntsandstein des Emslandes sind sehr quarzreich, mit Feldspat und nur sehr geringen Lithoklastenanteil. Die Proben sind als Arkosen und Subarkosen klassifiziert (vgl. Abb. 26 D).

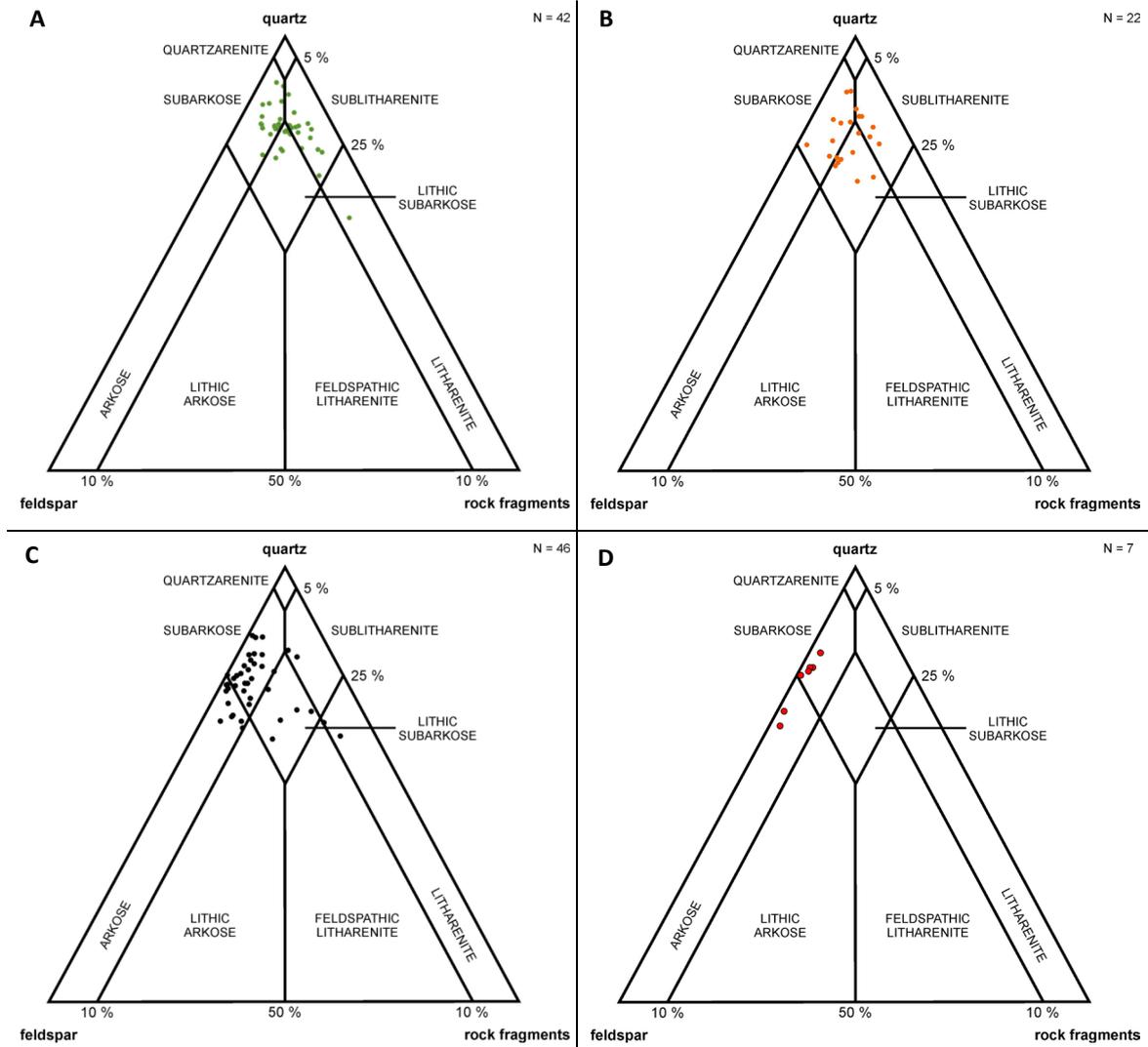


Abb. 26: Die petrographische Sandsteinklassifikation nach MCBRIDE (1963) für die vier in dieser Arbeit vorgestellten Bohrungen. Diagramm **A** zeigt die Daten der 42 Dünnschliffe der Bohrung A1 und **B** die 22 der Bohrung A2 (Daten aus KOHLHEPP, 2012) aus dem Rotliegend der Altmark. Diagramm **C** zeigt die 46 ausgewerteten Dünnschliffe einer Bohrung A3 in der Altmark und **D** die Daten einer Bohrung aus dem Buntsandstein im Emsland.

3.4 Beschreibung der Kompaktionszustände

Der Kompaktionszustand der untersuchten Sandsteinproben kann unter anderem anhand des Porenraumverlustes eines Sandsteins dargestellt werden (vgl. Abb. 27). Hierbei wird, nach HOUSEKNECHT (1987) und EHRENBURG (1989) der in den Sandsteinen vorkommende, porenfüllende Zement als ein Anzeiger für Porositätsverlust interpretiert. Die mechanische Kompaktion auf der anderen Seite, repräsentiert ebenfalls den Porenraumverlust in Folge von z. B. einer Versenkung. Das Intergranularvolumen (IGV) beschreibt dabei den Kompaktionszustand des Sandsteins und den Anteil porenfüllender Zemente relativ zur Kompaktion. Je niedriger das IGV und keine Stabilisierung des Porenraums durch Zemente vorhanden war, desto höheren Einfluss hatte die mechanische Kompaktion während der Versenkung auf die

Porosität und zerstörte diese irreversibel ("compactional porosity loss" = COPL). Je mehr Anteile des Porenraums vor der Versenkung mit frühen Zementen gefüllt waren, desto geschützter ist das Porengefüge während der Versenkung gegenüber der Kompaktion und kann z. B. durch Fluidmigrationen reversibel den Porenraum wieder öffnen ("cementational porosity loss" = CEPL). Diese Prozesse hängen zudem von den porenraumfüllenden Mineralphasen ab (bessere Löslichkeit von z. B. Karbonaten und Sulfaten gegenüber Quarzementen). Die petrographische Datenerhebung zeigt für die Proben der verschiedenen Lokationen (Teufen, stratigrafische Einheiten) unterschiedliche Ergebnisse (vgl. Abb. 27 A-D).

Die Rotliegendproben aus den verschiedenen Lokationen der Altmark zeigen im Vergleich miteinander, dass das IGV bei den analysierten Proben aus dem Rotliegend auf ähnlichem Niveau liegt ($\leq 10\%$) und damit bei vielen Proben ein Großteil der Poren/des Porenraums verschlossen ist. Die Kompaktionszustände, ob CEPL oder COPL sind dabei anscheinend bohrungsabhängig. Die Rotliegendproben der Bohrung A1 zeigen zwei Trends (vgl. Abb. 27 A). Zum einen weisen sechs Proben eine frühe Zementierung und damit Stabilisierung des Porenraums auf. Zum anderen liegt der Großteil der analysierten Proben in einem IGV Verhältnis, das einen starken COPL Einfluss darstellt. Die Rotliegendproben der Bohrung A2 weisen einen hohen Anteil an frühen Zementen auf, die das Porenraumgefüge vor der Versenkung stabilisiert haben (vgl. Abb. 27 B) und ein weiterer Anteil der Proben hat sekundäre Porosität ausgebildet, die durch Lösung früher Zemente neue Porenräume geschaffen hat. Die Rotliegendproben aus der Bohrung A3 (vgl. Abb. 27 C) zeigen eine weite Bandbreite an Kompaktionsgraden. Einerseits wurden Dünnschliffe analysiert, die viele, frühe Zemente aufweisen und einen CEPL Kompaktionsgrad anzeigen. Andererseits gibt es auch Proben, die durch mechanische Kompaktion ihren Porenraum verloren haben (COPL). Zudem treten Proben mit Lösungen der frühen Zemente auf, die hohe Porositäten aufweisen. Die Buntsandsteinproben (vgl. Abb. 27 D) haben die höchsten IGV Anteile (z. T. $\geq 20\%$). Dies ist unter anderem einer geringeren mechanischen Kompaktion durch wahrscheinlich geringere Auflast geschuldet. Lediglich in einer Probe wurden gelöste Frühzemente und in einer anderen Probe eine starke Kompaktion registriert. Das IGV wird zudem durch die Sortierung der Sandsteine mit beeinflusst. So zeigen einige Buntsandstein- und Rotliegendproben schlechte Sortierungen und damit ein geringeres IGV. Dies ist bedingt durch das Auftreten von kleinen Klasten zwischen größeren Körnern, die das Porengefüge, möglicherweise verstärkt durch ein duktilen Verhalten bei mechanischer Kompaktion, zerstören.

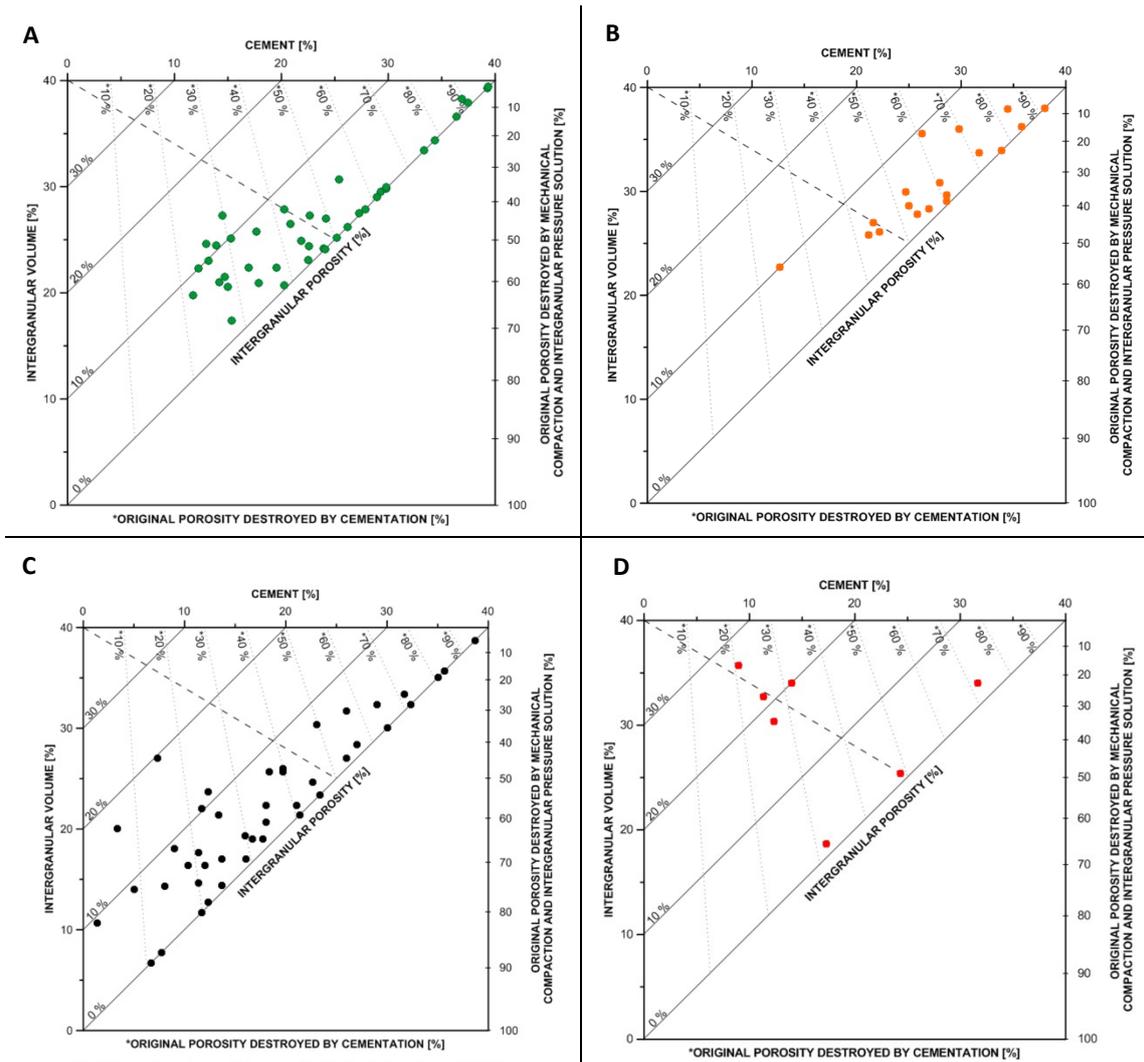


Abb. 27: Diagramm nach HOUSEKNECHT (1987) und EHRENBURG (1989) zur Beschreibung des Kompaktionsgrads von Sandsteinen. Gezeigt sind 42 Rotliegendproben der Bohrung A1 (A), 22 Proben der Bohrung A2 (B) und 46 Proben der Bohrung A3 (C) sowie sieben Buntsandsteinproben (D). Die obere linke Ecke des Diagramms ist repräsentativ für den Ausgangszustand eines gut sortierten Lockersands (Daten für A und B aus: KOHLHEPP, 2012).

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung der Kompaktionszustände ist die Erhebung von Rundung (nach PETTIJOHN ET AL., 1987) und Sphärizität (nach FÜCHTBAUER, 1988) des Detritus der Proben. Dabei zeigen die mittleren Rundungswerte aus den Rotliegendproben der Bohrungen A1, A2 und A3 ähnliche Werte. Die Körner sind im Mittel gerundet bis angerundet und mäßig sphärisch ausgebildet (vgl. z. B. Detritus in Abb. 17, Abb. 19, Abb. 20, Abb. 21). Die Buntsandsteinproben aus dem Emsland zeigen im Mittel kantengerundete bis angerundete Körner bei mäßig-guter sphärischer Ausbildung.

3.5 Korngrößenanalyse

Die Korngrößenanalyse der untersuchten Rotliegend und Buntsandsteinproben (vgl. Abb. 28) zeigt, dass die verschiedenen Lokationen eine Spanne an Korngrößen zwischen Siltsteinen, Feinsandsteinen und Mittelsanden aufweisen. Durch unterschiedliche Gefüge und Rundungen können verschiedene Formen von Fluidmigrationsbahnen begünstigt werden (vgl. Kapitel 4.1.5). Insgesamt setzen sich die Rotliegendproben der Bohrung A1 aus 2 % Siltstein, 80 % Feinsand und 18 % Mittelsand zusammen. Die Rotliegendproben der Bohrung A2 bestehen gemittelt aus 2 % Siltstein, 84 % Feinsand und 14 % Mittelsand. Die gemittelten Korngrößenverteilungen für diese beiden Standorte zeigen damit ähnliche Verhältnisse. Im Gegensatz dazu zeigen die mittleren Korngrößen der Rotliegendproben aus Bohrung A3 einen Trend hin zu größeren Korndurchmessern mit 5 % Siltstein-, 64 % Feinsand- und 30 % Mittelsand-Anteilen. Die Buntsandsteinproben aus dem Emsland weisen einen feineren Korngrößentrend auf als die Rotliegendproben, mit gemittelten 4 % Siltstein-, 86 % Feinsand- und 10 % Mittelsandanteilen.

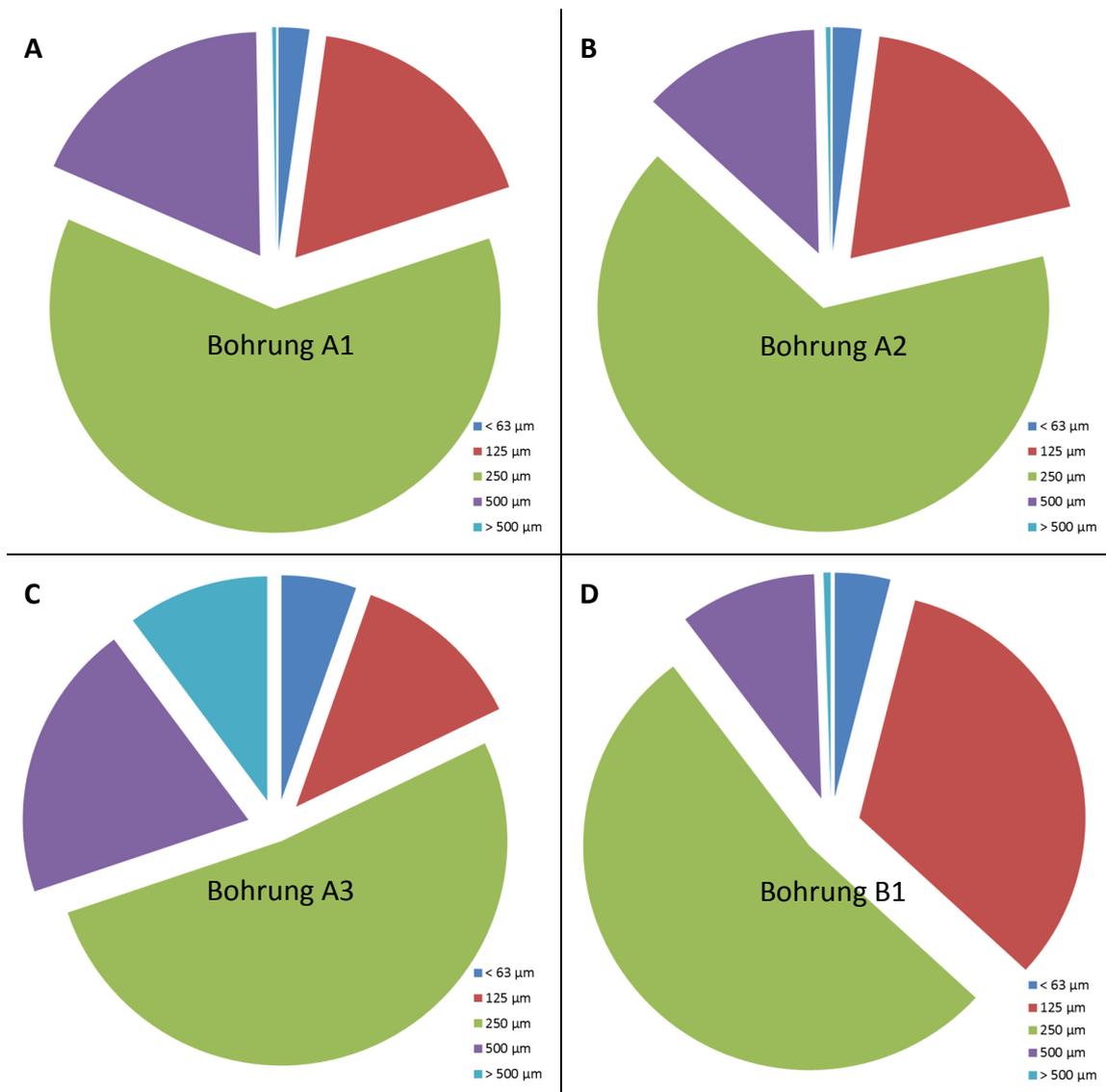


Abb. 28: Gezeigt sind die gemittelten Korngrößen, unterteilt in 50 μm Korngrößenklassen. In **A** sind die Daten zu 42 Proben aus der Bohrung A1 und in **B** die 22 Daten aus der Bohrung A2 aus dem Rotliegend der Altmark gezeigt (Daten: KOHLHEPP, 2012). In **C** sind die mittleren Korngrößen der 46 Proben der Bohrung A3 aus dem Rotliegend und in **D** die mittleren Korngrößen der sieben Daten aus Bohrung B1, aus dem Buntsandstein abgebildet.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse und die Interpretation der im vorherigen Kapitel aufgeführten Methoden dargestellt. Die Aufteilung beschreibt im ersten Teil den allgemeinen Probenausgangszustand. In den weiteren Kapitelabschnitten werden die Analysen-, Messungs-, Simulations- und Interpretationsergebnisse nach den einzelnen Kohlenstoffdioxid-Autoklavenversuchen und den Wasserstoff-Autoklavenversuchen unter spezifischen Reservoirbedingungen dargestellt. Die bearbeiteten Proben aus den Bohrungen des Rotliegend werden im Folgenden auch als Bohrung A1, Bohrung A2 und Bohrung A3 und die Proben der Buntsandsteinbohrung als Bohrung B1 erwähnt.

4.1 Präexperimentelle Ausgangslage

Aufgrund erwarteter Änderungen in der geochemischen Zusammensetzung der Sandsteinproben und den synthetisch hergestellten Formationsfluiden, sowie in den Oberflächenstrukturen der Minerale, durch die H₂- und CO₂-Autoklavenbatchexperimente, wird in diesem Abschnitt eine detaillierte Zusammenfassung der chemischen Ausgangszusammensetzungen der Proben gegeben. Ein Hauptaugenmerk bei den Proben liegt auf den blockigen Zementen Anhydrit (CaSO₄), Baryt (BaSO₄), den Karbonaten (Ca(Mg)(Mn, Fe)CO₃) und den, in den Buntsandsteinproben vorkommenden, Ooiden mit dolomitischer Zusammensetzung. Weiterhin werden die mittels Experimenten gemessenen und mittels μ -CT gewonnenen modellierten Werte der petrophysikalischen Kenngrößen wie Porosität und Permeabilität, der Diffusivitäten und Tortuositäten und die Werte der spezifischen Oberflächen (BET) sowie die Auswertung der Bildanalyse vorgestellt. Die Interpretation und Einordnung erfolgt jeweils im Anschluss an die präsentierten Ergebnisse in diesem Kapitel.

4.1.1 Geochemie – RFA

Die geochemische Klassifikation, der mittels RFA analysierten Sandsteinproben aus dem Rotliegend und dem Buntsandstein sind in Abb. 29 gezeigt. Die für diese Untersuchungen ausgewählten 31 Proben zeigen für die 13 Rotliegend Sandsteinproben der Bohrung A1 und A2, dass diese Proben im $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) - \log(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O})$ Diagramm nach HERRON (1988) als Subarkosen klassifiziert werden können. Die zehn Rotliegendproben der Bohrung A3 zeigen bei gleicher Klassifizierungsmethode eine Streuung von Subarkosen, über Arkosen bis Lithareniten im Diagramm. Die acht Proben aus dem Buntsandstein (Bohrung B1) plotten breit im Diagramm nach HERRON (1988) und reichen von Arkosen, Subarkosen, Lithareniten bis Claystone (Tonstein).

Im $\log(\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}) - \log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ Diagramm (vgl. Abb. 29), zur Klassifizierung von Sandsteinen nach WIMMENAUER (1984), zeigt sich für die 13 Proben der Bohrungen A1

und A2, dass die Elementkonzentrationen im Feld der quarzreichen Arkosen plotten. Die analysierten zehn Rotliegendeproben der Bohrung A3 liegen ebenfalls in den Grenzen der quarzreichen Arkosen. Die acht Buntsandsteinproben weisen auch eine Zusammensetzung von quarzreichen Arkosen auf. Zwei Sandsteinproben weisen andere Zusammensetzungen auf und liegen in dem Bereich der Claystones. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Sandsteinklassifikation nach HERRON (1988).

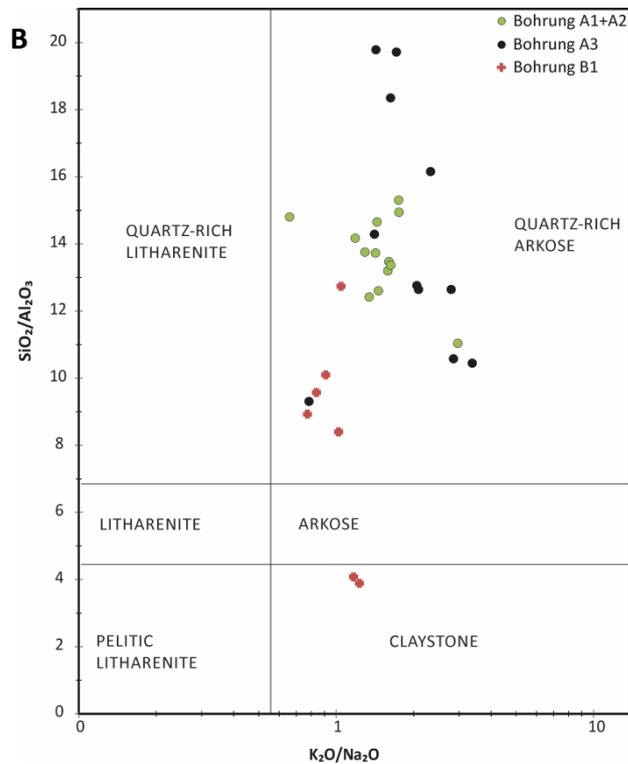
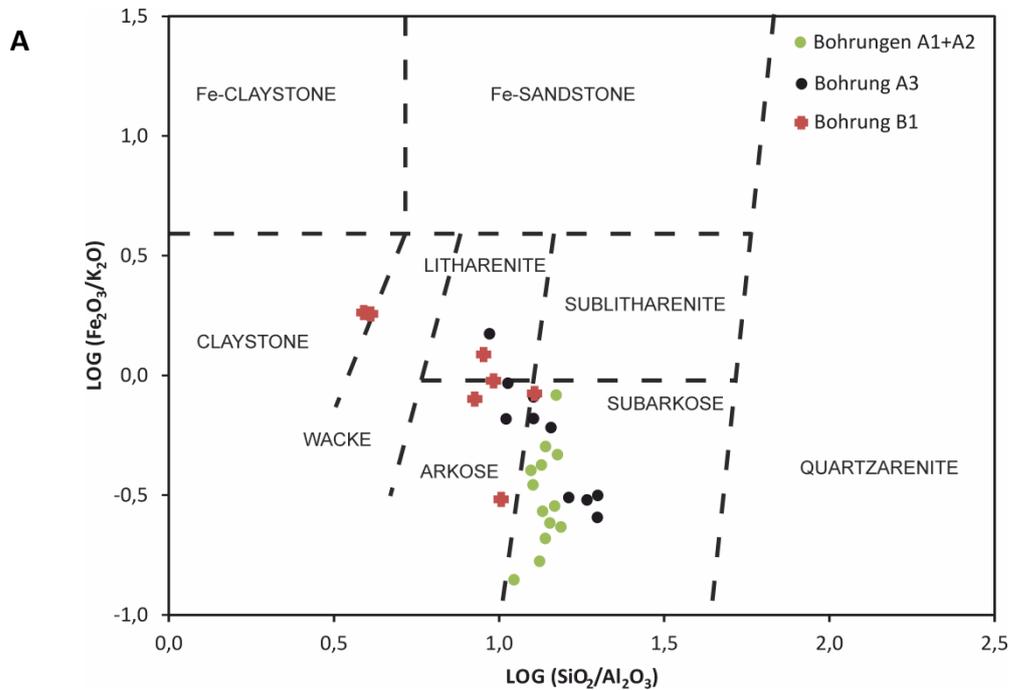


Abb. 29: In **A** ist die geochemische Sandsteinklassifikation nach HERRON (1988) für 31, mittels RFA analysierter Proben gezeigt. In **B** ist die geochemische Sandsteinklassifikation nach WIMMENAUER (1984) für den gleichen Probenatz abgebildet.

Die Harkerdiagramme der mittels RFA analysierten geochemischen Zusammensetzung (vgl. Abb. 30) weisen für die $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnisse bei den Rotliegendproben der Bohrungen A1 und A2 eine starke Korrelation, mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,64$, auf. Dies deutet auf eine relativ hohe Reife der Sandsteine hin. Das $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis der Rotliegendproben der Bohrung A3 weist, mit SiO_2 -Gehalten $> 70\%$, auch eine hohe Reife auf. Mit zunehmender Al_2O_3 -Konzentration sinken jedoch die SiO_2 -Gehalte, bei einem nur geringen Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,27$. Die Buntsandsteinproben zeigen im Trenddiagramm eine Korrelation der SiO_2 - und Al_2O_3 -Verhältnisse. Die beiden, nach HERRON (1988) und WIMMENAUER (1984), klassifizierten Claystones fallen aus diesem Trend heraus und weisen bei mäßiger SiO_2 -Konzentration ($< 65\%$) den höchsten Al_2O_3 -Gehalt aller analysierten Proben auf ($> 15\%$). Aufgrund dieser Verhältnisse liegt das Bestimmtheitsmaß für diesen Probensatz bei $R^2 = 0,0031$. Die K_2O - und Al_2O_3 -Verhältnisse (vgl. Abb. 30) der analysierten Proben zeigen in den Rotliegendproben der Bohrung A3 die zweithöchsten K_2O -Konzentrationen ($> 2\%$) sowie eine positive Korrelation zu den Al_2O_3 -Konzentrationen. Das Bestimmtheitsmaß liegt, bedingt durch eine breite Streuung, bei $R^2 = 0,31$. Die Rotliegendproben der Bohrungen A1 und A2 plotten in Abb. 30 zwischen 1% und 3% K_2O , mit positiver Korrelation zum Al_2O_3 -Gehalt, zeigen eine geringere Streuung als die Proben der Bohrung A3 und weisen ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,56$ auf. Für die Buntsandsteinproben lässt sich ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,94$ berechnen (vgl. Abb. 30). Die Analysen plotten nahezu ideal auf einer Linie. Die beiden nach HERRON (1988) und WIMMENAUER (1984) als Claystone bestimmten Proben weisen den höchsten K_2O -Gehalt aller Proben auf, aufgrund des hohen Tonanteils in den siliziklastischen Proben. Die MgO - zu Al_2O_3 -Verhältnisse der Rotliegendproben aus Bohrung A3 und die Analysen der Proben aus Bohrungen A1 und A2 plotten in Punktwolken in Abb. 30. Das Bestimmtheitsmaß für die Proben aus Bohrung A3 ist mit $R^2 = 0,11$ und für die Proben der Bohrung A1 und A2 mit $R^2 = 0,32$ berechnet. Die Buntsandsteinproben zeigen eine breite Streuung, mit teilweise sehr hohen MgO -Konzentrationen ($> 3,5\%$). Das Bestimmtheitsmaß ist mit $R^2 = 0,54$ berechnet. Die TiO_2 - zu Al_2O_3 -Verhältnisse sind in Abb. 30 gezeigt. Die Analysen der Rotliegendproben aus den Bohrungen A1 und A2 bilden im Harkerdiagramm eine Punktwolke und weisen TiO_2 -Gehalte knapp über der Nachweisgrenze von $0,05\%$ auf. Das Bestimmtheitsmaß ist mit $R^2 = 0,02$ angegeben. Die Analysen der Rotliegendproben der Bohrung A3 zeigen eine positive Korrelation der TiO_2 und Al_2O_3 -Gehalte, mit TiO_2 -Konzentrationen zwischen $0,1\%$ bis $0,6\%$. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei $R^2 = 0,73$. Die Buntsandsteinproben sind mit den höchsten Konzentrationen an TiO_2 ($0,2$ - $0,9\%$) analysiert. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei $R^2 = 0,78$ und eine positive Korrelation zwischen den TiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalten ist von den Ergebnissen ableitbar. In allen vier Diagrammen sind die beiden Buntsandsteinproben, die petrographisch als Sandsteine klassifizierten wurden, geochemisch als Claystone nach HERRON (1988) und WIMMENAUER (1984) bestimmt und

stellen die Ausreißer in den Analysen im Vergleich zu den restlichen Buntsandsteinproben dar.

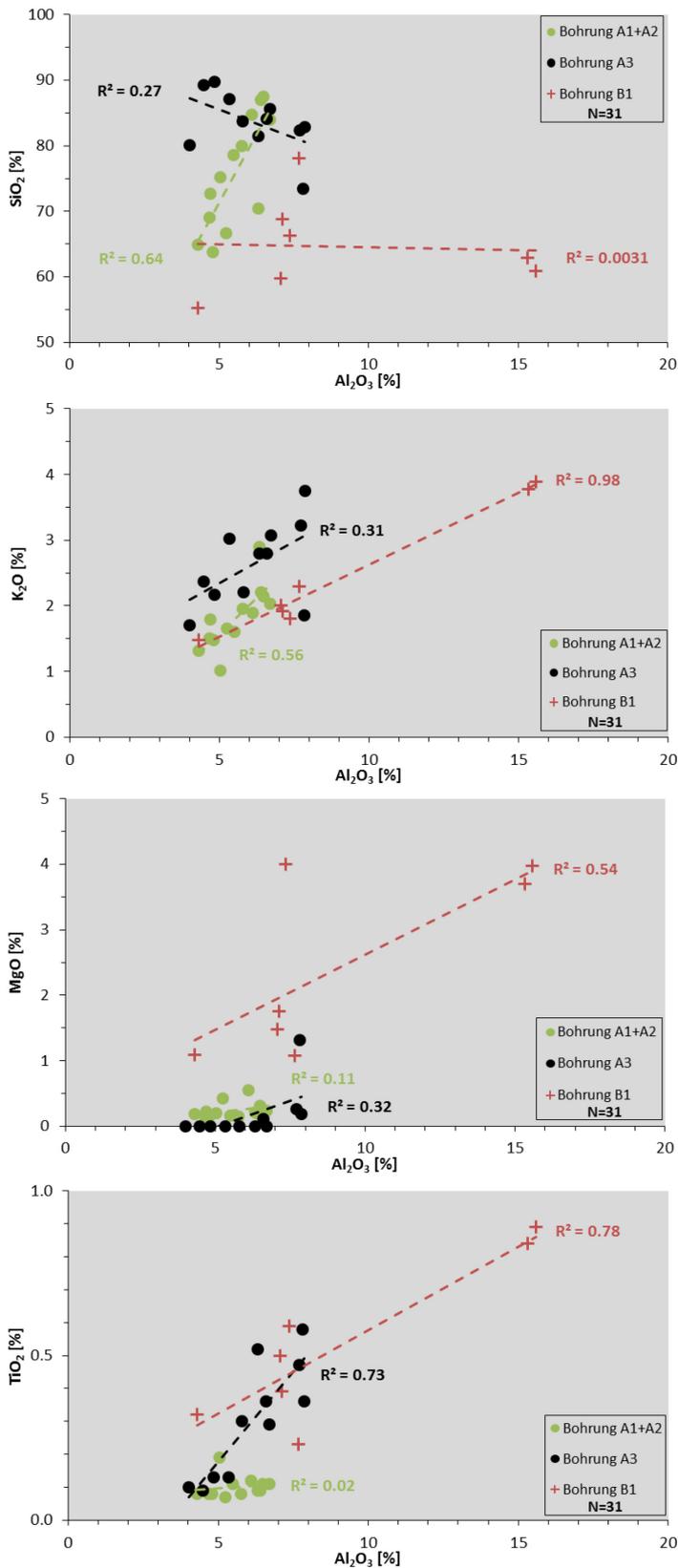


Abb. 30: Harker-Diagramme, mit den geochemischen (linearen) Trends der Hauptelemente (Oxide) von analysierten (RFA) Proben inkl. berechnetem Bestimmtheitsmaß (R^2).

Die Beurteilung des Reife Indexes (Chemical Index of Alteration-CIA nach NESBITT & YOUNG, 1982) der 31 mittels RFA und 100 mittels ICP analysierten Sandsteinproben ist in Abb. 31 dargestellt. In dem ternären Diagramm zur Hauptelementzusammensetzung der Al_2O_3 -($\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$)- K_2O Verhältnisse sind die Buntsandsteinproben, mit Ausnahme der zwei geochemisch als Claystone klassifizierten Proben, die Sedimente mit der geringsten Reife ($\text{CIA} = < 45 \%$). Durch diese beiden „Ausreißer“ mit hohem Matrixgehalt in den Sandsteinen wird dadurch ein hoher Verwitterungstrend hin zu Illit berechnet. Die Rotliegendesedimente der Bohrung A1, A2 und A3 weisen in den ICP und RFA Daten eine ähnlichen Entwicklung des Reifegrades auf ($\text{CIA} = 25-65 \%$). Lediglich die Verwitterungstrends unterscheiden sich bei den Rotliegendeproben (vgl. Abb. 31). Bei den Proben der Bohrung A3 gibt es einen Trend hin zu einem geringeren Verwitterungsgrad, bei höheren K_2O -Gehalten. Die Analysen der Rotliegendeproben der Bohrung A1 und A2 weisen einen höheren Verwitterungstrend auf, mit geringeren K_2O - und höherem Al_2O_3 -Verhältnissen.

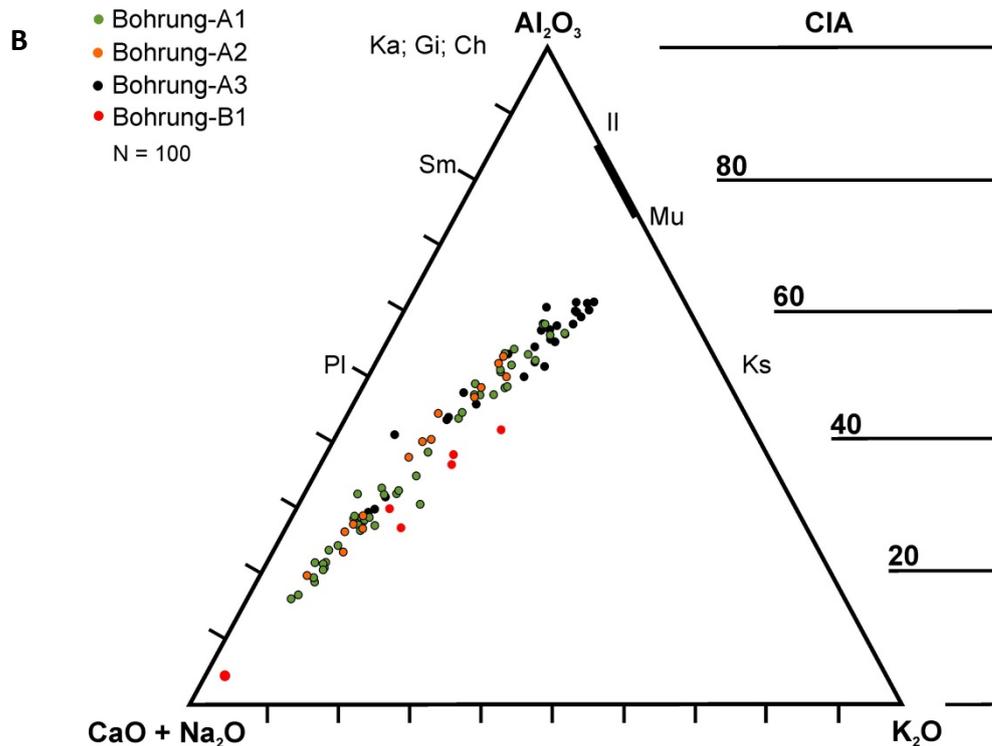
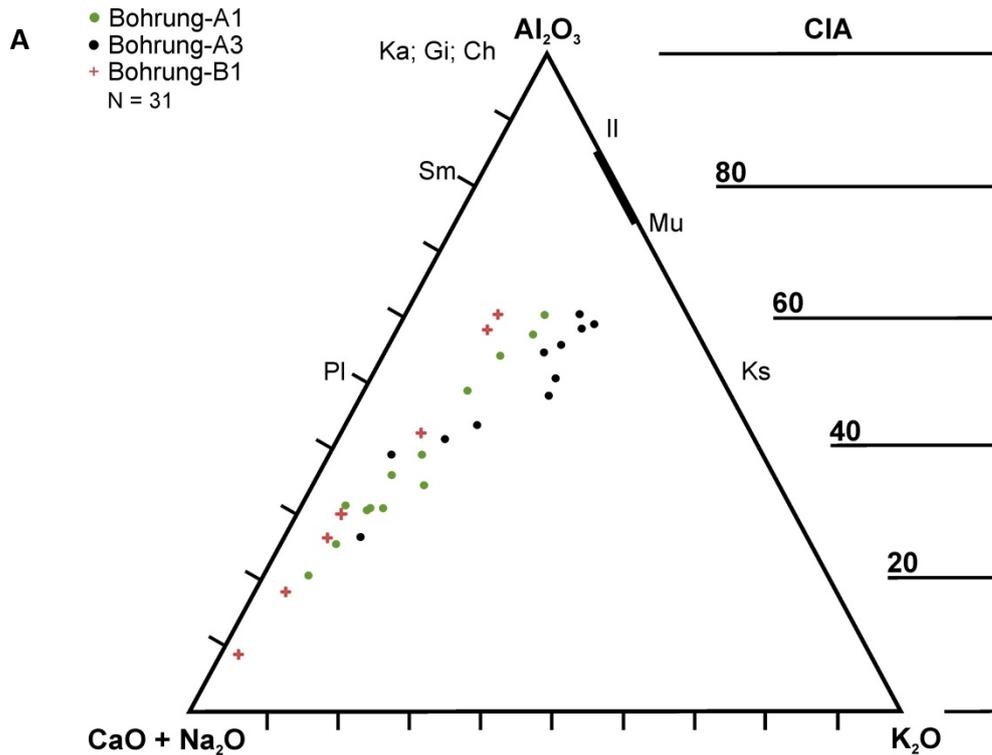


Abb. 31: Ternäres Diagramm zur Hauptelementzusammensetzung von Al₂O₃-(CaO + Na₂O)-K₂O Verhältnissen der, mittels RFA (**A**) und ICP (**B**) analysierten, Rotliegend- und Buntsandsteinproben. Im Diagramm sind die Bereiche von idealen Zusammensetzungen der Minerale wie: Plagioklas (PI), K-Feldspat (Ks), Illit (II), Muskovit (Mu), Smektit (Sm), Kaolinit (Ka), Gibbsit (Gi) und Chlorit (Ch), sowie die Bereiche des "Chemical Index of Alteration" (CIA) gezeigt.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die geochemische Zusammensetzung der verwendeten Proben und deren Sandsteinklassifikation mit der petrographischen Klassifikation nach MCBRIDE (1963) gut übereinstimmen (vgl. Kapitel 3). Die Ergebnisse der petrographischen und geochemischen Klassifikation lassen sich dadurch gut vergleichen und können somit als gesichert angesehen werden. Bei der RFA-Analysen Einteilung der Reife der Sedimente zeigt sich, dass die Buntsandsteinproben von der chemischen Zusammensetzung her den höchsten Verwitterungsindex aufweisen (vgl. Abb. 31). Die Rotliegendproben liegen im Reifeindex unter dem der Buntsandsteinproben, wobei sich die beiden Lokalitäten in der Altmark jedoch auch unterscheiden. In der ICP-Daten Auswertung der Reife zeigt sich, dass die Buntsandsteinproben den geringsten Reifeindex zeigen. Die Rotliegendproben der Bohrungen A1-A3 zeigen ähnliche Reifen. Die Proben der Bohrung A3 zeigen jedoch einen höheren K_2O - und Al_2O_3 -Gehalt, wohingegen die Proben der Bohrungen A1 und A2 höhere CaO - und Na_2O -Konzentrationen besitzen. Im Allgemeinen kann mittels beiden Methoden (mit Ausnahme der beiden Buntsandsteinausreißer) das gleiche Ergebnis nachgewiesen werden.

4.1.2 Geochemie – ICP

Die Bestimmung der geochemischen Zusammensetzung der Rotliegend- und Buntsandsteinproben ist auch mittels ICP-Totalaufschlüssen erfolgt. In der Auswertung der Al-, Na-, K-, Mg- und Mn-Gehalte (vgl. Abb. 32) der Proben (102 Probenanalysen) belegt deutliche Unterschiede in Konzentrationen und Korrelationen der verschiedenen Elemente zwischen den verschiedenen Bohrungen. Die Rotliegendproben der Bohrung A3 weisen mit einer mittleren Aluminiumkonzentration von 31,23 mg/g ($\sigma = 6,67$ mg/g) die höchsten Al-Konzentrationen auf. Die mittleren Al-Gehalte der Rotliegendproben aus den Bohrungen A1 und A2 liegen mit 24,29 mg/g ($\sigma = 4,11$ mg/g) und 24,07 mg/g ($\sigma = 3,45$ mg/g) unter den Konzentrationen der Proben der Bohrung A3. Die Buntsandsteinproben weisen mit einem mittleren Al-Gehalt von 17,74 mg/g ($\sigma = 6,67$ mg/g) die niedrigsten Aluminiumwerte auf. Die Aluminium zu Natrium und Kaliumverhältnisse (vgl. Abb. 32 A), als Indikatoren für enthaltenen Feldspäte (Alkalifeldspat >> Plagioklas), zeigen für die Proben der Bohrung A1 und A2, sowie für die Buntsandsteinproben eine Punktwolke mit breiter Streuung. Lediglich die Rotliegendproben der Bohrung A3, mit hohen Aluminiumkonzentrationen und hohen Kaliumgehalten ($M_w = 18,49$ mg/g) zeigen optisch einen Trend (vgl. Abb. 32 A), ohne jedoch statistisch belegbar zu sein ($R^2 = 0,08$). Ein statistischer Zusammenhang und Trend zwischen den (Gesamt-) Eisengehalten ($M_w = 4,36$ mg/g) und der Aluminiumkonzentration der Bohrung A3 ist mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,84$ nachweisbar (vgl. Abb. 32 B). Bei den Rotliegendproben der Bohrung A1 ($R^2 = 0,28$) und der Bohrung A2 ($R^2 = 0,23$) ist ein Zusammenhang zwischen den Al- und Fe-Gehalten nicht nachweisbar, ebenso nicht für die Buntsandsteinproben ($R^2 = 0,35$).

Vergleicht man die Magnesium zu Aluminiumverhältnisse der vier Bohrungen (vgl. Abb. 32 C) zeigen sich für die Rotliegendproben unterschiedliche lineare Trends. Die Proben der Bohrung A1 weisen steigende und höhere Mg-Konzentrationen mit zunehmenden Al-Gehalten auf ($f(x) = 0,17x + 2446,50$), während die Proben der Bohrung A2 ($f(x) = 0,05x + 231,14$) und der Bohrung A3 ($f(x) = 0,02x + 1828,60$) geringere Steigungen aufweisen. Dabei besitzen die Rotliegendproben der Bohrung A3 die höchsten Mg-Gehalte ($M_w = 2,54 \text{ mg/g}$, $\sigma = 1,70 \text{ mg/g}$). Die Proben aus dem Buntsandstein zeigen ebenfalls eine Korrelation, jedoch mit geringer Steigung ($f(x) = 0,06x + 396,38$). Beim Vergleich der Mg- zu Fe-Konzentrationen zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Probenstandorten (vgl. Abb. 32 D). Die Rotliegendproben der Bohrung A1 und A2 zeigen einen nahezu linearen Anstieg zwischen den Magnesium- und (Gesamt-) Eisengehalten. Bei beiden Probenansätzen ergibt sich bei linearer Trendanalyse ein statistischer Zusammenhang zwischen Mg und Fe ($R^2_{\text{Bohrung1}} = 0,73$; $R^2_{\text{Bohrung2}} = 0,70$). Die Proben der Bohrung A3 weisen zwei Vorzugsteigungen auf (vgl. Abb. 32 D) und höhere Eisengehalte als die Proben der Bohrungen A1 und A2. Die Buntsandsteinproben zeigen mit $R^2 = 0,81$ ebenfalls einen Zusammenhang zwischen den Mg- und Fe-Verhältnissen in den Proben. In den ICP Analysen der Proben, die häufig komplett porenfüllenden Chlorit enthalten, der sich zwischen den Bohrungen und Blöcken hauptsächlich in den Mg- und Fe-Konzentrationen unterscheidet, spiegelt sich hier ebenfalls ein Trend wieder, der möglicherweise auf die verschiedenen Chlorittypen bzw. -zusammensetzung zurückzuführen ist (Pfeile in Abb. 32 D). Die Ca- und Mg-Konzentrationen (vgl. Abb. 32 E und 4 F) dienen als Anzeiger für verschiedene Karbonattypen (Ca,Mg,Mn(CaCO₃)) in den Proben. Zudem kann Ca in Anhydrit (CaSO₄) enthalten sein, der ebenfalls in allen vier Probenstandorten in mehreren Vol-% vorkommt. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Rotliegendbohrungen. Die höchsten mittleren Ca-Konzentrationen sind in den Proben der Bohrung A1 enthalten ($M_w = 48,50 \text{ mg/g}$), gefolgt von den Proben der Bohrung A2 mit $M_w = 40,10 \text{ mg/g}$ und der Bohrung A3 mit $M_w = 17,69 \text{ mg/g}$. Die Buntsandsteinproben zeigen einen mittleren Ca-Gehalt von $42,94 \text{ mg/g}$. Die Magnesiumkonzentrationen sind in den Rotliegendproben der Bohrung A3, mit $2,54 \text{ mg/g}$ am höchsten. Die Proben der Bohrung A1 und Bohrung A2 weisen mittlere Mg-Gehalte von $1,74 \text{ mg/g}$ und $1,45 \text{ mg/g}$ auf. Die Buntsandsteinproben weisen einen mittleren Mg-Gehalt von $1,49 \text{ mg/g}$ auf. Eine Korrelation zwischen den Mg- und Ca-Gehalten ist in den untersuchten Proben nicht eindeutig nachweisbar, da Ca und Mg auch in anderen Mineralphasen auftreten können. Im Vergleich der Mn- und Ca-Gehalte zeigt sich hingegen, dass mit steigendem Ca-Gehalt auch die Mn-Konzentration zunimmt (vgl. Abb. 32 F). Die höchsten mittleren Mn-Gehalte sind in der Bohrung A1 analysiert worden. Die mittlere Konzentration liegt bei $0,80 \text{ mg/g}$. Auch der Anstieg der Mn-Konzentrationen ist mit zunehmendem Ca-Gehalt am höchsten ($m = 401,76$). Bei den

4 Ergebnisse und Diskussion

Rotliegendproben der Bohrung A2 zeigt sich ein ähnliches Bild, mit mittleren Mn-Gehalten von 0,43 mg/g und einem Anstieg von $m = 368,39$. Die Rotliegendproben der Bohrung A3 zeigen einen geringen Anteil an Mn ($M_w = 0,30$ mg/g) und einen geringeren Geradenanstieg ($m = 293,41$). Bei den Buntsandsteinproben, die die geringsten Mn-Gehalt aller analysierten Proben aufweisen ($M_w = 0,085$ mg/g), ist ein negativer Anstieg mit zunehmenden Ca-Gehalt festzustellen ($m = -165,58$).

4 Ergebnisse und Diskussion

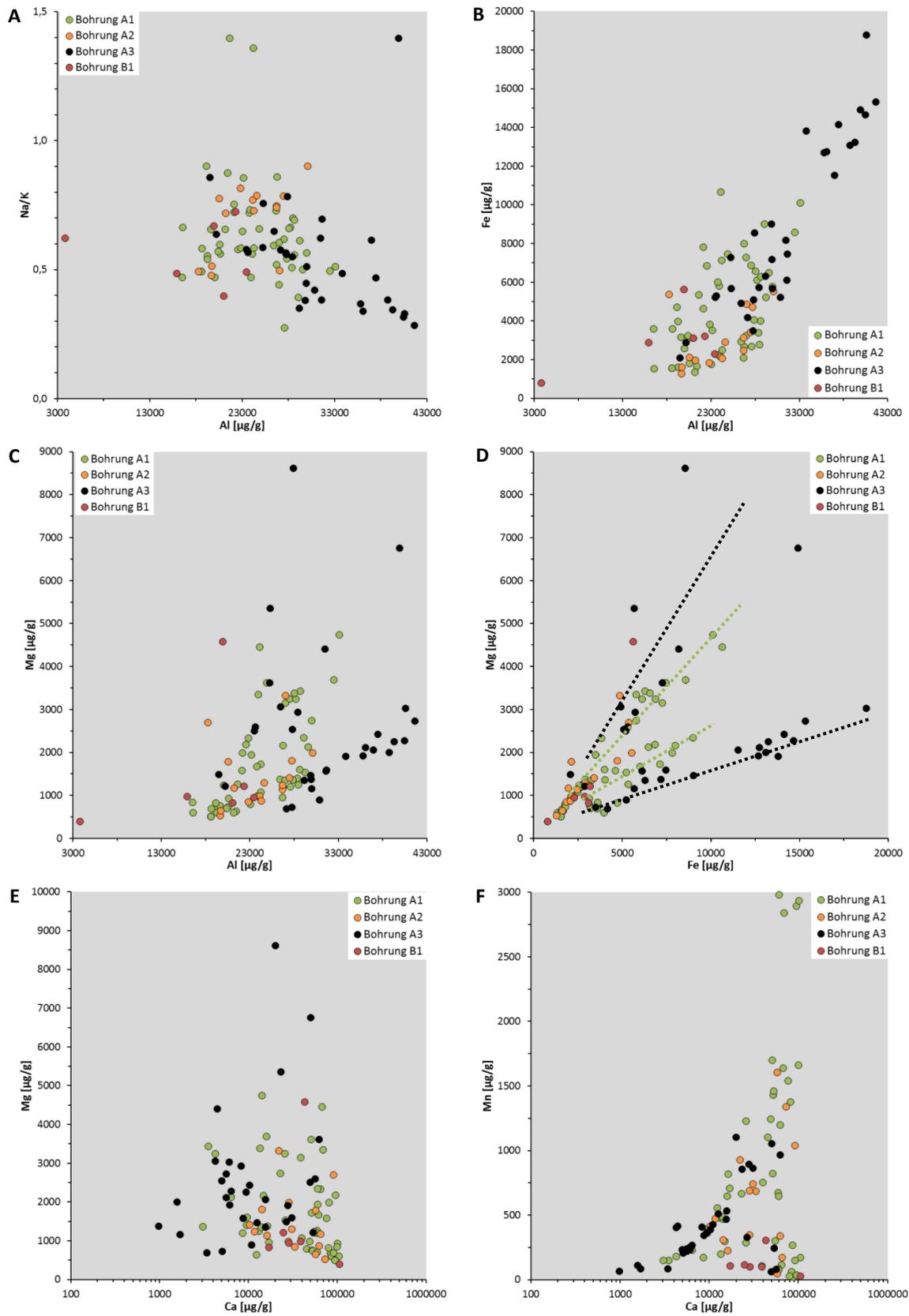


Abb. 32: Gezeigt sind die Elementverhältnisse von Al, Na, K, Fe, Mg und Mn von insgesamt 102 ICP Totalaufschlussproben. In **D** sind verschiedene Trends der Mg/Fe-Verhältnisse für die Rotliegendeproben der Bohrungen A1 und A3 durch Linien hervorgehoben.

Die Chondrit normierten, mittleren Konzentrationen der Seltenen Erdelemente (SEE) in den vier Bohrungen zeigen lokationsabhängig unterschiedliche Konzentrationen der Mittelwerte (vgl. Abb. 33). Die Rotliegendproben der verschiedenen Bohrungen weisen im direkten Vergleich Unterschiede in den mittleren SEE auf. Die Proben der Bohrung A3 zeigen eine ausgeprägte negative Eu-Anomalie aber generell die höchsten Konzentrationen SEE. Die Proben der Bohrung A2 weisen hingegen die geringsten SEE-Konzentration auf, mit einer leicht negativen Eu-Anomalie. Die mittleren SEE-Gehalte der Rotliegendproben A1 zeigen ähnlich den Proben der Bohrung A2 eine leicht negative Eu-Anomalie. Die mittleren SEE-Konzentrationen der Buntsandsteinproben B1 zeigen hingegen eine negative Ce-Anomalie und eine leicht negative Eu-Anomalie.

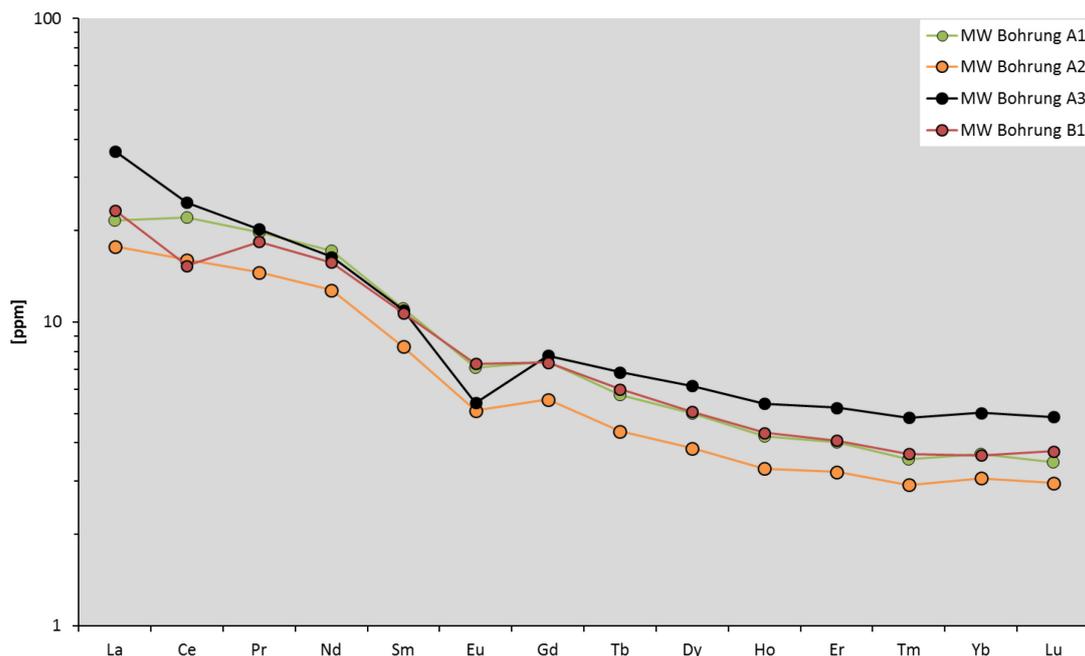


Abb. 33: Chondrit normierte, gemittelte Konzentrationen der Seltenen-Erdelemente der Rotliegendproben der Bohrungen A1, A2 und A3, sowie die der Buntsandsteinproben sind hier gezeigt. Die Standardabweichungen liegen unterhalb der Diagrammauflösung.

Die Ergebnisse der geochemischen ICP-MS/OES Analysen zeigen Unterschiede in den Proben, in Abhängigkeit ihrer stratigraphischen und geographischen Positionen. In den Rotliegendproben aus der Altmark sind, selbst bei nur geringen Entfernungsunterschieden zwischen den Bohrungen, starke Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung deutlich. Vergleicht man die Gesamtgesteinsanalysen der Rotliegendbohrungen so sind u.a. die Fe- und Mg-Verhältnisse verschieden. In den Proben der Bohrungen A1 und A3 sind zwei Korrelationstrends zwischen Fe- und Mg-Gehalten festzustellen; ein bei der Bohrung A3 stärker ausgeprägter Trend mit Fe- Mg-Verhältnissen von 8:1, und ein weniger deutlicher mit einem Verhältnis von 2:1. Dagegen ist dieses Verhältnis von 2:1 in den anderen Rotliegendbohrungen dominierend. Vergleicht man diese Gesamtgesteinsanalyse mit den WDX-Mikrosonden Punktmessungen (vgl. Kapitel 4.1.9) der Chloritminerale (vgl. Abb. 46), zeigen sich in

diesen gleiche Verhältnisse in dieser Elementverteilung wie bei den Totalaufschlüssen. So kann davon ausgegangen werden, dass zum einen die Gesamteisengehalte in den Proben zum Großteil aus den Chlorit Tonmineralen (vgl. Mg, Fe, Al in Abb. 32) stammen. Zum anderen kann man verschiedene Chlorittypen in den verschiedenen Standorten möglicherweise bereits in der geochemischen ICP-MS/OES Datenauswertung erkennen. Es zeigt sich in diesem Vergleich auch, dass die Fe ärmeren Chlorite (Fe : Mg = 2:1), als Tonmineraltyp auch in den Rotliegendproben der Bohrung A3 auftreten. Die Auswertung der mittleren Seltenen Erden Konzentrationen in den verschiedenen Lokationen zeigt, dass die Zusammensetzung auch regional zwischen den Rotliegendbohrungen variiert. Dies deutet auf unterschiedliche Liefergebiete der Klasten in den Bohrungen hin, bzw. auf Variationen in den Zementen/Karbonaten und somit der Karbonatgenese (PIPER, 1974) in der Altmark, welche auch die Anomalien der SEE-Analysen durch die Anreicherung in den Karbonaten (HARTMANN, 1997) erklären können. PUDLO ET AL. (2011) beschreiben den Einfluss von Klüften und stratiformen Fluidmigrationen, aus stratigraphisch älteren oder jüngeren Formationen in der Altmark. Diese Fluidmigrationen können einen Einfluss auf die Totalaufschlussresultate genommen haben, da sie unterschiedliche diagenetische Entwicklungen fördern (PUDLO ET AL., 2011).

4.1.3 Formationsfluidzusammensetzung

Die gemessene Zusammensetzung an Hauptkomponenten der Formationsfluide sind durch die Industriepartner (RWE Gasspeicher GmbH, Dortmund und GDF SUEZ E&P Deutschland GmbH, Lingen) zur Verfügung gestellt worden und die Hauptsalzkomponenten in Abb. 34 gezeigt. Für die Autoklavenexperimente wurden diese Angaben von der TU Clausthal genutzt, um synthetische saline Lösungen herzustellen, die in den Versuchen eingesetzt wurden. Das Formationsfluid für die Buntsandsteinproben hat eine Salinität von ca. 29 % und besteht zu 86 Gew.-% aus NaCl, 11 Gew.-% CaCl₂, 2 Gew.-% MgCl₂ und 1 Gew.-% KCl. Die dynamische Viskosität liegt bei 1,81 Pa·s. Das Formationsfluid für die Rotliegendproben hat eine Salinität von ca. 35 %, mit Anteilen von 51 Gew.-% NaCl, 45 Gew.-% CaCl₂, 4 Gew.-% KCl und einer dynamischen Viskosität von 2,19 Pa·s.

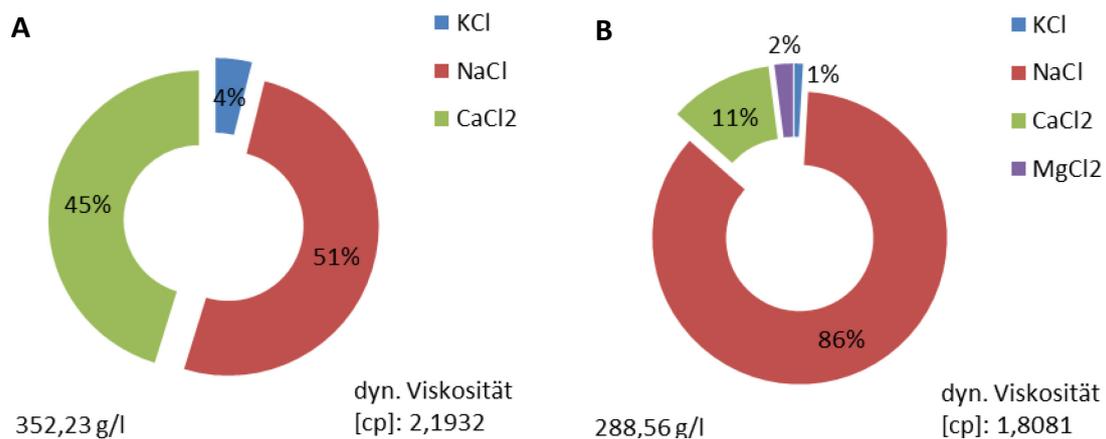


Abb. 34: Zusammensetzung der synthetisch hergestellten Formationsfluide (nach Industrieinformationen) für die Autoklavexperimente mit Rotliegend (A) bzw. Buntsandstein (B) Probenmaterial. Die Dichte beträgt 1,23 g/ml bei den Rotliegend- und 1,20 g/ml bei den Buntsandsteinfluiden.

Die Elementzusammensetzung nach ICP-MS/OES Analysen ist in Abb. 35 dargestellt und gibt die exakte Zusammensetzung der Elemente im Formationsfluid als Ausgangs-/Vergleichswert wieder. Es zeigt sich, dass Natrium, Calcium, Kalium, Magnesium, Schwefel, Strontium und Barium in den hochsalinaren Formationsfluiden als Hauptelemente in mg/l Konzentrationen vorkommen. In den Altmarkfluiden ist Silber (Ag) und Molybdän (Mo) in den Ausgangsfluiden detektiert. Der gemessene pH-Wert für das Formationsfluid, direkt nach der Herstellung, der Rotliegendproben liegt bei pH 9,45 (22 °C), der pH-Wert für die Buntsandsteinfluide bei pH 9,23 (22 °C). Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit sind die Fluide, aufgrund der sehr hohen Salinität, auf 1:10 verdünnt worden, um belastbare Analysen zu erhalten. Das Ausgangsfluid der Rotliegendversuche hat eine elektrische Leitfähigkeit von 45.700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, der Wert für das Buntsandsteinfluid liegt bei 45.400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Diese Ausgangswerte dienen zum Nachweis für auftretende Alterationen der Proben, welche zu Konzentrationsveränderungen in den Formationsfluiden führen würden. Auch Fällungsprozesse aufgrund von Gleichgewichtsüberschreitungen, wie sie aus Nahbohrlochbereichen von CO₂-Injektionen in salinen Aquiferen bekannt sind (PRUESS, 2009), können damit nach den Experimenten detektiert werden.

Die ICP-MS/OES Analyse des verwendeten Ringraumwassers, das zur Einstellung des Autoklavendrucks in allen Experimenten benötigt wird, ist in Abb. 36 gezeigt. Das Ringraumwasser entspricht der Leitungswasserzusammensetzung in Clausthal. Der pH-Wert des Ringraumwassers liegt bei pH 7,28. Die elektrische Leitfähigkeit liegt unverdünnt bei 14,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Entsprechende Analysen nach den Versuchen dienen zur Kontrolle stabiler Experimentbedingungen, sodass Mischungsphänomene durch z. B. Kondensation von Formations-/Reservoirfluid am Deckel des Autoklaven während der Versuchszeit ausgeschlossen bzw. detektiert werden können.

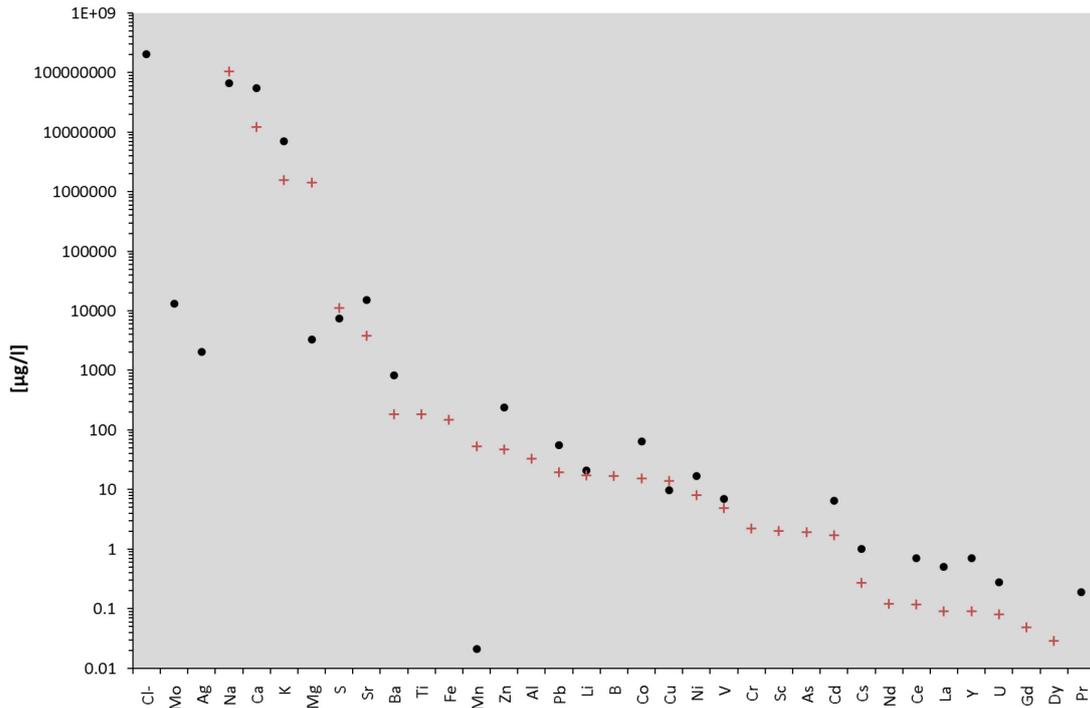


Abb. 35: Die Elementzusammensetzung (ICP-MS/OES Hydrochemieanalysen) der synthetisch, nach den Informationen der Industrie zu den Hauptsalzgehalten (vgl. Abb. 34), hergestellten Formationsfluide der Rotliegend (schwarzer Kreis) und Buntsandstein (rotes Kreuz) Fluide für die Autoklavenbatchexperimente. Die Chlorid- (Cl) Gehalt ist nur für die Altmarkprobe bestimmt. Weitere fehlende Elementgehalte (z. B.: Mo, Ag) liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Fehlerindikatoren (Standardabweichungen) liegen unterhalb der Diagrammauflösung.

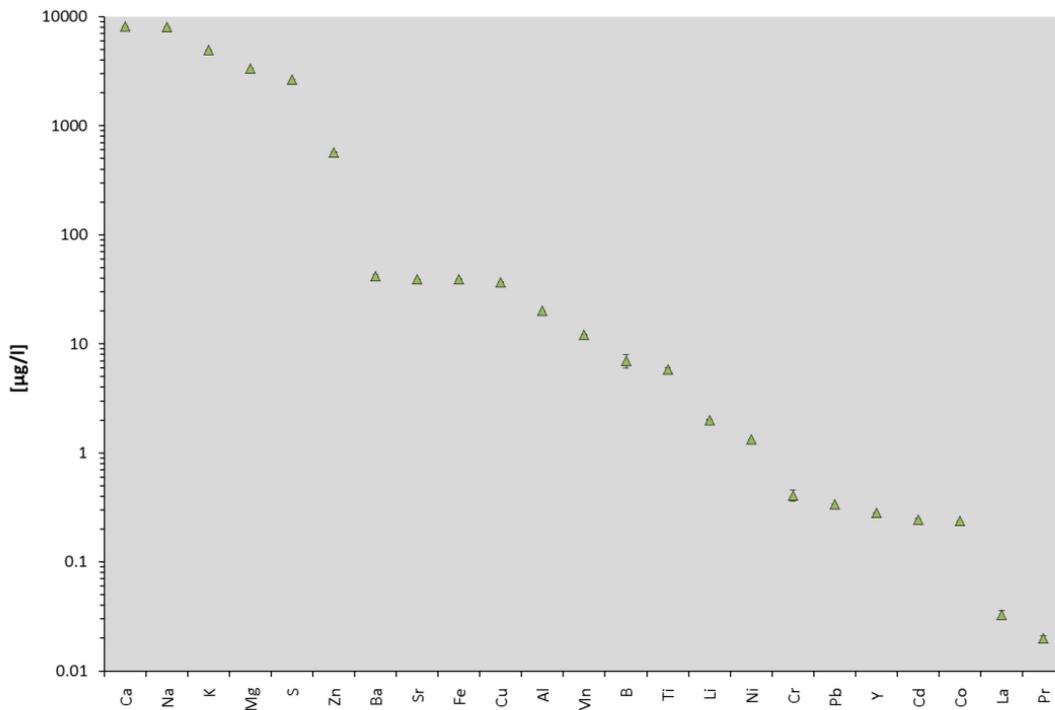


Abb. 36: Die der Konzentration nach geordnete ICP-MS/OES Analyse des Ringraumwassers, verwendet in allen Autoklavenexperimenten, ist in diesem Diagramm abgebildet. Die Standardabweichung der Messungen liegt zum Teil unterhalb der Auflösung des Diagramms.

Die sehr hohen Salzkonzentrationen in den Rotliegend Formationsfluiden in der Altmark und den Buntsandstein Formationsfluiden im Emsland variieren hauptsächlich in den NaCl- und CaCl₂-Konzentrationen. Die Werte für pH und elektrische Leitfähigkeit liegen etwa auf dem gleichen Niveau. Das für die Experimente genutzte Ringraumwasser in Clausthal kann mit einer Leitfähigkeit von 14,4 µS/cm fast als entionisiertes Wasser bezeichnet werden. Der pH-Wert des Ringraumwassers ist leicht basisch mit pH 7,28.

4.1.4 Petrophysik

Die Messungen der Heliumporosität und Stickstoffpermeabilität sind bei den H2STORE Projektpartnern an der TU Clausthal durchgeführt worden. Die Ausgangswerte, der in dieser Arbeit vorgestellten Proben, sind in Abb. 37 gezeigt. Hohe Porosität und hohe Permeabilität sind Indikatoren für sehr gute Reservoireigenschaften (GAUPP & OKKERMAN, 2011). Die Proben des Rotliegend der Bohrung A1 und A2 besitzen mittlere Porositäts- Permeabilitätswerte in dieser Darstellung, dabei haben die Rotliegendproben der Bohrung A1 eine mittlere Porosität von 6,21 % ($\sigma = 5,60$ %) und eine mittlere Permeabilität von 35,54 mD ($\sigma = 93,55$ mD). Die Rotliegendbohrung A2 weist eine mittlere Porosität von 7,81 % ($\sigma = 4,16$ %) und eine mittlere Permeabilität von 32,57 mD ($\sigma = 71,19$ mD) auf. Die Rotliegendproben der Bohrung A3 zeigen mit steigender Permeabilität, höhere Porositätswerte, wie sie typisch für die Altmark sind (z. B. GAUPP & OKKERMAN, 2011; FISCHER ET AL., 2007; GAUPP ET AL., 1993). Der Mittelwert der gemessenen Porosität liegt bei 5,56 % ($\sigma = 2,09$ %) und der der Permeabilitäten bei 1,29 mD ($\sigma = 2,42$ mD). Die Buntsandsteinproben aus dem Emsland weisen die höchsten Porositäts- und Permeabilitätswerte auf. Der Mittelwert der Porosität beträgt für diese Proben 17,39 % ($\sigma = 7,72$ %), der Mittelwert für die Permeabilität liegt bei 830,47 mD ($\sigma = 1217,96$ mD).

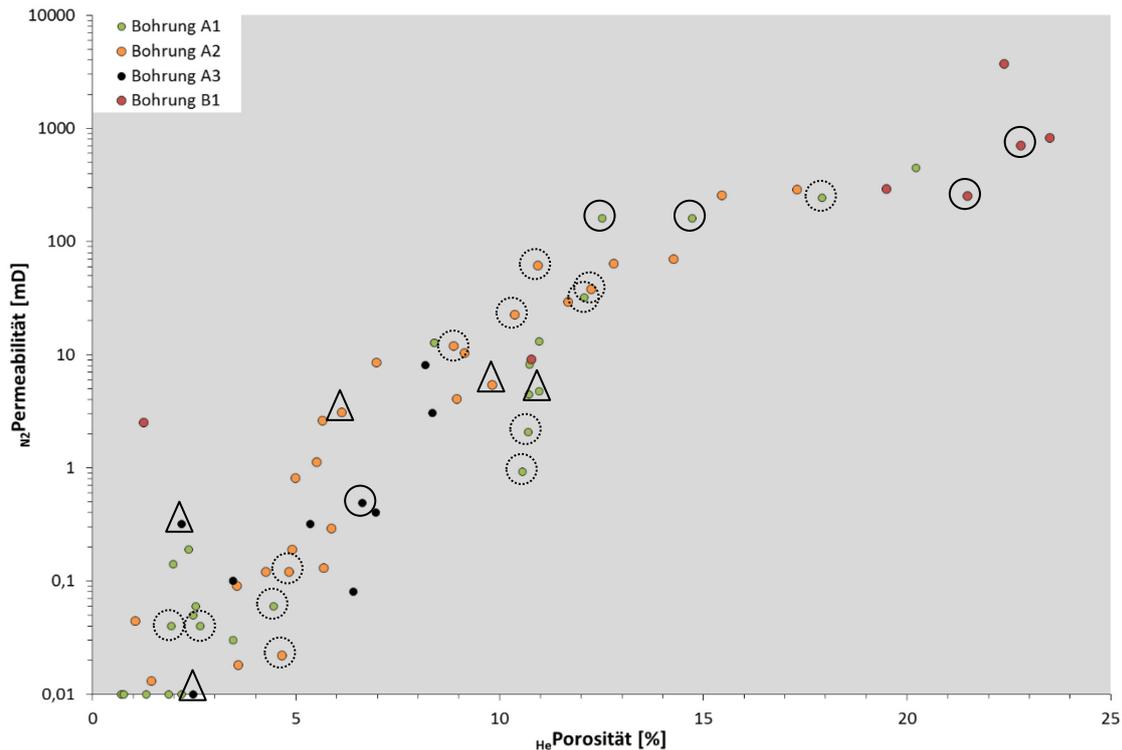


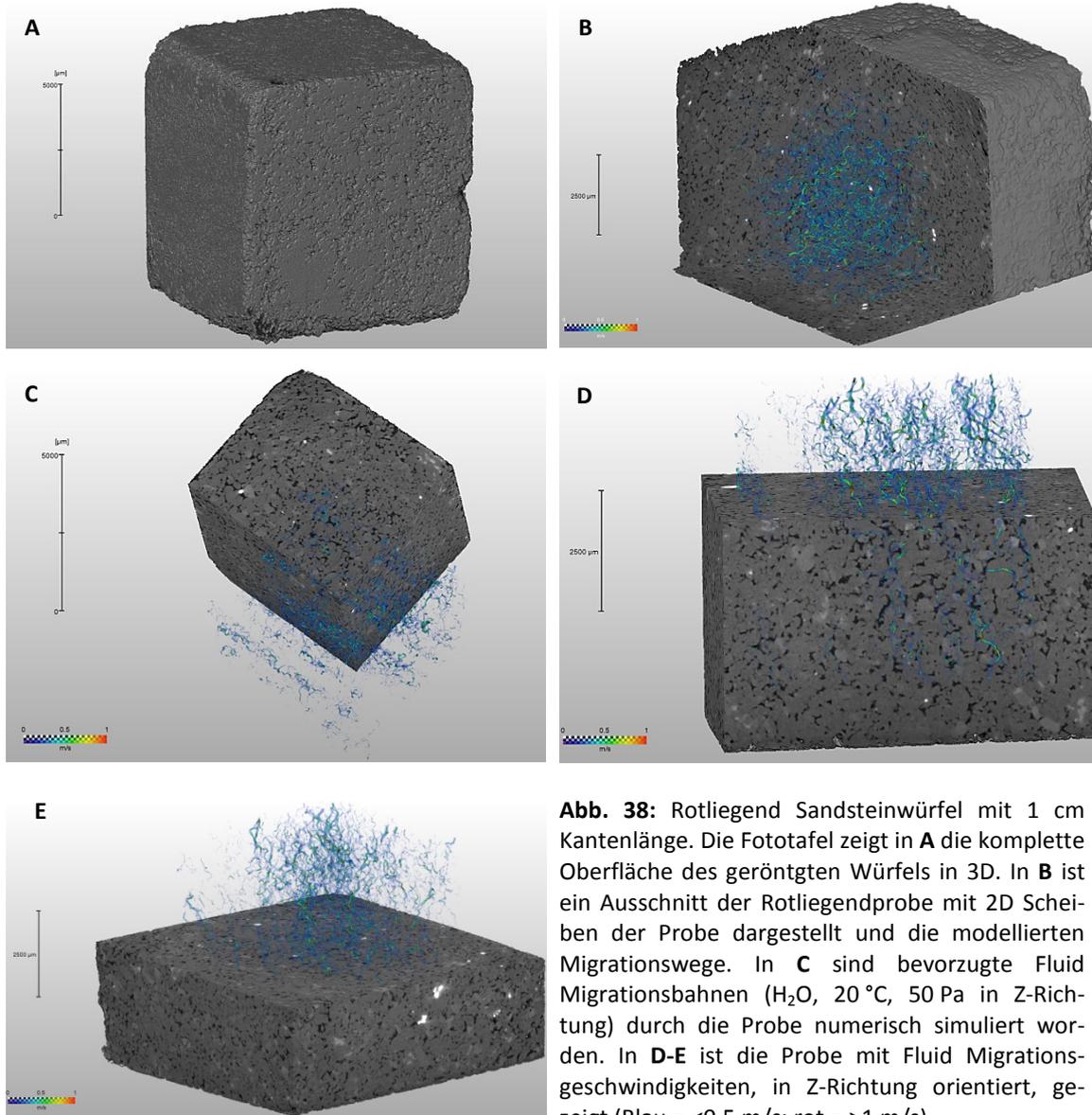
Abb. 37: Ergebnisse der He -Porositäts- und N_2 -Permeabilitätsmessungen an 75 Sandsteinplugs für zehn Proben der Bohrung A3, 31 Proben der Bohrung A1, 27 Proben der Bohrung A2 aus der Altmark und sieben Buntsandsteinproben des Emslands. Mit offenen Kreisen hervorgehobene Daten sind Proben, von denen, außer Plugs noch weiteres Probenmaterial für die CO_2 -Experimente verwendet wurden. Die markierten Proben mit geschlossenen Kreisen repräsentieren Probensets, bei denen auch weiteres Material der Probe, neben den Plugs, für H_2 -Experimente verwendet worden sind. Dreiecke markieren die Proben, die sowohl für CO_2 - als auch für H_2 -Versuche genutzt wurden.

Die Auswahl der Proben, die neben den Plugs, für weitere Versuche in den Autoklaven verwendet worden sind, sind über die gesamte Spannweite der Porositäts- und Permeabilitätswerte ausgewählt worden (vgl. Abb. 37) und umfassen Material aus allen Probenlokalationen und von verschiedenen Faziestypen.

4.1.5 Hochauflösende Röntgen Computer Tomographie (μ -CT)

Die mittels μ -CT generierten Daten dienen dem zerstörungsfreien in situ Vergleich von exakt denselben Proben vor und nach den Batchexperimenten unter Reservoirbedingungen. Vor den Experimenten sind die Oberflächenstrukturen visualisiert worden (vgl. Abb. 38 A). Zusätzlich werden die einzelnen 2D Schnitte zur Porenraumsegmentierung und Erstellung eines 3D Porenraummodells genutzt. Über dieses Porenmodell sind mithilfe der verschiedenen GeoDict Module Porosität, Permeabilität, Diffusivität, Tortuosität, innere Oberflächen (vgl. Abb. 39) und Strömungsfelder (vgl. Abb. 38 B-D) berechnet worden. Diese Ergebnisse dienen der Identifizierung von in situ Veränderungen in den Proben durch die Experimente.

4 Ergebnisse und Diskussion



Mithilfe der berechneten Strömungsfeldmodelle sind innerhalb homogen wirkender Sandsteinproben, mit einem scheinbar gleichmäßig verteiltem Porenraum, bevorzugte Fluidmigrationsbahnen im Strömungsfeld (50 Pa Druckunterschied auf 1 cm Kantenlänge in Z-Richtung, Eigenschaften von Wasser bei 20 °C) zu erkennen (vgl. Abb. 38 C). Entlang dieser bevorzugten Migrationsbahnen sind, unter dem Einfluss von hindurch migrierenden Fluiden, die Lösung von angrenzenden Mineralphasen stärker möglich, da die herausgelösten Elemente sehr gut weiter transportiert werden können und ein Sättigungsgefälle bestehen bleibt bzw. entstehen kann. Dies trifft bei statischen Batchexperimenten, wie sie in dieser Arbeit von der TU Clausthal durchgeführt wurden, nur in geringem Maße zu, da nur Konzentrationsgefälle ausgeglichen werden. Dies kann aber bei Injektionen/Verpressung in den Untergrund eine Rolle spielen.

Die berechneten petrophysikalischen Eigenschaften auf Grundlage des 3D Porenmodells weisen für die bei der in der makroskopischen und teilweise auch lichtmikroskopischen Ansprache homogen wirkenden Proben, hohe Variationen auf. So lassen die z. T. hohen Tortuositäten auf sehr gewundene Porennetzwerke schließen (vgl. Abb. 39). Dabei können die Tortuositäten stark richtungsabhängig unterschiedlich sein (vgl. Abb. 40), also bevorzugte Fluidmigrationsbahnen in eine Richtung bieten. Bei den berechneten petrophysikalischen Werten der Porosität und Permeabilität (vgl. Abb. 39) zeigt sich, dass die Buntsandstein und Rotliegendproben sich in den Permeabilitäten über mehrere Größenordnungen unterscheiden. Die Porositäten und ermittelten spezifischen Oberflächen der Proben fallen in gleiche Größenordnungen. Die Ergebnisse von Tortuosität und Diffusivität (vgl. Abb. 39) zeigen, dass diese Ergebnisse gegenläufig sind. Je gewundener der Porenraum der Proben ist, desto schlechter sind die Diffusivitätswerte der Probe und desto schlechter kann ein Fluid das Gestein durchströmen.

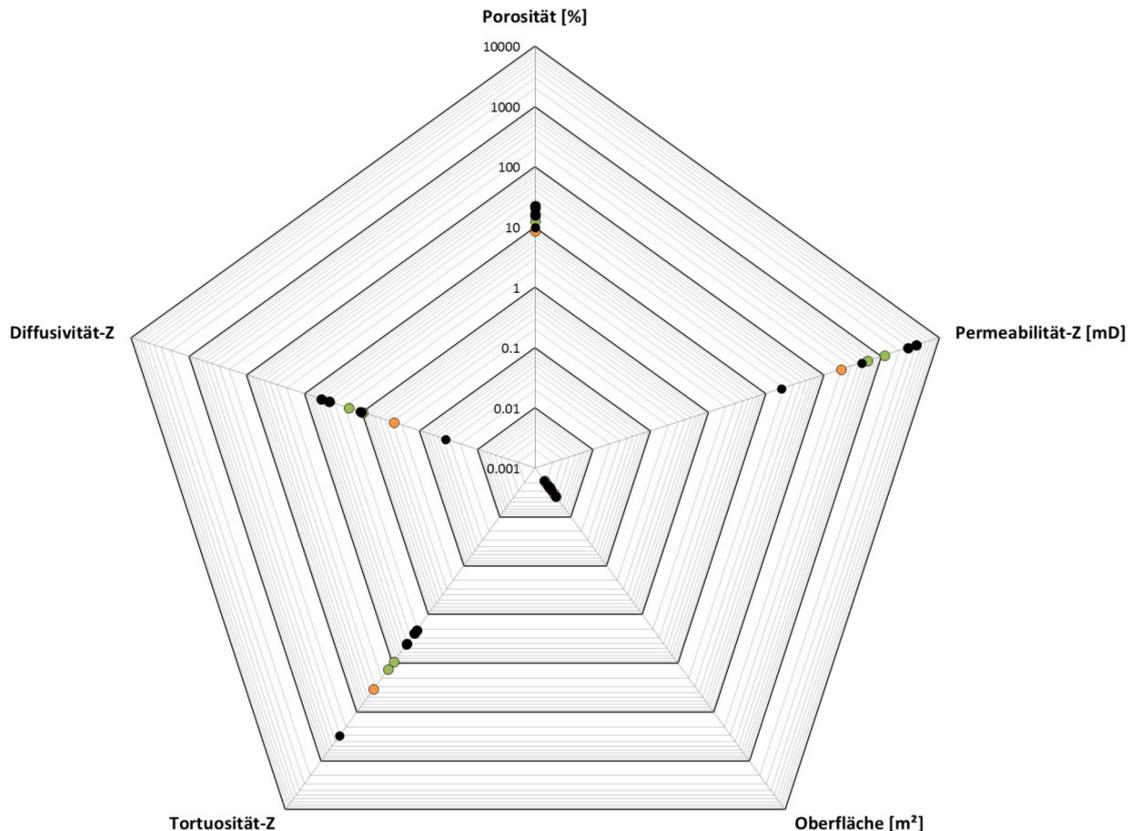


Abb. 39: In diesem Netzdiagramm sind, auf der Grundlage der 3D μ -CT Daten, die berechneten Werte, für Porosität, Permeabilität, innere Oberfläche der Poren, Tortuosität des Porennetzwerks und Diffusivität mittels den entsprechenden GeoDict Modulen dargestellt (Permeabilität, Tortuosität und Diffusivität sind die Werte für die Z-Richtung, dem Druckgefälle (50 Pa). In Grün sind die Ergebnisse der zwei Proben der Bohrung A1, in Orange die der Probe der Bohrung A2 aus der Altmark und in Schwarz die der sechs Proben aus dem Buntsandstein dargestellt.

Die Rotliegendprobe in Abb. 38 zeigt ebenfalls in den berechneten Tortuositätswerten den Trend, dass in dieser Probe ein weniger gewundenes Porensystem in Z- und Y-Richtung vorhanden ist, wohingegen die X-Richtung durch einen hohen Grad an Gewundenheit auffällt (vgl. Abb. 40). Das Ergebnis des 3D Porenmodell bestätigt demnach die berechneten Fluidflussfelder und die bevorzugten Fluidflussrichtungen, welche ebenfalls durch die bessere Diffusivität (vgl. Abb. 40) in den entsprechenden Richtungen einhergeht.

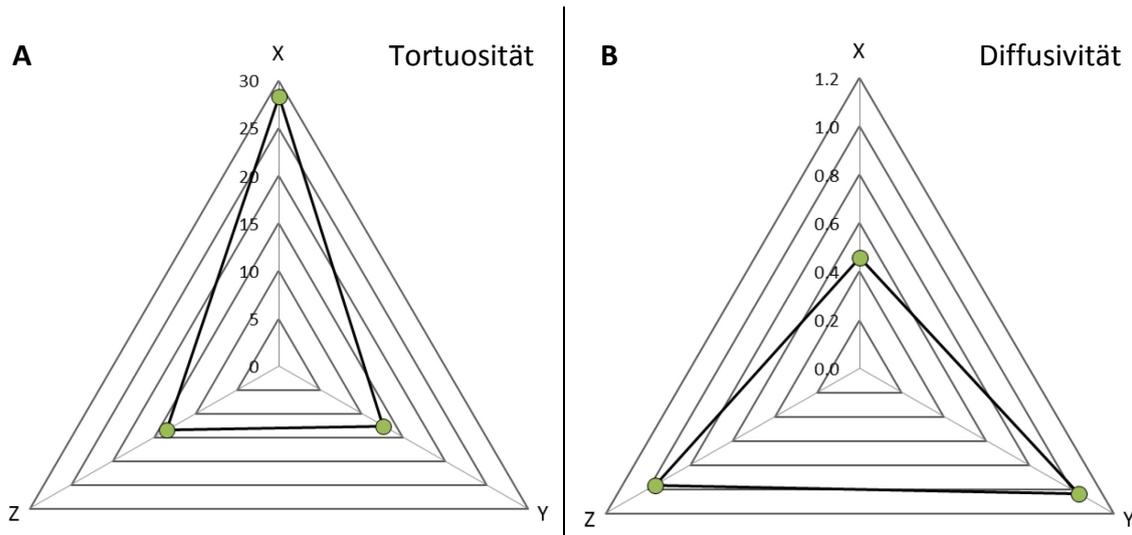


Abb. 40: Gezeigt ist hier die ermittelte Tortuosität (A) in X-, Y- und Z-Richtung einer Rotliegendprobe aus der Bohrung A1 (vgl. Abb. 38). Als modellierte bevorzugte Fluidmigrationsrichtung ist hier die Y- und Z-Richtung anzunehmen. Dies wird ebenfalls durch die ermittelten Diffusivitätskoeffizienten (B) bestätigt, die in Y- und Z-Richtung in dieser Probe, die besten Eigenschaftswerte zeigen.

Damit kann für diese Probe eine bevorzugte Migration und damit verbunden eine bevorzugte (Teil-)Lösung von den an das Porennetzwerk angrenzenden Mineralphasen in Z- und Y-Richtung angenommen werden. Außerdem spiegeln diese Ergebnisse die visuell auffälligsten Migrationsbahnen der Probe wieder (vgl. Abb. 38 C).

4.1.6 Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Mit Hilfe des FE-REM sind vor den Versuchen verschiedene Mineralphasen auf verschiedenen Stellen der Dünnschliffe mittels EDX und SE Aufnahmen dokumentiert worden (vgl. Abb. 41 A). Hierzu wurden auf diesen künstlich hergestellten, polierten Oberflächen vor den Experimenten Feldspäte, Lithoklasten, Quarze, Karbonat-, Anhydrit- (vgl. Abb. 41) und Barytzemente mit einem Stift markiert. Mit Hilfe dieser Dokumentation am FE-REM wurden die identischen Stellen mittels AFM ebenfalls dokumentiert, um zum einen 2D und 3D Oberflächenraster dieser Bereiche zu erhalten, die als Referenz für die Vergleiche nach den Experimenten herangezogen werden (vgl. Abb. 41 B und C) und um zum anderen Oberflächenveränderungen als Lösungs- oder Präzipitationsphänomene identifizieren zu können. Auch physikalische

Eigenschaften wie die Adhäsion sind mittels AFM an ausgewählten Stellen der Dünnschliffe ermittelt worden (vgl. Abb. 41 E und F). So waren zum Beispiel in den Ooiden Bereiche mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften auszumachen. Diese rundlich wirkenden Erscheinungen mit geringerer Adhäsion als in dem umgebenden Ooid sind in der Durchlichtmikroskopie, mittels REM oder auch der topografischen AFM Analyse nicht nachweisbar (vgl. Abb. 41 E). Diese Bereiche weisen möglicherweise höhere Elementkonzentrationen als die Umgebung auf, sodass solche Variationen auftreten. Damit sind nach den Experimenten Aussagen möglich, ob verschiedene Elementzusammensetzungen in den Proben eventuell einen Einfluss auf die Lösungsseigenschaften der Minerale haben.

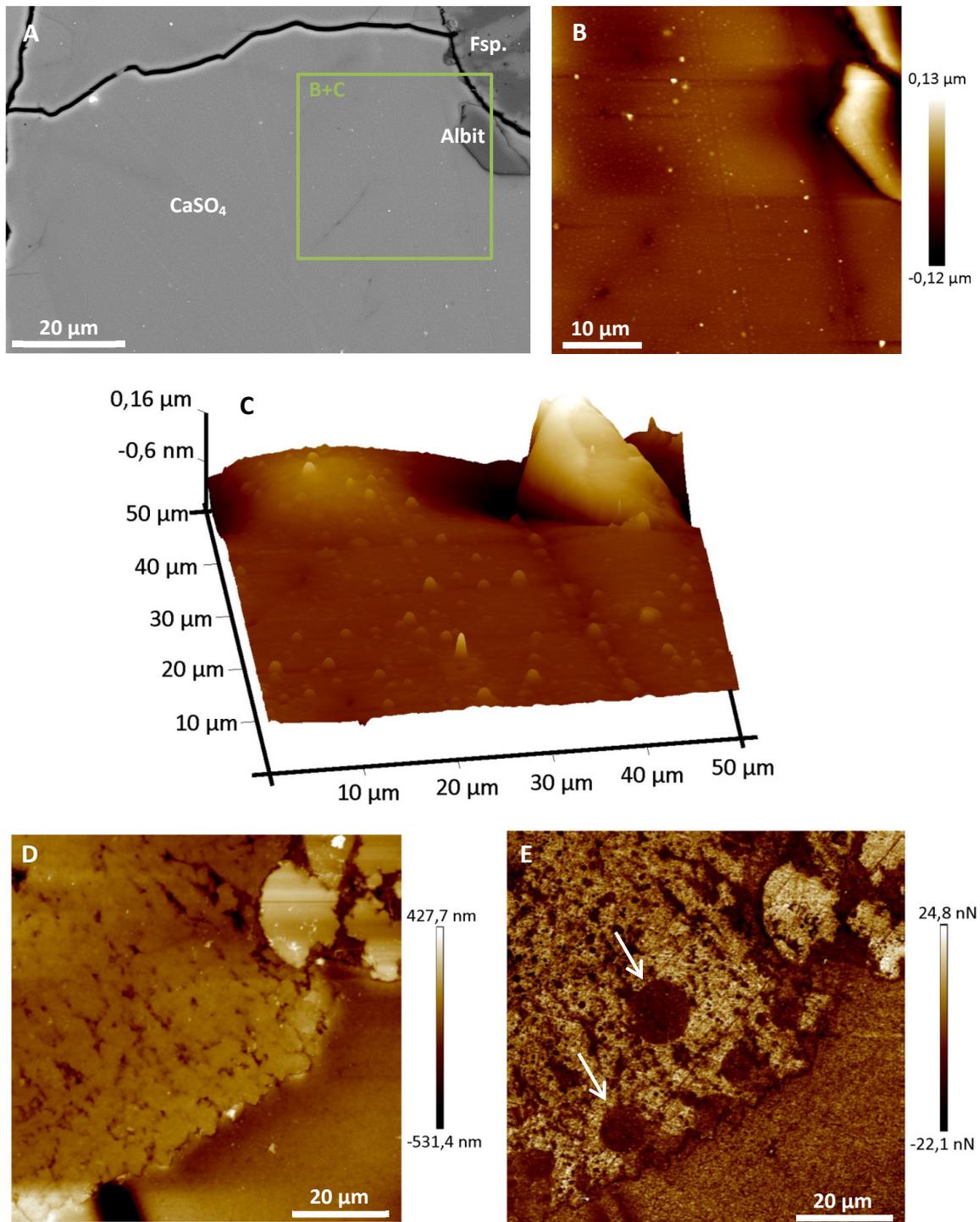


Abb. 41: In dem FE-REM Foto in **A** ist eine Sekundärelektronenaufnahme eines porenfüllenden Anhydritzements gezeigt. Die grüne Markierung zeigt den Ausschnitt der Aufnahmen **B** und **C**. Dies sind Topographiaufnahmen mit dem AFM, wobei die unterschiedlichen Farben das individuelle Probenrelief wieder geben, dabei weisen niedrigere Oberflächen dunkle Farben und höhere helle Farben auf. Die Aufnahme **C** zeigt das 3D Blockbild von **B** in 15x Überhöhung. Aufnahme **D** und **E** zeigen einen AFM Ausschnitt eines Ooides, bei dem in **D** die Höhe und in **E** die Adhäsion durch die AFM bestimmt worden ist. Die Pfeile markieren rund wirkende Bereiche mit geringerer Adhäsion in einem Ooid.

4.1.7 Dünnschliffmikroskopie und Bildanalyse

Mithilfe der Dünnschliffmikroskopie sind die verschiedenen Mineralphasen per Point-Counting an 300 Punkten bestimmt worden (vgl. Kapitel 3). Mithilfe von Durchlichtaufnahmen bei 50x Vergrößerung sind mittels Bildanalyse (AxioVision) die Korngrößen (vgl. Abb. 28) und die Poreneigenschaften der Dünnschliffproben (vgl. Abb. 42, Abb. 43, Abb. 44) verifiziert.

Der Zusammenhang zwischen der Porengeometrie und der Permeabilität in Abhängigkeit der mittleren Porengrößen zeigt, dass lokationsunabhängig die größten Poren, mit großem Porenindex (= Porenfläche/max. Feretdurchmesser) die höchsten Permeabilitäten aufweisen (vgl. Abb. 42). Ebenfalls ein Indikator für den Vernetzungsgrad des Porensystems ist die Porenform (Umfang/Fläche) in Abhängigkeit der Porengrößen. Auch hier zeigt sich, dass die größten Poren mit ihren großen Flächen die höchsten Permeabilitätswerte zeigen (vgl. Abb. 42).

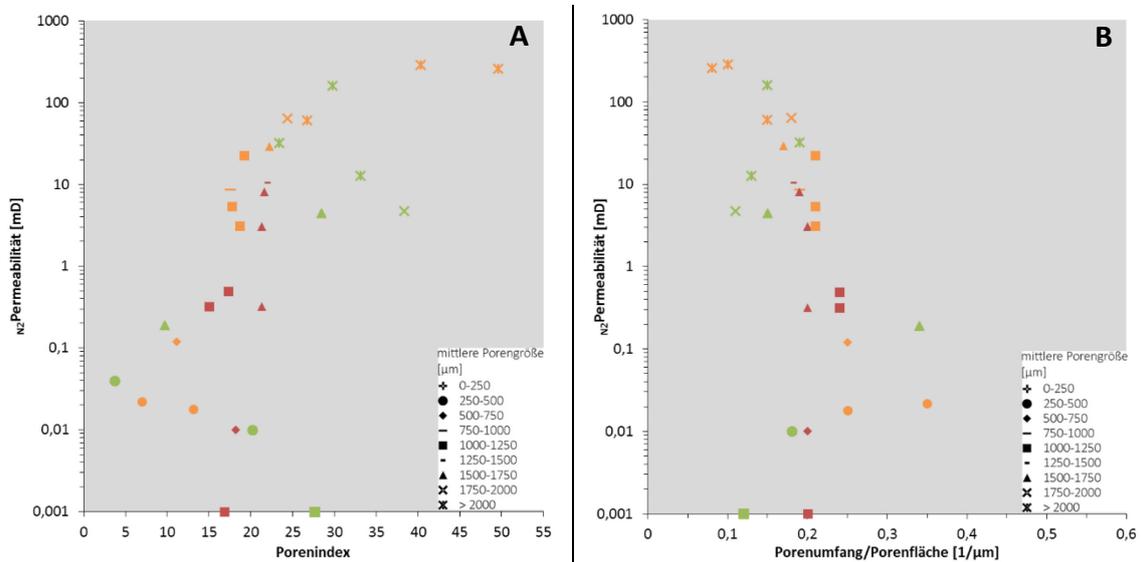


Abb. 42: Porenindex zu Permeabilität (A) und Porenumfang/Porenfläche zu Permeabilität (B) als Indikatoren für den Zusammenhang von Porengeometrie (Porenindex, Porenumfang/Porenfläche, Porengröße [siehe Legende]) und Permeabilität. In Rot sind die Rotliegendproben der Bohrung A3, in Grün die Rotliegendproben der Bohrung A1 und in Orange die Rotliegendproben der Bohrung A2 dargestellt. Abgebildet sind die kompletten Datensets aus 29 Proben analysiert mittels Bildanalyse und petrophysikalischen Messungen.

Die Abstände der Porenmittelpunkte (großer Feret-Durchmesser) in Abhängigkeit der Porengrößen zeigen bei Abständen zwischen 40-95 μm Permeabilitäten von bis zu 200 mD. Die größten Poren mit großen Mittelpunktsabständen zeigen dabei die höchsten Permeabilitätswerte (vgl. Abb. 43). Die Verhältnisse des mittleren kleinen Feret-Durchmessers und der Permeabilität, in Abhängigkeit der Porengröße zeigt, dass je größer die Poren und je weiter die Porenhäule (kleiner Feret-Durchmesser) sind, desto höher die Permeabilität und damit bessere Reservoireigenschaften (vgl. Abb. 43).

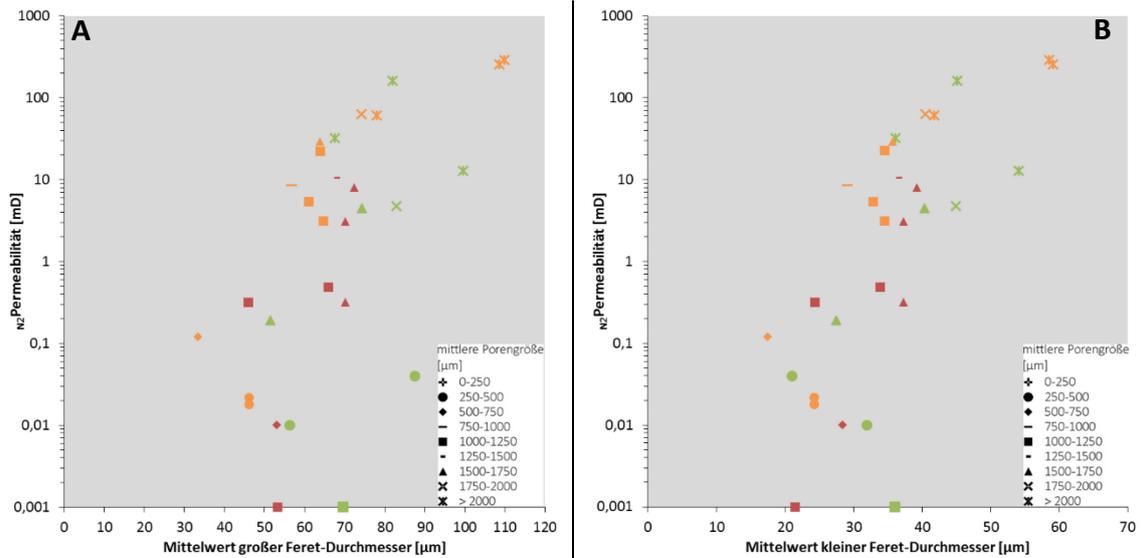


Abb. 43: Zusammenhang zwischen dem großen Feret-Durchmesser und der Permeabilität (A) und dem kleinen Feret-Durchmesser und der Permeabilität (B), als Maß für die Weite der Porenhäule. In Rot sind die Rotliegendproben der Bohrung A3, in Grün sind die Rotliegendproben der Bohrung A1 und in Orange die Rotliegendproben der Bohrung A2 dargestellt. Abgebildet sind die kompletten Datensets aus 29 Proben analysiert mittels Bildanalyse und petrophysikalischen Messungen.

Das Verhältnis der mittleren Porendichte (gemittelte Porenanzahl je Fläche) zur mittleren Porengröße in Abhängigkeit der Permeabilität (vgl. Abb. 44) zeigt, dass relativ kleine Porenflächen (zw. 3.000-1000 μm^2) bei hoher Dichte, Permeabilitäten bis 100 mD aufweisen. Große Porenflächen (2.500-6.000 μm^2) bei hoher Dichte zeigen die höchsten Permeabilitäten (bis max. 1.000 mD). Das ist zu erwarten, da die Porendichte die Wahrscheinlichkeit für ein gut verbundenes Porennetzwerk und damit höhere Permeabilitätswerte erhöht.

Für die Versuche mit Wasserstoff sind, aus Bereichen mit verschiedenen Porendichten und Permeabilitäten, weitere Proben für die Autoklavenbatchexperimente ausgesucht worden. Diese Probenauswahl deckt einen Permeabilitätswertebereich von 1000-0,0001 mD, einen Porendichtenbereich von 1.000-30 $1/\text{mm}^2$ und mittlere Porengrößen zwischen 5.500-500 μm^2 ab (vgl. Abb. 44).

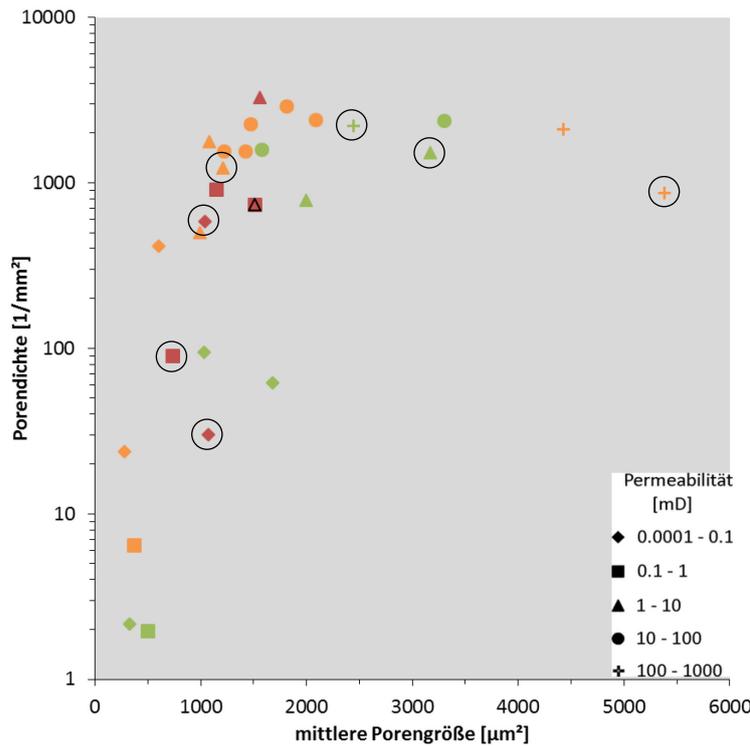


Abb. 44: Das Verhältnis der mittleren Porengröße zur Porendichte und die Korrelation zur N_2 Permeabilität (siehe Legende) von 29 Proben ist hier gezeigt. In Rot sind die Rotliegendproben der Bohrung A3, in Grün sind die Rotliegendproben der Bohrung A1 und in Orange die Proben der Bohrung A2 gezeigt. In Kreisen hervorgehoben sind die weiteren, für die Experimente verwendeten Proben (Dünnschliffe und μ -CT Würfel).

4.1.8 Digitale Mikroskopie (DMS)

Die digitale Mikroskopie gibt eine schnelle, einfache Möglichkeit große Probenmengen zu dokumentieren. Dabei sind die Oberflächenaufnahmen der Dünnschliffe, BET-Probenbruchstücke und μ -CT Würfel ein Hauptanwendungsgebiet für die Mikroskopie (vgl. Abb. 45). So können alle Proben vor den Experimenten in exzellenter Auflösung dokumentiert werden, Punktmessstellen von Interesse bestimmt und 3D Karten der Oberfläche, durch ein automatisches Hindurchfokussieren des Kamerasystems, durch das die Porengrenzflächen auch in der Tiefe unterhalb der Auflösung erkennbar sind, visualisiert werden (vgl. Abb. 45). Dabei ist die Dokumentation einer einheitlichen, polierten Oberfläche durch die Dünnschliffherstellung der Proben möglich, um Veränderungen an verschiedenen Mineralen nach den Experimenten sichtbar zu machen. Mithilfe der automatischen Bildauswertung kann an einem Dünnschliff innerhalb von Minuten der Porenraum und die Porenverteilung bestimmt werden. Damit kann für die Probe A1-23, der Bohrung A1, eine Porosität von 7,94 % bestimmt werden. Zum Vergleich ergibt die Porosität des identischen Dünnschliffs beim "Point Counten" 6,00 % Porosität und mithilfe der Bildauswertung eine Porosität von 3,96 %. Die He Porositätsmessung ergibt einen Wert von 10,97 % Porosität. Damit liegt die 2D Porositätsbestimmung mittels DMS nahe an den mittleren "Point Counten" erfassten Werten und der petrophysikalischen Messung.

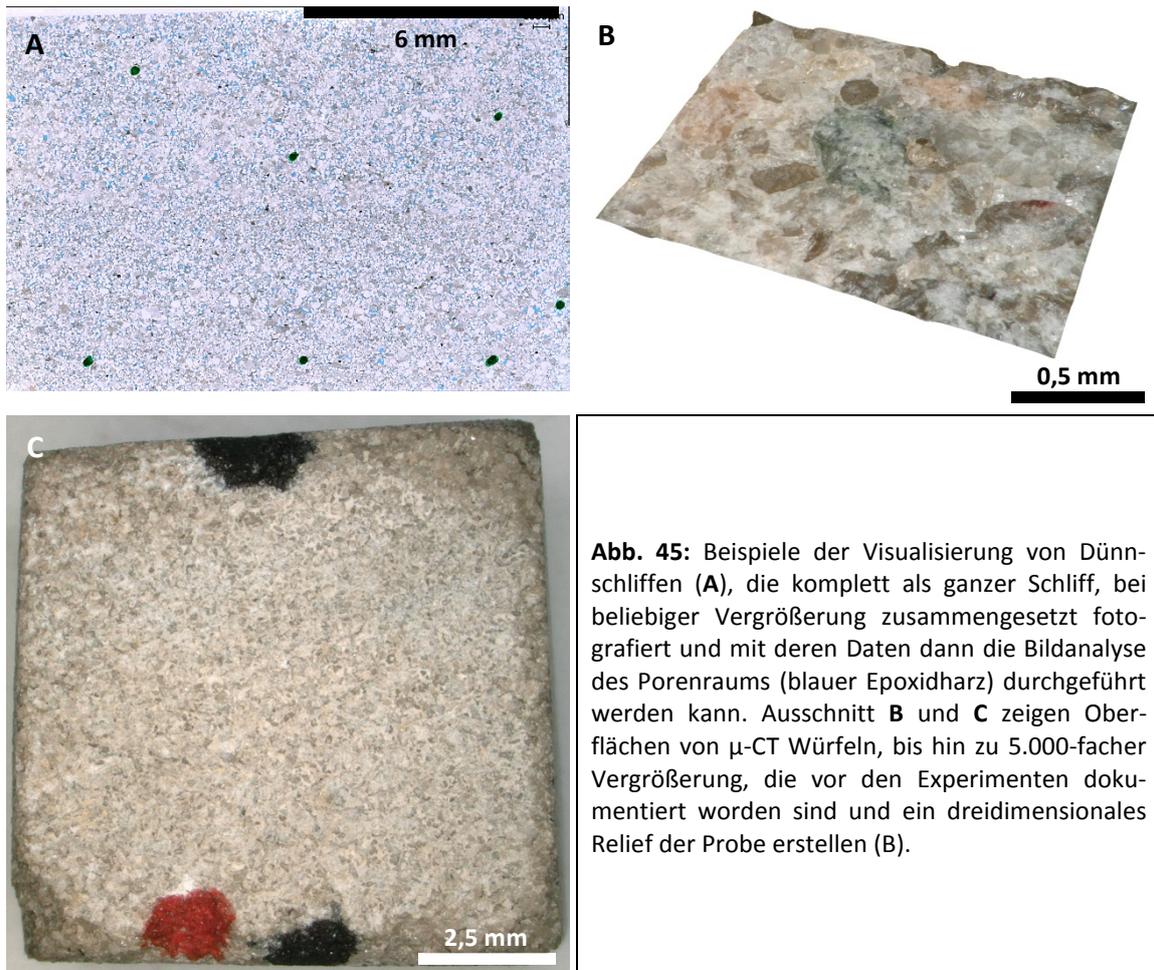


Abb. 45: Beispiele der Visualisierung von Dünnschliffen (A), die komplett als ganzer Schliff, bei beliebiger Vergrößerung zusammengesetzt fotografiert und mit deren Daten dann die Bildanalyse des Porenraums (blauer Epoxidharz) durchgeführt werden kann. Ausschnitt B und C zeigen Oberflächen von μ -CT Würfeln, bis hin zu 5.000-facher Vergrößerung, die vor den Experimenten dokumentiert worden sind und ein dreidimensionales Relief der Probe erstellen (B).

4.1.9 Elektronenstrahl Mikrosonde (EMS)

Die Mikrosonden WDX Punktanalysen sind an den porenangrenzenden Mineralphasen und porenfüllenden Mineralphasen vor und zum Teil nach den Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff Batchexperimenten durchgeführt worden. Die Tonminerale Illit und Chlorit, als Vertreter der porenrandständigen, porenüberbrückenden und komplett porenfüllenden Mineralphasen in den Rotliegendproben, sind in den drei Bohrungen des Rotliegend untersucht worden. Bei der Auswertung der WDX Analysen (vgl. Abb. 46) zeigt sich, dass die Tonminerale verschiedene Morphotypen ausbilden. Es konnten sehr eisenhaltige Chlorite, Mg-reiche Chlorite und K-reiche Illite, die mineralchemisch annähernd Muskovitzzusammensetzungen besitzen, nachgewiesen werden (vgl. Abb. 46). Bei den Mg-reichen Chloriten ist auffällig, dass sie in den analysierten Zusammensetzungen in den Rotliegendproben der Bohrung A1 und Bohrung A2, als auch in den Proben der Bohrung A3 gleichermaßen vorkommen. Die eisenreichen Chlorite kommen nur in den Proben der Bohrung A3 vor. Die Illit Zusammensetzungen unterscheiden sich nicht derart deutlich (vgl. Abb. 46). Auffällig ist, dass eisenreiche Chlorite, die z. T. komplett porenfüllenden Phasen in den Rotliegendproben der

Bohrung A3 ausmachen, wohingegen der Mg-reiche Chlorit eher porenrandständig und in allen Rotliegendbohrungen auftritt (vgl. Abb. 46).

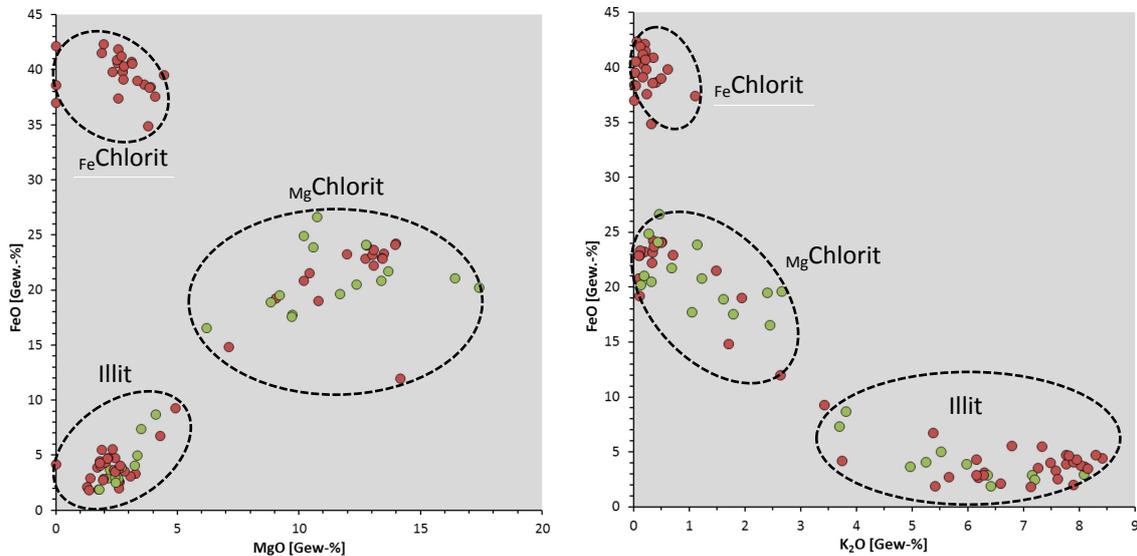


Abb. 46: Mikrosonden Analysen an Rotliegenddünnschliffen der Bohrung A3 (Rot) und der Bohrung A1 (Grün). Insgesamt wurden 95 Messungen mit Analysesummen > 80 % von Chloriten und Illiten berücksichtigt. Links sind die MgO zu FeO_{tot} Verhältnisse, zur Unterscheidung der Chlorite und rechts die K₂O zu FeO_{tot} Verhältnisse, zur Hervorhebung des Tonminerals Illite abgebildet.

Die blockigen Karbonate, die porenfüllend oder poikilitisch in den Rotliegend- und Buntsandsteinproben vorkommen, weisen verschiedene Zusammensetzungen auf (vgl. Abb. 48). Die karbonatischen Zemente in den Buntsandsteinproben sind vorrangig Calcite und besitzen in einigen Proben zonar ausgebildete Bereiche mit höheren Mg-Konzentrationen (MW: 1,40 Gew.-%, max: 17,37 Gew.-%). Eisen (MW: 0,07 Gew.-%, max: 0,53 Gew.-%) oder Mangan (MW: 0,13 Gew.-%, max: 1,05 Gew.-%) kommen nur in geringen Konzentrationen vor. Die Rotliegendproben der Bohrung A1 und Bohrung A2 zeigen Fe- und Mn-Konzentrationen in den Punktanalysen der Karbonate, die bis zu 22 Gew.-% im Ternärdiagramm einnehmen können (vgl. Abb. 48). Magnesium konnte in den Karbonaten lediglich in den Rotliegendproben der Bohrung A2 nachgewiesen werden (MW: 3,11 Gew.-%, max: 14,25 Gew.-%). Die Proben aus der Bohrung A3 zeigen an poikilitischen Karbonatzementen, in der Karbonatzusammensetzung Variationen in den Ca-, Mn- und Fe-Konzentrationen, die sich im zonaren Aufbau einiger blockiger Zemente widerspiegeln (vgl. Abb. 47, Abb. 48), dabei sind Mn und Fe häufiger in den äußeren Bereichen angereichert.

4 Ergebnisse und Diskussion

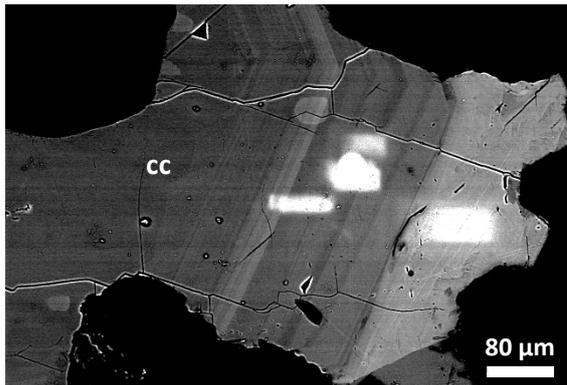


Abb. 47: Variationen der Mn- und Fe-Konzentrationen in einem Calcitzement (cc), deutlich am zonaren Aufbau, gezeigt in einer SE Aufnahme an der Mikrosonde. Die hellen Bereiche sind elektrische Aufladungen des Karbonatzements, bedingt durch eine fehlerhafte Kohlenstoffbedampfung, sodass der Elektronenstrahl nicht vollständig von der Probe abgeleitet werden konnte.

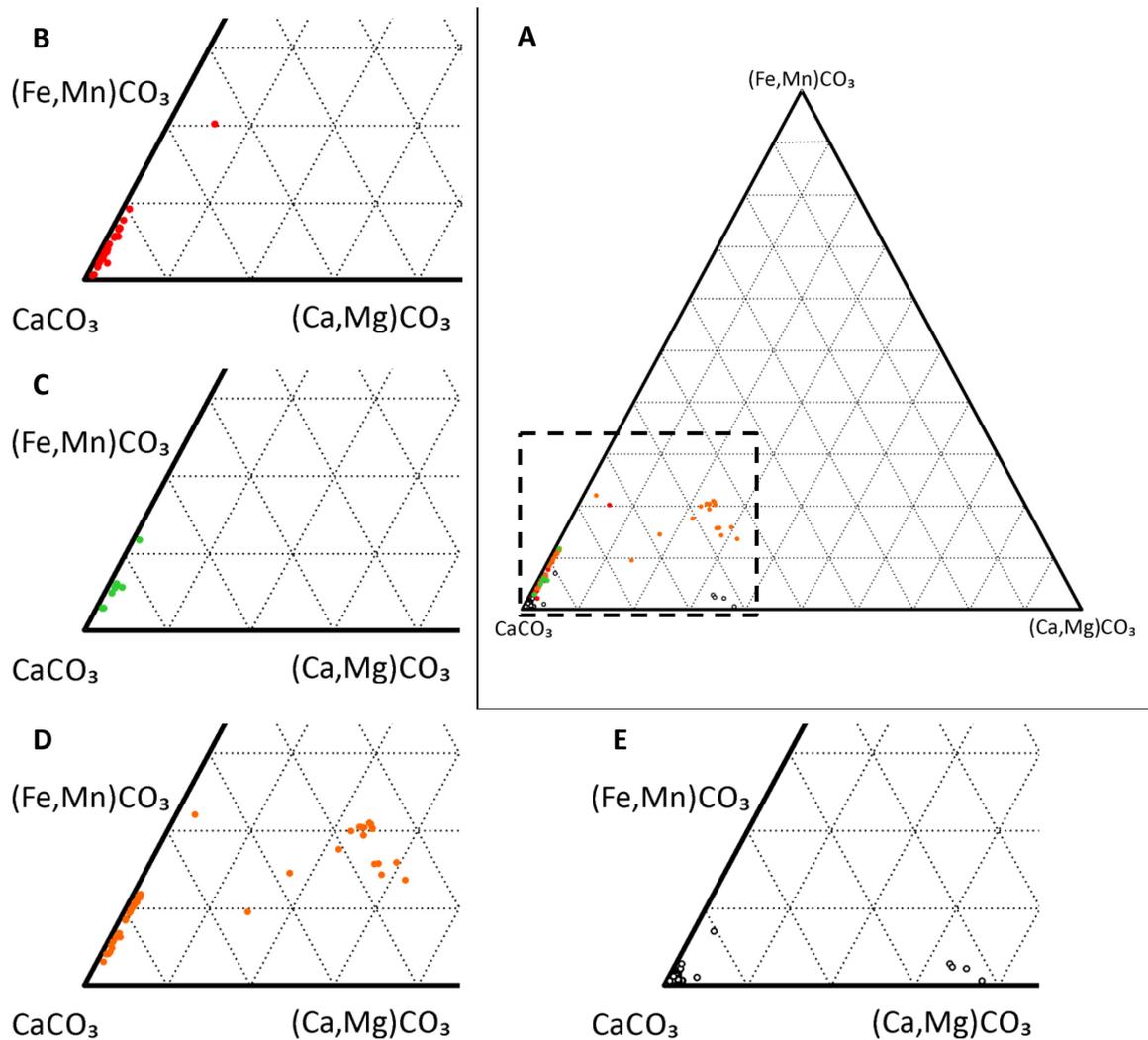


Abb. 48: Ternäre Diagramme mit 217 WDX Mikrosonden-Analysen (Summe > 99 %) an karbonatischen, porenfüllenden Zementen in Dünnschliffen (A). In Rot (B) sind die Messungen der Rotliegendproben aus Bohrung A3, in Grün (C) die Messdaten der Bohrung A1 und in Orange (D) die Daten der Bohrung A2 aus der Altmark dargestellt. Die Buntsandsteinproben (E) sind mit schwarzen Kreisen abgebildet.

4.1.10 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die XRD Auswertung von ausgewählten Proben, von denen die Tonfraktion (< 2 μm) für diese Analyseverfahren abgetrennt worden ist, dient der Identifikation von Tonmineralen in den Rotliegend- und Buntsandsteinproben. In den Rotliegendproben sind durch die XRD Untersuchungen, die ebenfalls mittels FE-REM erkannten Tonminerale, Chlorit und Illit nachgewiesen worden. Die Probenträger bestehen aus Korund dessen Reflexe eindeutig im Diffraktogramm hervor treten (vgl. Abb. 49). Die am FE-REM morphologisch auffälligen Fe-reichen Chlorite treten in den Rotliegend XRD-Proben der Bohrung A3 als scharfe Chloritpeaks, mit geringerer Intensität im Diffraktogramm hervor (vgl. Abb. 49 B).

4 Ergebnisse und Diskussion

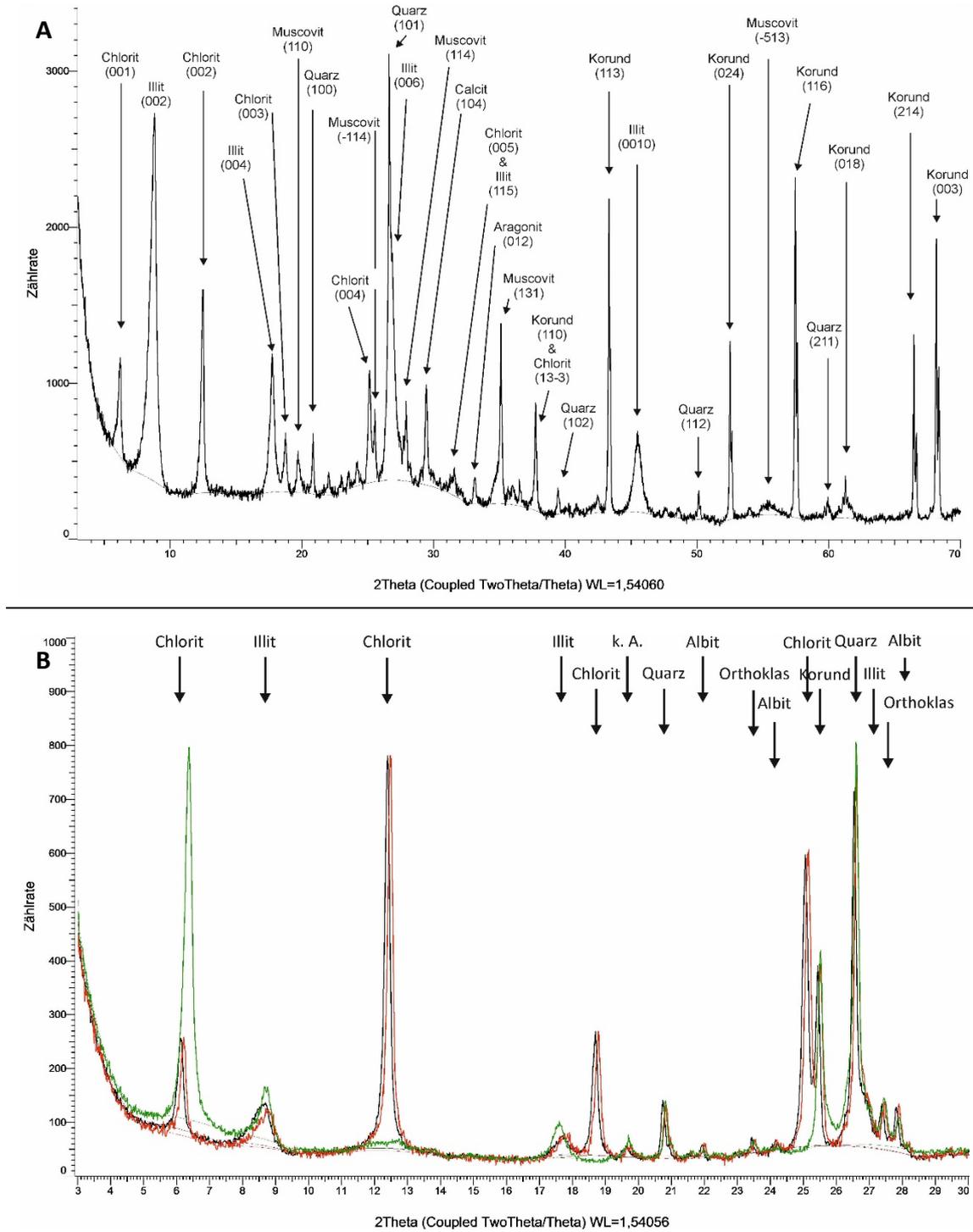


Abb. 49: Röntgendiffraktogramme der angereicherten Tonfraktion (< 2 µm) von zwei Rotliegendeproben. In **A** ist eine Probe aus der Bohrung A1 gezeigt, die über die gesamte Breite von 70 °C geröntgt worden ist. In **B** ist eine Probe aus der Bohrung A3 gezeigt. Hier sind die ersten 30 °C der Messung von der Ausgangsprobe (schwarze Linie), der mit Glykol behandelten Probe (rote Linie) und der getemperten Probe (grüne Linie) gezeigt. Die durch ihre charakteristischen Peaklagen identifizierten Minerale sind in beiden Röntgendiffraktogrammen kenntlich gemacht.

Die Mg-reichen Chlorite aus der Bohrung A1 (vgl. Abb. 49 A) treten hingegen bei der Auswertung der Röntgendiffraktogramme mit wesentlich höheren Intensitäten

(Zählraten), im Vergleich zu den Fe-reichen Chloriten der Bohrung A3, im Diffraktogramm auf. Aus der Literatur ist dies für die Chlorit Tonminerale des Rotliegend bekannt. Unter anderem PUDLO ET AL. (2012) und HILLIER ET AL. (1996) beschreiben ebenfalls die unterschiedlichen Fe- und Mg-Konzentrationen in den Chloriten der Rotliegendformationen im Norddeutschen Becken. In den XRD- und EMS-Chloritanalysen von HILLIER ET AL. (1996) zeigt sich, dass mit zunehmenden Fe-Konzentrationen, also steigenden Fe/Mg-Verhältnissen, die Chloritpeaks in den Röntgendiffraktogrammen an Intensität verlieren.

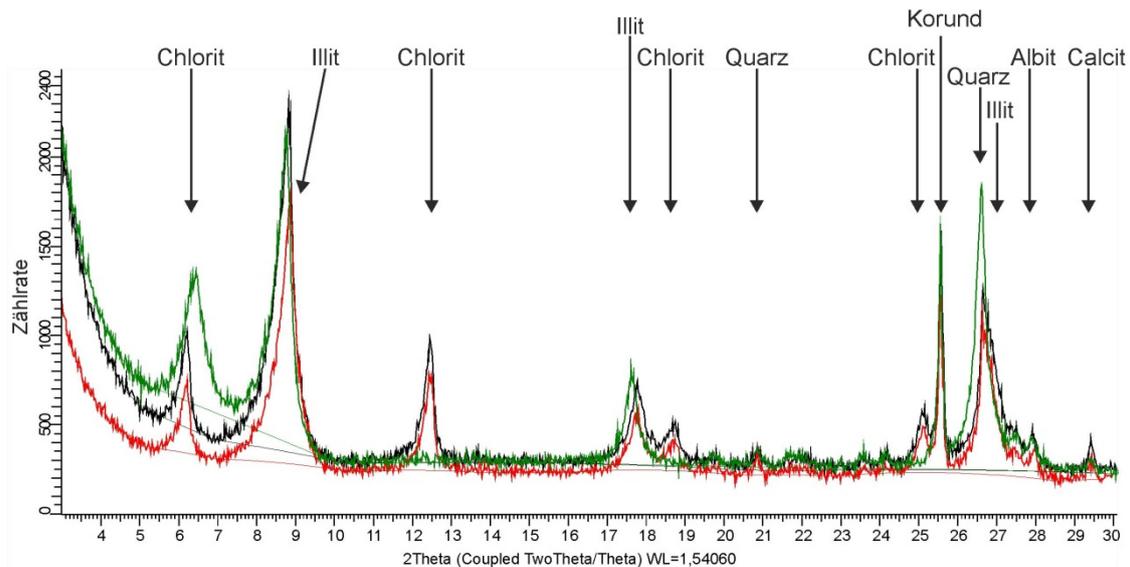


Abb. 50: Röntgendiffraktogramm von der abgetrennten Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ einer repräsentativen Buntsandsteinprobe, bis zu einem Winkel von 30° 2θ . In Schwarz ist das Röntgendiffraktogramm der unbehandelten Probe, in Rot das Diffraktogramm für die mit Glykol vorbehandelte Probe und in Grün das Diffraktogramm der getemperten Probe abgebildet.

In den Buntsandsteinproben sind nach der Röntgenauswertung ebenfalls Chlorit- und Illit-Tonminerale enthalten (vgl. Abb. 50). Diese treten in den Buntsandsteinproben der Emslandbohrung morphologisch nicht so stark ausgeprägt auf, wie in den Proben des Rotliegend. In den Proben des Buntsandsteins bilden diese beiden Tonmineralphasen die Hauptbestandteile der Matrix. Beide treten sowohl in den Buntsandstein- und Rotliegendproben in Überzügen um die enthaltenen Mineralkörner auf.

4.1.11 Spezifische Oberflächen (BET)

Die ermittelten spezifischen Oberflächen nach BRUNAUER, EMMET & TELLER (1938) an 42 Altmarkproben aus den drei verschiedenen Bohrungen des Rotliegend sind in Abb. 51 gezeigt. Für die Rotliegendproben der Bohrung A1 liegt der Mittelwert der bestimmten spezifischen Oberflächen bei $0,891 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\sigma_n = 0,047$) und der Median bei $0,816 \text{ m}^2/\text{g}$. Für die Rotliegendproben der Bohrung A2 ist der Mittelwert der spezifischen Oberfläche mit $1,069 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\sigma_n = 0,228$) bestimmt und der Median mit $0,737 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Mittelwert der spezifischen Oberfläche in den Rotliegendproben der Bohrung A3 in der

Altmark liegt bei $1,434 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\sigma_n = 0,094$) mit einem Median von $1,373 \text{ m}^2/\text{g}$. In den sehr Tonmineral (Chlorit) reichen Rotliegendproben der Bohrung A3, treten diese Schichtsilikate z. T. porenfüllend auf, sodass diese Proben die höchsten spezifischen Oberflächen aufweisen. Zusammenhänge zwischen der Porosität und der ermittelten spezifischen Oberfläche (vgl. Abb. 51, Abb. 52) sind aus den Daten nicht ersichtlich.

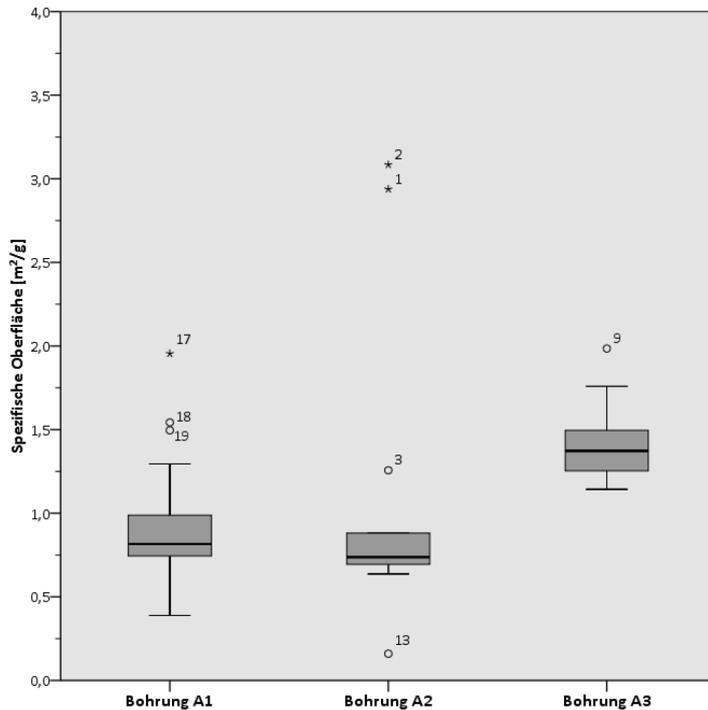


Abb. 51: Box-Whisker Plot mit den Daten von 42 Rotliegendproben an denen nach BRUNAUER, EMMET & TELLER (1938) die spezifischen Oberflächen $[\text{m}^2/\text{g}]$ bestimmt worden sind. Die Proben stammen aus den verschiedenen Rotliegendbohrungen. Der Median ist mit einem schwarzen Balken gekennzeichnet. Die Grenzen der Box markieren das obere und untere Quartil, die Whisker geben das 2,5 % und 97,5 % Quantil an. Die Ausreißer bei den einzelnen Messungen sind mit den entsprechenden Fall-nummern gekennzeichnet.

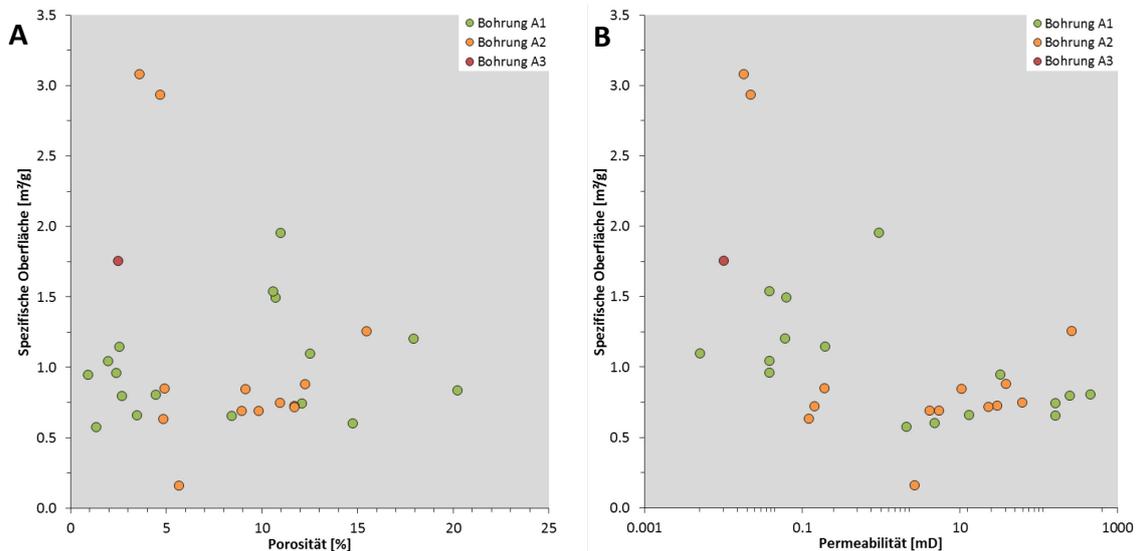


Abb. 52: $_{\text{He}}$ Porositäts- (A) und $_{\text{N}_2}$ Permeabilitäts- (B) spezifische Oberflächenplot mit jeweils 34 Proben, bei denen am gleichen Probenmaterial BET Messungen, $_{\text{He}}$ Porosität und $_{\text{N}_2}$ Permeabilität bestimmt worden sind. In Rot sind die Rotliegendproben der Bohrung A3, in Grün die Proben der Bohrung A1 und in Orange die Proben der Bohrung A2 aus der Altmark gezeigt.

Mittels Anwendung von t-Test und der Korrelationsanalyse nach Pearson auf die gemessenen spezifischen Oberflächen und Permeabilitäten zeigt sich, dass eine negative Korrelation auftritt. Je höher der Wert der spezifischen Oberfläche in den untersuchten Proben, desto geringer sind die Permeabilitäten der Proben (Bohrung A1 der Altmark: $r = -0,0921$; Bohrung A2 der Altmark: $r = -0,0058$). Das ist zu erwarten, da die feinen vorkommenden Tonminerale in den Rotliegendproben die Mineraloberflächen stark vergrößern. Diese feinen Strukturen können porenraumüberbrückend auftreten und abhängig von deren Größe und Anzahl die Durchlässigkeit des Porennetzwerks deutlich einschränken. Damit sind niedrigere Gesteinspermeabilitäten in den Proben die Folge. Der t-Test der gemessenen spezifischen Oberflächen und den Porositätsergebnissen korreliert positiv. Je mehr Porosität in einer Probe vorhanden ist, desto höher ist die spezifische Oberfläche ($r = 0,2315$). Sind in den Proben viele Poren vorhanden, können in den Porenräumen mehr Tonminerale porenrandständig auftreten und somit die spezifischen Oberflächen der Proben vergrößern.

4.1.12 Quecksilber Porosimetrie (Hg-Porosimetrie)

Die Bestimmung der Porensymmetrie mittels Quecksilber erfolgte an der BAM in Berlin. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Intrusionsdruck das Quecksilber bis in Poren von kleiner 10 nm migrierte (vgl. Abb. 53). Trends zwischen Porendurchmesser, Porenfläche und Porosität sind in den Daten (vgl. Abb. 53) nicht erkennbar. Die gezeigten Ergebnisse dienen lediglich dem Vergleich zwischen den Proben vor den CO₂- und H₂-Experimenten mit den Proben nach den Experimenten. Damit kann ein Methodenvergleich für diese Datensätze, mit den Werten aus den μ -CT Versuchen durchgeführt werden.

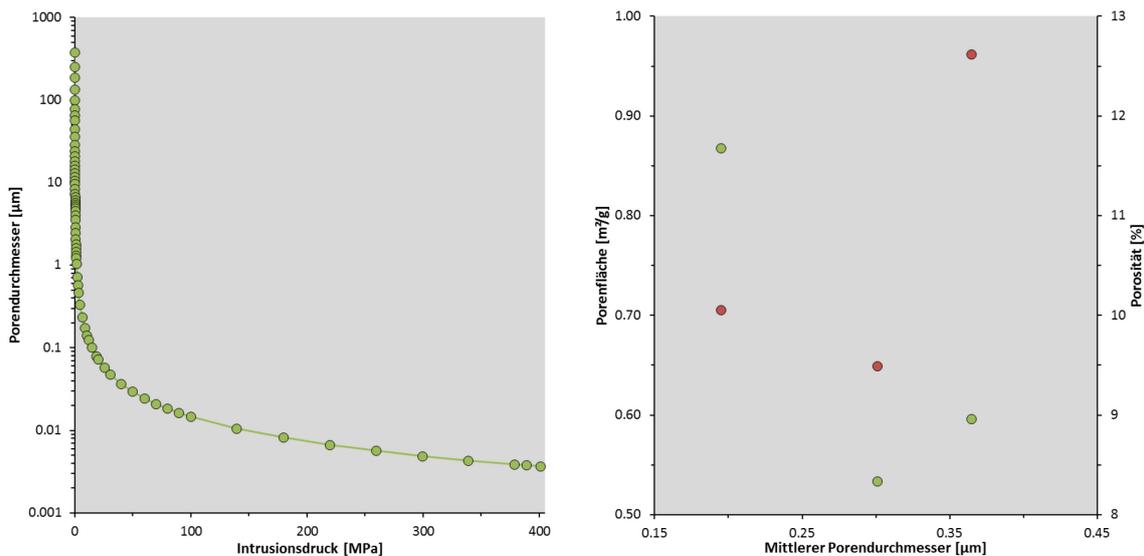


Abb. 53: Der Hg-Intrusionsdruck vs. der ermittelten Porendurchmesser (links), sowie der ermittelten und mittleren Porendurchmesser im Verhältnis zur Porenfläche (grüner Punkt) und Porosität (roter Punkt) von drei Proben vor den geplanten Batchexperimenten (rechts) sind gezeigt.

4.2 Ergebnisse nach CO₂-Experimenten

Die CO₂-Batchexperimente sind unter den probenspezifischen Reservoirbedingungen an der TU Clausthal durchgeführt worden. Solche Experimente wurden an Plugs, an Bruchstücken (von BET-Proben), μ -CT Würfeln und Dünnschliffen durchgeführt. Dafür wurden jeweils die synthetisch hergestellten Formationsfluide der Buntsandstein Probenlokation bzw. die der Rotliegendstandorte verwendet. Mithilfe der Autoklaven sind Druck- und Temperaturbedingungen der jeweiligen Reservoirs eingestellt und die Proben statisch in den Autoklaven über eine Zeit von vier bis sieben Wochen belassen worden. Während dieser Zeit war ein periodisches Beprobieren des Formationsfluids im Autoklaven möglich.

Sämtliche Analysemethoden mit denen das Probenmaterial vor den Experimenten charakterisiert wurde, sind auch nach den Versuchen angewendet worden, um mögliche experimentinduzierte Veränderungen zu evaluieren. Die Ergebnisse der hydrochemischen Analysen, die Änderungen in der Geochemie, den petrophysikalischen Eigenschaften, der Oberflächenstrukturen und deren Auswirkungen z. B. auf den Fluidfluss, modelliert aus den μ -CT Daten werden nachfolgend beschrieben.

4.2.1 Geo- und Formationsfluidchemie nach CO₂-Versuchen

Die mittels Totalaufschluss geochemisch analysierten 18 Proben nach den CO₂-Experimenten zeigen im Vergleich zu den 18 Analysen vor den Experimenten deutliche Unterschiede (vgl. Abb. 54). Die Mn- und Ca-Konzentrationen, als Anzeiger für Karbonat, zeigen deutliche Änderungen. Die mittleren Ca-Konzentrationen in den Rotliegendproben der Bohrung A1 ist von 36,09 mg/g auf 30,38 mg/g gesunken. In den Rotliegendproben der Bohrung A2 ist der mittlere Ca-Gehalt von 32,44 mg/g auf 25,65 mg/g gesunken. Die mittleren Mn-Gehalte sind von 0,64 mg/g auf 0,46 mg/g, in der Bohrung A1, und von 0,65 mg/g auf 0,62 mg/g, in der Bohrung A2, gesunken. Eine Abnahme der Ca- und Mn-Konzentration in der Festmasse der Probe und der Anstieg der Ca- und Mn-Elemente in dem analysierten Formationsfluid (vgl. Abb. 56 A-D, Rotliegend und Buntsandsteinproben) lassen auf eine, experimentinduzierte Karbonatlösung schließen. Das enthaltene Magnesium in den Proben zeigt keine Veränderung in der mittleren Konzentration. Die mittleren Werte für Mg in den Rotliegendproben der Bohrung A1 liegen vor den Experimenten bei 2,11 mg/g und nach den Experimenten bei 2,14 mg/g. Für die Bohrung A2 der Altmark sind die Werte von 1,55 mg/g auf 1,52 mg/g gesunken (vgl. Abb. 55). Damit liegen die Analysewerte für die Mg-Konzentrationen der Rotliegendproben innerhalb der Fehlertoleranz dieser Methode. In den Vergleichen der Formationsfluide ist jedoch ein Anstieg der Mg-Konzentrationen nach den CO₂-Experimenten nachweisbar. Demnach kann hier, auch wenn statistisch nicht nachweisbar, ebenfalls von der Lösung einer Mg-führenden Mineralphase (Chlorit?) ausgegangen werden, wobei diese Lösung möglicherweise

selektiver und weniger ausgeprägt ist als bei den Mn-haltigen Mineralphasen. Der Median der Eisengehalte in der Bohrung A1 hat sich von 4,72 mg/g auf 3,82 mg/g nach den CO₂-Experimenten reduziert. Bei den Rotliegendproben der Bohrung A2 ist der Median der Eisenkonzentrationen ebenfalls, von 2,70 mg/g auf 2,43 mg/g, nach den CO₂-Experimenten, gesunken. Die mittleren Magnesiumkonzentrationen in den Rotliegendproben haben sich in den Bohrungen A1 und A2 kaum geändert. Die mittleren Mg-Gehalte in der Bohrung A1 liegen vor den Experimenten bei 2,11 mg/g und nach den CO₂-Experimenten bei 2,14 mg/g. Die mittleren Mg-Konzentrationen der Bohrung A2 sind von 1,55 mg/g vor den Experimenten auf 1,52 mg/g nach den CO₂-Experimenten gesunken. Die Aluminiumgehalte der Rotliegendproben der Bohrung A1 und Bohrung A2 liegen nach den CO₂-Experimenten höher als vor den Experimenten. Die mittleren Al-Konzentrationen der Bohrung A1 haben sich von 27,87 mg/g auf 28,42 mg/g nach den CO₂-Experimenten erhöht. Die Analyseergebnisse der Bohrung A2 zeigen einen Anstieg der Al-Gehalte von 24,61 mg/g auf 24,96 mg/g nach den CO₂-Experimenten. Danach kann davon ausgegangen werden, dass sich Ca-reiche Minerale, wie die Karboante, die auch Mg und Mn enthalten, in den Proben gelöst haben. Die Konzentrationen an Al und Fe haben sich in den Proben, im Vergleich zu vor den CO₂-Experimenten nur gering geändert. Sodass eine Lösung von detritischen Mineralen aus den Proben, nach der geochemischen Analyse, nicht genauer eingegrenzt werden kann.

4 Ergebnisse und Diskussion

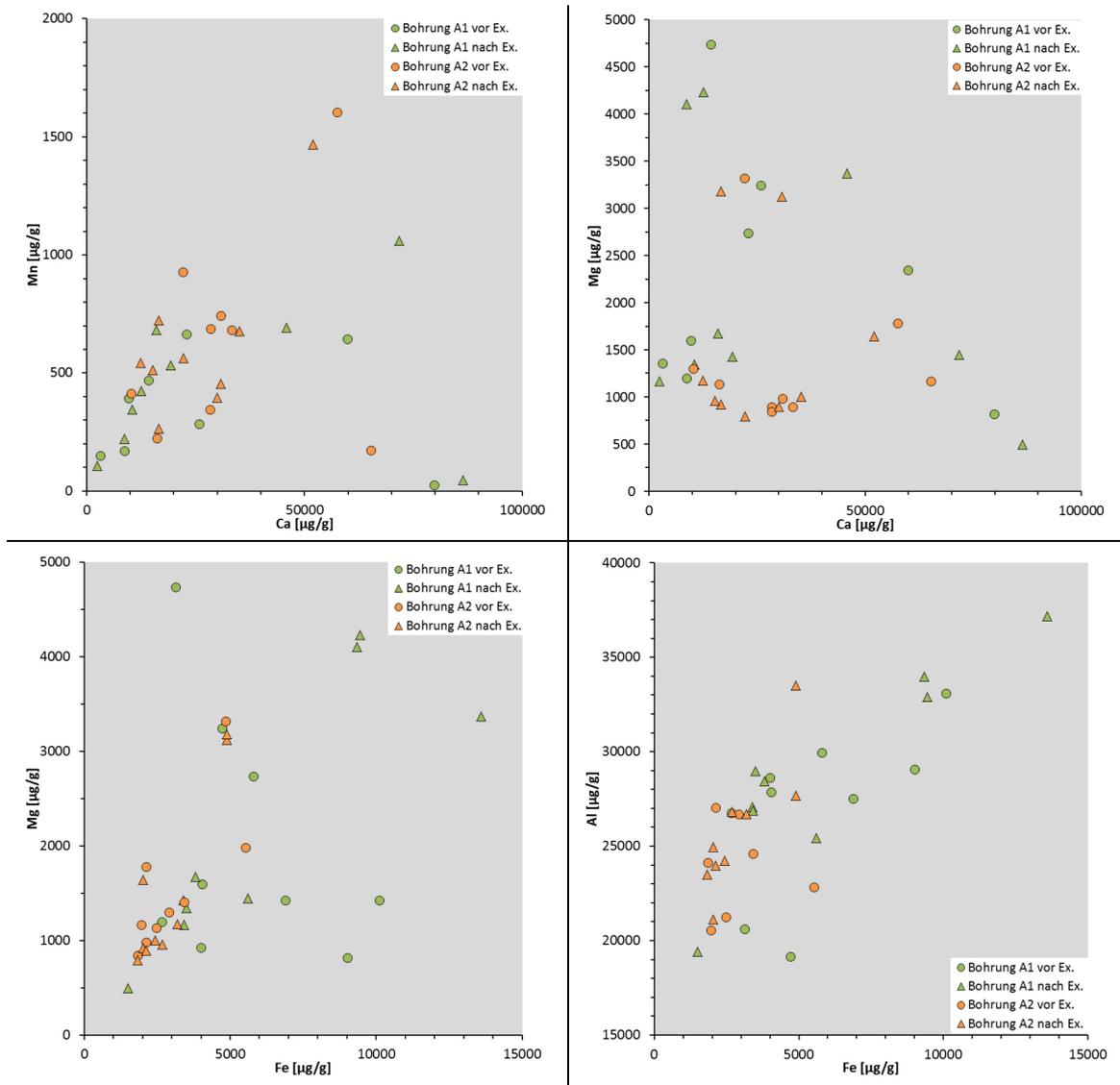


Abb. 54: Ca-, Mn-, Mg-, Fe- und Al-Konzentrationen in den Rotliegendeproben der Bohrung A1 (Grün) und der Bohrung A2 (Orange) vor (Kreis) und nach (Dreieck) den CO₂-Experimenten (Daten: z. T.: PUDLO, 2015b).

Die physikochemischen Veränderungen des Formationsfluids während der CO₂-Versuche mit einer Buntsandsteinprobe wird durch eine Änderung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit deutlich (vgl. Abb. 55) und sind bereits von CO₂-Testfeldern bekannt (XU ET AL., 2010; KHARAKA ET AL., 2009; KHARAKA ET AL., 2006). Während des 620 h andauernden Experiments ist der bei Zimmertemperatur gemessene pH-Wert von kleiner pH 5,6 auf ca. pH 6,4 gestiegen. Dabei fand der stärkste Anstieg während der ersten 200 h des Experiments statt. Die elektrische Leitfähigkeit hat im Zeitraum des Versuchs von ca. 44000 µS/cm auf ca. 46500 µS/cm zugenommen (vgl. Abb. 55). Die Ca²⁺- und Mg²⁺-Konzentrationen im Formationsfluid sind ebenfalls während des CO₂-Versuchs unter Buntsandsteinbedingungen deutlich gestiegen (vgl. Abb. 55). In gleicher Weise haben sich die Mn²⁺- und Mg²⁺-Konzentrationen während eines sechswöchigen CO₂-Versuchs mit Rotliegendeproben

geändert. In den Daten ist ein Anstieg von 3,27 mg/l auf 18,78 mg/l für Mg^{2+} und ein Mn^{2+} Anstieg von 0,02 $\mu\text{g/l}$ auf 7,92 mg/l über die Versuchsdauer nachweisbar. Der gemessene pH-Wert während der Rotliegendexperimente ist im Formationsfluid von pH 5,92 auf einen mittleren pH 7,13 gestiegen (vgl. Abb. 56).

Die unter Raumbedingungen gemessenen pH-Werte in den Buntsandstein und Rotliegend Formationsfluiden geben nicht die tatsächlichen physikochemischen Bedingungen in den Autoklaven wieder. Diese liegen aufgrund der hohen Druck und Temperaturbedingungen während der Experimente zwischen pH 2,0-1,5 niedriger (MYRTTINEN ET AL., 2015) als die gemessenen pH-Werte unter Raumbedingungen und können nur berechnet (PHREEQC) oder mit geeigneter Kohlenstoff Isotopenanalysen genauer bestimmt werden (MYRTTINEN ET AL., 2015; BECKER ET AL., 2011).

Die schon zu Beginn, durch den hohen CaCl_2 -Gehalt im Formationsfluid, hohe Ca^{2+} -Konzentration von 54,27 g/l, sind nach den Versuchen auf 6,67 g/l gesunken. Hier können Ausfällungsprodukte (CaCl_2) verantwortlich sein, die direkt nach der Druckentlastung beim Öffnen des Autoklaven und Abkühlung des Formationsfluids auf Raumtemperatur oder durch Erreichen der Sättigungsgrenze ausfallen (vgl. Abb. 56, Abb. 57).

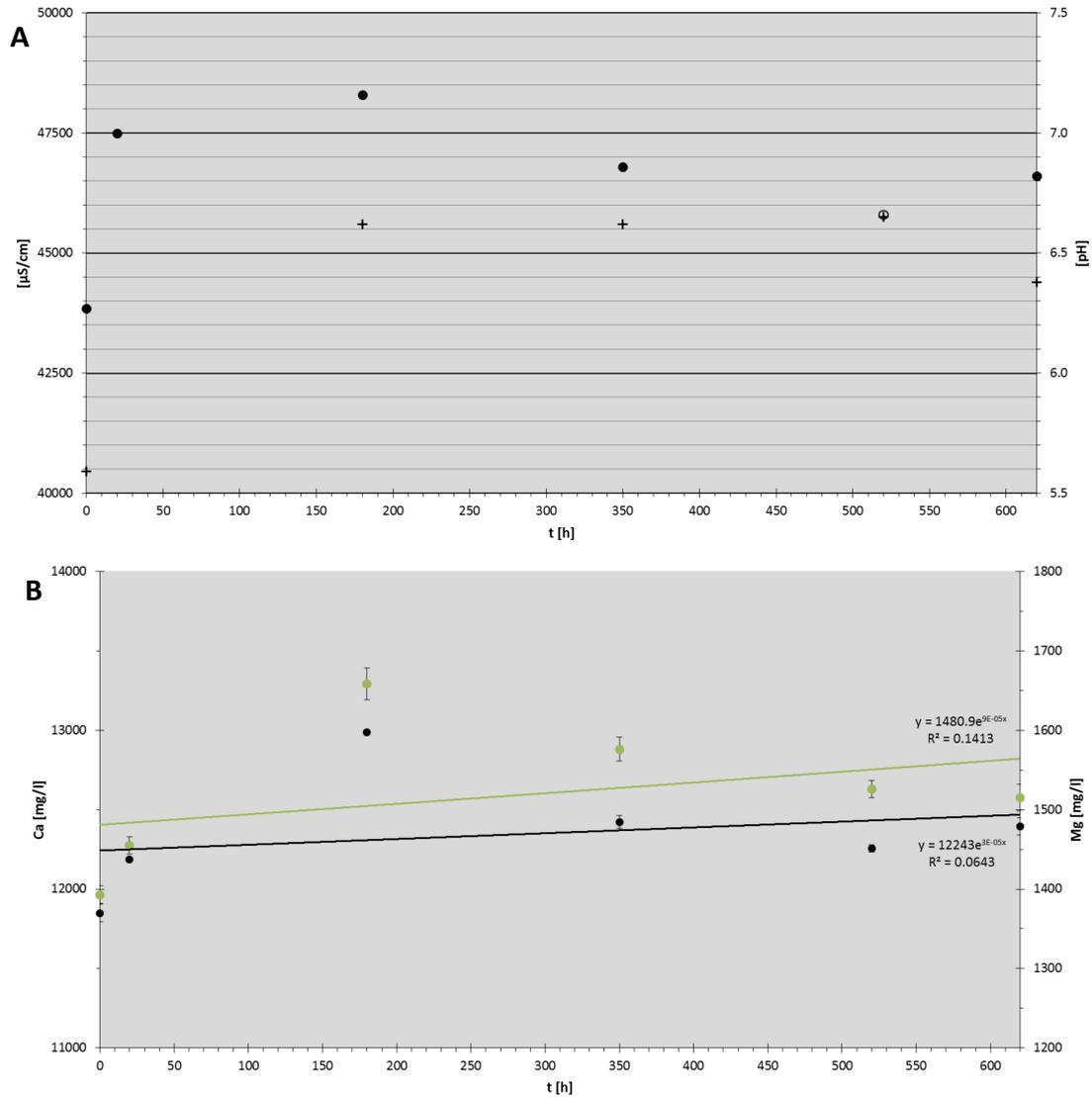


Abb. 55: Physikochemische Veränderungen (A) von pH-Wert und elektr. Leitf. im Buntsandstein Formationsfluid vor (t = 0), während und nach den hier 620 h CO₂-Autoklavbatchversuch. Die sich verändernden Ca²⁺- und Mg²⁺-Konzentrationen im Formationsfluid während des Versuchs, mit exponentieller Trendlinie und Bestimmtheitsmaß (R²), sind in B gezeigt (Mg²⁺ = Grün, Ca²⁺ = Schwarz).

Diese Ausfällungsprodukte sind direkt nach dem Öffnen des Autoklaven am Plugcontainer auszumachen und die EDX-Analysen mittels FE-REM belegen das Vorhandensein von NaCl- und CaCl₂-Salzen auf den Probenoberflächen (vgl. Abb. 57), die offensichtlich bei Versuchsende ausgefallen sind. Die NaCl Salze bilden dabei idiomorphe Kristalle aus oder können als feine Filme die Proben teilweise überziehen (vgl. Abb. 57, Abb. 64). In der Literatur sind solche Reaktionen im Zusammenhang mit CO₂-Experimenten ebenfalls bekannt (MYRTTINEN ET AL., 2012).

4 Ergebnisse und Diskussion

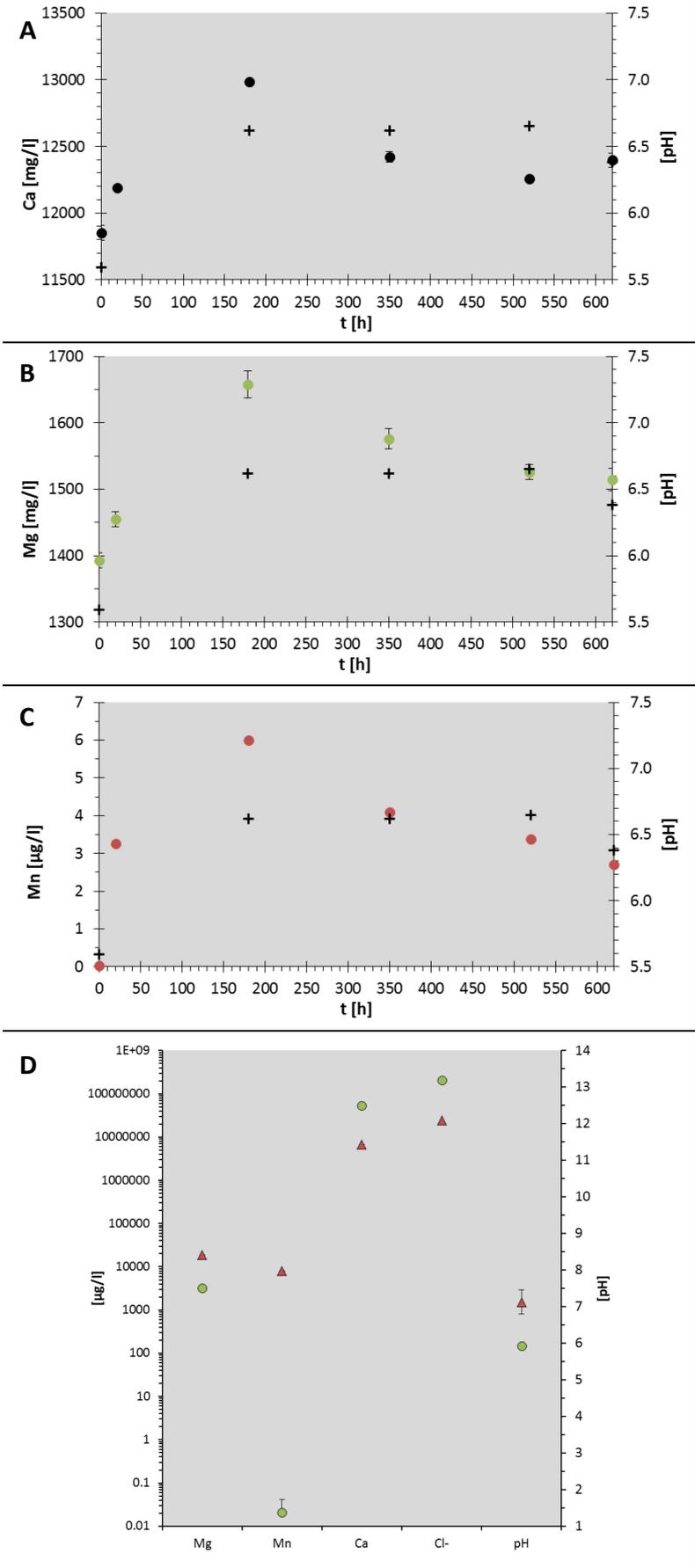


Abb. 56: In **A**, **B** und **C** sind die Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Mn^{2+} -Konzentrationsveränderungen im Formationsfluid während des 620 h andauernden CO_2 -Batchexperiments mit einer Buntsandsteinprobe in Kombination mit dem pH-Wert (schwarzes Kreuz) gezeigt. Die Werte der Standardabweichung für die Mn^{2+} -Konzentration liegt unterhalb der Diagrammauflösung. In Abschnitt **D** sind die mittleren Veränderungen der Mg^{2+} -, Mn^{2+} -, Ca^{2+} -, Cl^- -Konzentrationen und des pH-Wertes, von sieben Analysen mit Rotliegendproben, vor (grüner Punkt) und nach (rotes Dreieck) den Experimenten gezeigt. Die Standardabweichungen liegen z.T. unterhalb der Auflösung.

Selbst nach mehrmaligen Spülvorgängen der Proben zeigen sich Ausfällungen, die bei der Untersuchung mittels FE-REM als NaCl und CaCl₂ identifiziert werden können (vgl. Abb. 57) und sind Belege für die sehr hohen salinaren Konzentrationen in den Fluiden und zeigen das Erreichen von Sättigungsgrenzen im Formationsfluid und das daraus resultierende Ausfallen von Salzen.

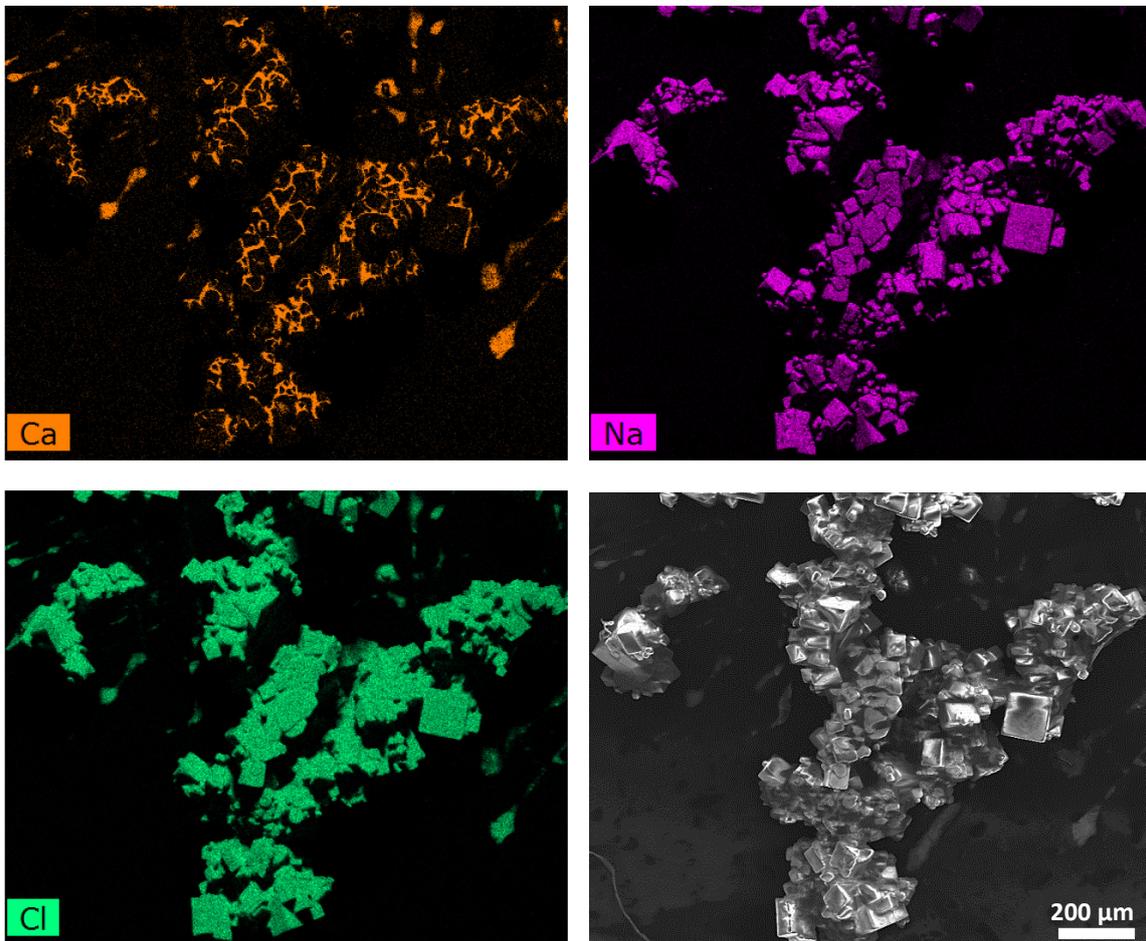


Abb. 57: Ausfällungsprodukte (NaCl, CaCl₂) aus dem Formationsfluid nach den Experimenten, analysiert mittels EDX Elementmapping am FE-REM. Das Foto u.r. zeigt den analysierten Bereich in einer Sekundärelektronen-Aufnahme.

Während der Versuchsdauer bei Bedingungen von 120 °C und unter ca. 20 MPa Druck befinden sich die Proben in der salinaren Formationsfluidlösung in einem Bereich, in dem Karbonatlösung (Ca[Mg,Mn]CO₃) und, mit sich ändernden pH-Werten, auch Fällungsprozesse stattfinden können (vgl. Abb. 58). Unter den Experimentbedingungen dieser Studie treten für Karbonate in Bereichen pH < 5 und Drucken bis 20 MPa Untersättigungen im Formationsfluid auf, die zu Karbonatlösungen in den Proben führt. Die Reduzierung des pH-Wertes auf diese Werte ist auf die Reaktion des Formationsfluids mit dem Kohlenstoffdioxid zu erklären. Bei steigendem pH-Werten kann es in den Formationsfluiden dann zu einer Sättigung kommen und CaCO₃ aus dem Formationsfluid ausfallen, besonders während der Abkühlungsphase und der

Druckentlastung nach den Experimenten. Dies kann zusätzlich, neben der beobachteten Ausfällung von CaCl_2 die verringerten Ca^{2+} -Konzentrationen in den Fluiden in den ICP Analysen nach den Versuchen erklären.

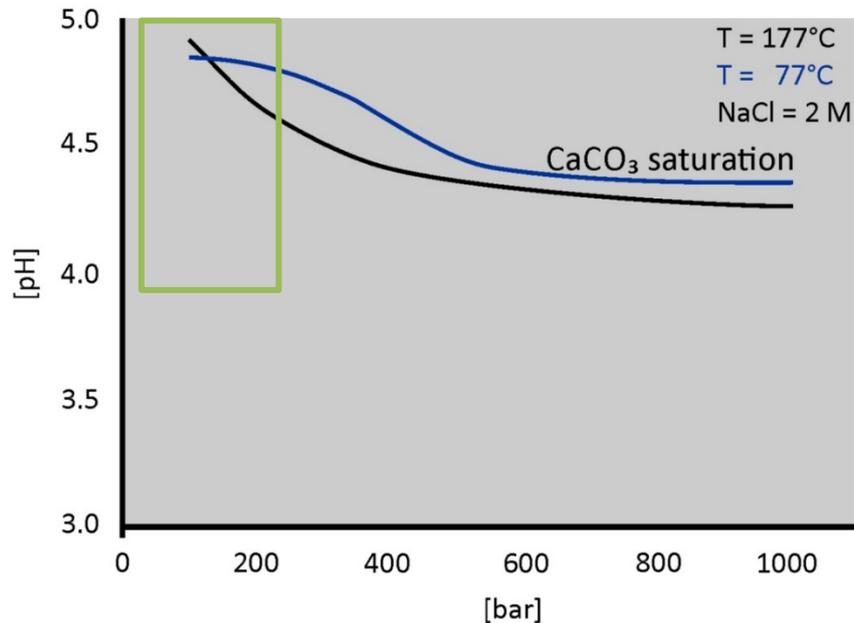


Abb. 58: Gezeigt ist die CaCO_3 Sättigungskurve in einer CO_2 gesättigten NaCl Lösung bei ca. 177 °C und 77 °C unter verschiedenen Druck- und pH-Bedingungen (verändert nach DUAN ET AL., 2008). Der grüne Kasten gibt den Bereich der Experimentbedingungen an.

4.2.2 Petrophysikalische Ergebnisse nach CO_2 -Versuchen

Die Veränderung der gemessenen Heliumporosität und Stickstoffpermeabilität, induziert durch sechswöchige Autoklavenexperimente unter Reservoirbedingungen (p, T, Formationsfluid), an jeweils acht Plugs aus den Bohrungen A1 und A2 der Altmark sind in Abb. 59 gezeigt. Dabei haben sich die Mittelwerte der Porosität aller Proben von 8,71 % ($\sigma_n = 1,06$) vor den Experimenten auf 10,10 % ($\sigma_n = 1,10$) nach den Experimenten erhöht. Der Vergleich der Veränderung der Porositätswerte vor und nach den Experimenten an denselben Probenplugs korreliert mit 98,9 % hoch signifikant ($p = 0,000$). Die Mittelwerte der gemessenen Stickstoffpermeabilitätswerte aller Plugs sind von 26,55 mD ($\sigma_n = 15,17$) vor den Experimenten auf 41,45 mD ($\sigma_n = 25,79$) nach den Experimenten gestiegen. Die Korrelation der Veränderungen von denselben Plugs vor und nach den Experimenten ist mit 99,5 % ebenfalls hoch signifikant ($p = 0,000$).

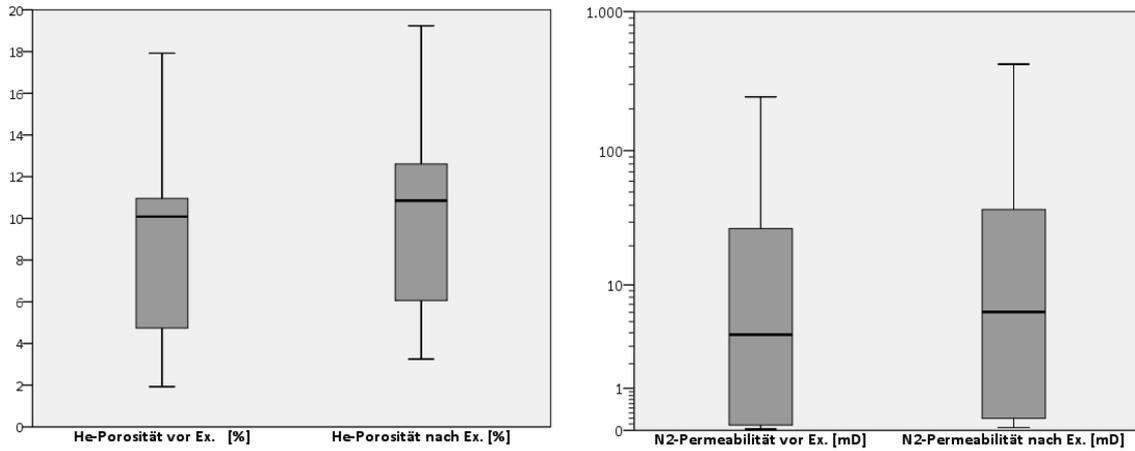


Abb. 59: Boxplotdiagramm zur Änderung von Porosität und Permeabilität an 16 Rotliegendplugs vor und nach den sechswöchigen CO₂-Experimenten (mit Daten aus PUDLO ET AL., 2012).

Bei der Auswertung der petrophysikalischen Daten der 16 Rotliegendproben, die vor und nach den CO₂-Experimenten unter Reservoirbedingungen untersucht worden sind, zeigt sich, dass jeder gemessene Plug eine Porosität- und Permeabilitätszunahme aufweist (vgl. Abb. 60). Die statistische Betrachtung (vgl. Abb. 59) bestätigt damit die Ergebnisse der probengenauen Zuordnung und die experimentinduzierte Veränderung in den Proben.

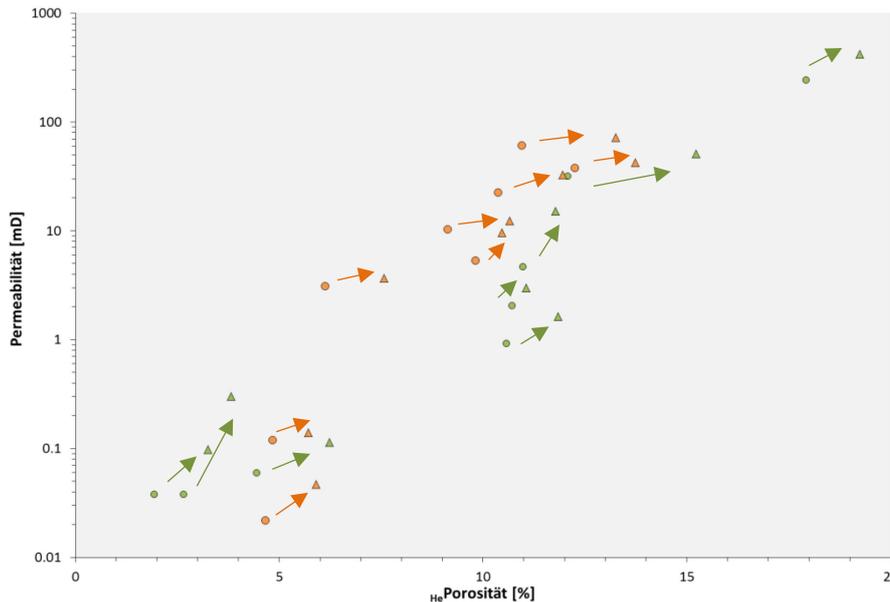


Abb. 60: Veränderung der He-Porosität und N₂Permeabilität durch sechswöchige Autoklavenbatch-experimente unter Reservoirbedingungen unter CO₂-Einfluss an 16 Rotliegendproben aus der Altmark. Die Kreise repräsentieren die Werte vor den Experimenten, die Dreiecke die Werte nach den Experimenten. Die Pfeile geben die Veränderung der Ausgangsprobe nach den Experimenten wieder (Grün=Bohrung A1, Orange=Bohrung A2 / Daten z.T. mdl. Mttl. D. Pudlo).

Diese Veränderungen lassen darauf schließen, dass Minerallösungen in den Proben stattgefunden haben, wie sie auch mit dem Elementanstieg von Ca²⁺, Mg²⁺ und Mn²⁺ im Formationsfluid nachweisbar sind (vgl. Abb. 56). Die CO₂ experimentinduzierte

Lösung von porenfüllenden Karbonat- und Anhydritzementen, die Freisetzung und der Transport von Tonmineralen (PUDLO ET AL., 2015; HUQ ET AL., 2015; BERREZUETA, 2013) können solche Änderungen in den petrophysikalischen Parametern während einer CO₂-Speicherung bewirken. Solche, in der Literatur postulierten Vorgänge werden in den weiteren Abschnitten auch mit der hochauflösenden Röntgen Computertomographie weiter unterstützt.

4.2.3 μ -CT Daten nach CO₂-Versuchen

Die Ergebnisse der aus den μ -CT Daten generierten, petrophysikalischen Kenngrößen der Proben sind in Abb. 61 dargestellt. Für den Vergleich dienen zwei Rotliegendproben der Bohrung A1, die vor und nach den Autoklavenbatchexperimenten geröntgt worden sind. Diese beiden Proben weisen gegenläufige Eigenschaften auf. Eine Probe zeigt, im direkten Vergleich zu vor den Versuchen, eine Zunahme von Porosität und Permeabilität. Die andere Probe zeigt das entgegengesetzte Verhalten, hier nehmen Porosität und Permeabilität ab. Für die Berechnung des Strömungsmodells aus den CT Daten mithilfe von GeoDict, können die Eigenschaften für drei Raumrichtungen berechnet werden. Dabei zeigt sich, dass die berechneten petrophysikalischen Ergebnisse ebenfalls mit der Gewundenheit des Porennetzwerkes in Z-Richtung korreliert (vgl. Abb. 61). Hier ist eine Zunahme der Porennetzwerkgewundenheit bei der Probe mit Poro-Perm Abnahme registrierbar und eine Abnahme der Tortuosität bei der Probe mit Poro-Perm Zunahme. Die Diffusivität entspricht den Eigenschaftsänderungen der Poro-Perm Daten der Proben. Hier steigt die Diffusivität bei der Probe mit Porositäts- und Permeabilitätszunahme und sinkt bei der Rotliegendprobe mit Porositäts- und Permeabilitätsabnahme. Bei dem genauen Vergleich der Tortuosität in X-, Y- und Z-Richtung zeigt sich, dass vor allem in X-Richtung eine Zunahme um über 80 % bei der Rotliegendprobe mit den nach den Experimenten geringeren Porositäts- und Permeabilitätswerten festzustellen ist. Die Z- und Y-Richtung weisen einen vergleichbaren, geringeren Anstieg um wenige Prozent auf. Die Abnahme der Tortuosität der Probe mit den, nach den Experimenten geringeren Porositäts- und Permeabilitätswerten verläuft in die drei Raumrichtungen gleich (vgl. Abb. 61). Die Diffusivität, im genaueren Vergleich der drei Raumrichtungen zeigt für jede Richtung eine in etwa gleiche Veränderung zu höheren bzw. niedrigeren Diffusivitäten.

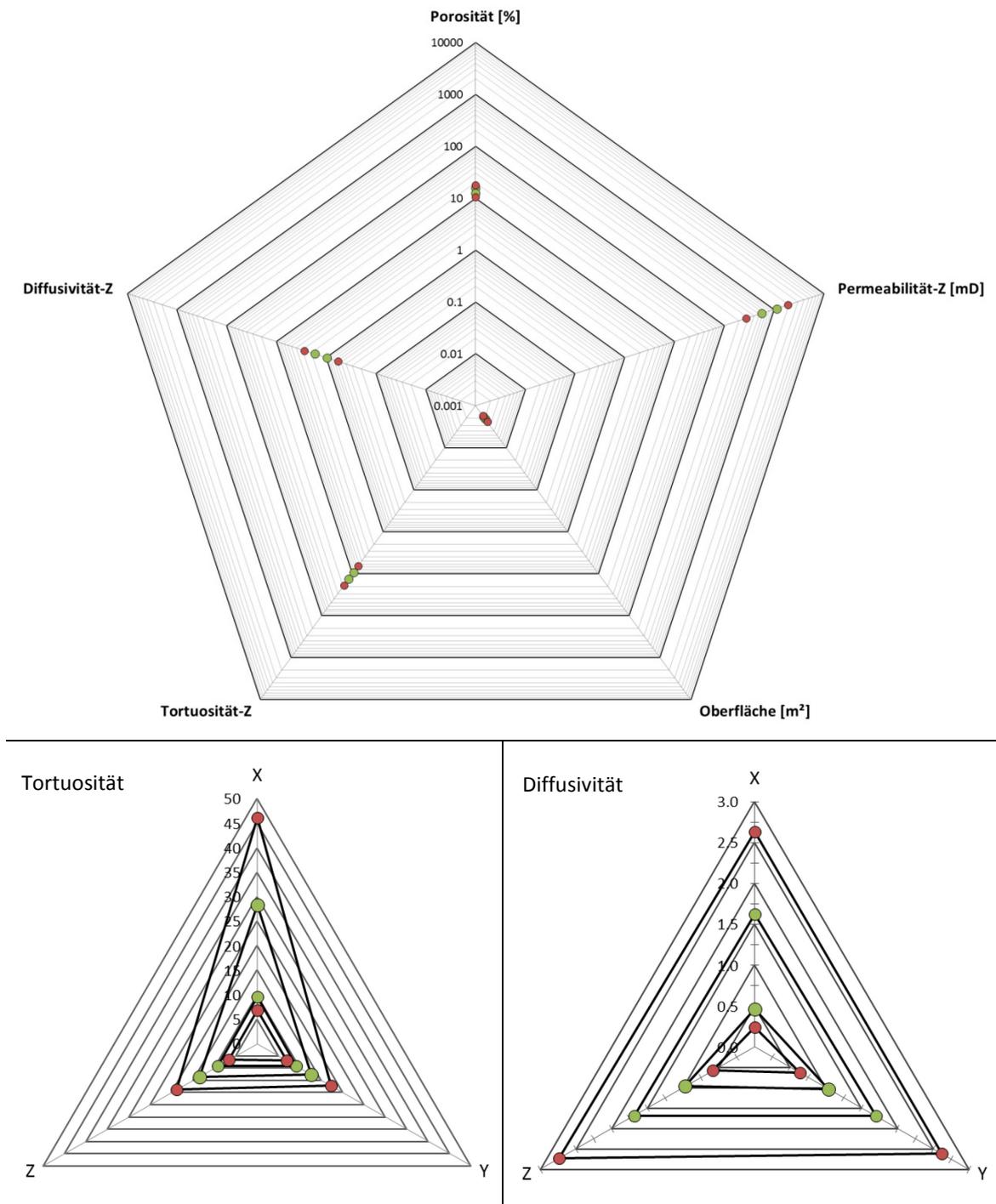


Abb. 61: Oben sind die, auf Grundlage der μ -CT Untersuchungen, berechneten Werte zweier Rotliegendeproben aus der Bohrung A1 der Altmark gezeigt. Die grünen Punkte sind die berechneten Probeneigenschaften vor den Experimenten, die roten Punkte sind die Ergebnisse nach den Experimenten. Unten sind die Ergebnisse für die Tortuosität und Diffusivität in den drei Raumrichtungen abgebildet.

Durch die μ -CT Untersuchungen sind in den Proben zudem Lösungen von porenfüllenden Zementen nachweisbar.

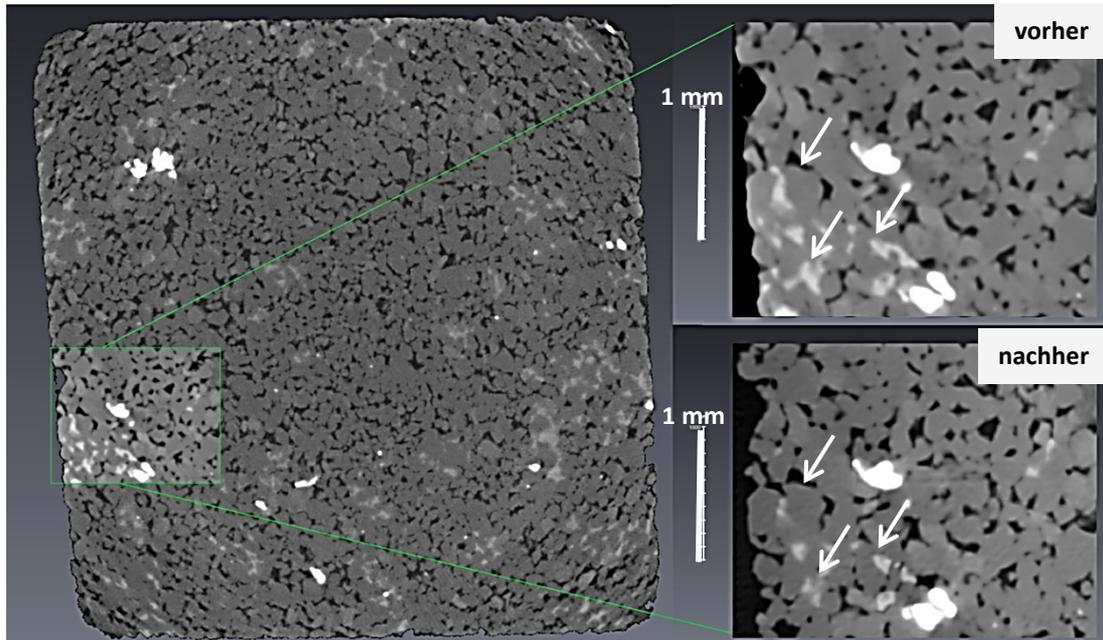


Abb. 62: Ein Vorher-nachher-Experimentvergleich einer Rotliegendprobe aus der Bohrung A1 der Altmark zeigt die Lösung von porenfüllendem Zement (Karbonat).

Karbonat und Anhydrit sind in den CO_2 -Versuchen teilweise an oder komplett gelöst worden. Dies wurde mithilfe der μ -CT Scans sichtbar gemacht (vgl. Abb. 62). Die Erhöhung der Porositäts- und Permeabilitätseigenschaften der Rotliegendprobe kann mithilfe der μ -CT ebenfalls bildgebend nachgewiesen werden. Die Lösung von porenfüllendem Karbonat und die Mobilisierung von Tonmineralen führen zu Veränderungen im Porennetzwerk, die mithilfe des Fluidflussmodells nachweisbar sind (vgl. Abb. 63).

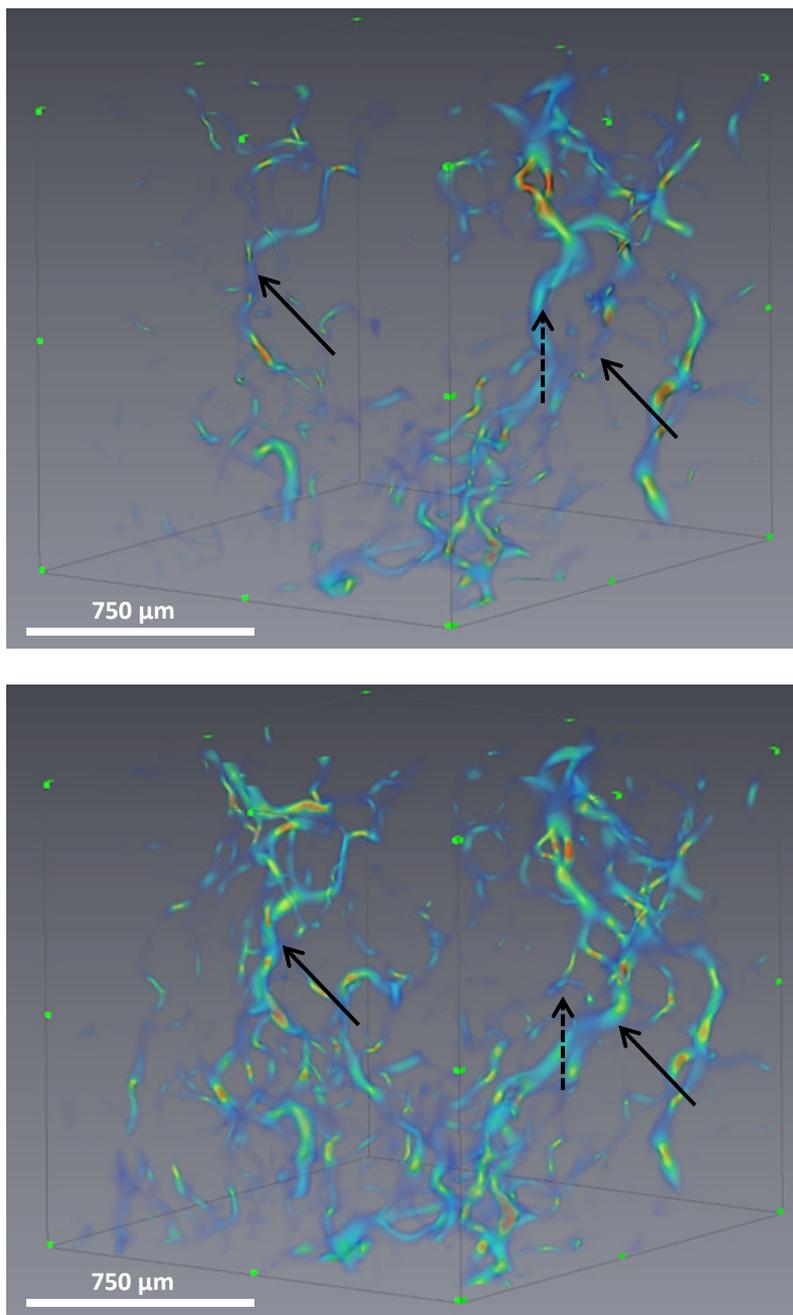


Abb. 63: Fluid Migrations-Modelle (nach Navier-Stokes) in einer Probe der Bohrung A1 der Altmark des Rotliegend vor (oben) und nach (unten) CO_2 -Experimenten. Gezeigt ist der gleiche Proben-ausschnitt. Die durchgehenden Pfeile verdeutlichen neue oder erweiterte Porennetzwerke, die durch Zementlösung nach den Experimenten neu entstanden sind. Die gestrichelten Pfeile zeigen Fluidmigrationsbahnen, die nach den Experimenten durch Mobilisierung von Tonmineralen und Anlagerung in engen Porenhälsen verschlossen worden sind. Blau=0,001 m/s, Rot=0.002 m/s (verändert nach PUDLO ET AL., 2015).

Damit sind feine Tonminerale, die vor den Experimenten von porenfüllenden Zementen bedeckt gewesen sind, nach den CO_2 -Experimenten über vier bis sieben Wochen zur Pore hin exponiert. Eine Ablösung und Migration dieser feinen Partikel (PUDLO ET AL., 2015; SHARMA & YORTSOS, 1987) ist, durch Fluidmigrationen bei einer potentiellen CO_2 -Verpressung und Speicherung, begünstigt (vgl. Abb. 65).

4.2.4 FE-REM und AFM nach CO_2 -Versuchen

Die Oberflächenuntersuchungen, mittels FE-REM, der vor den Experimenten markierten Bereiche auf Dünnschliffen der Rotliegendproben zeigen nach den

Experimenten deutliche Veränderungen an verschiedenen Mineralphasen. An komplett porenfüllenden Calcizementen sind nach den Experimenten stark angeraute Oberflächenstrukturen zu erkennen (vgl. Abb. 64 A-B), die in pyramidalen Form in Erscheinung treten. Aufgrund der subjektiven Interpretation dieser Strukturen kann selbst bei einer Kippung der Probe im Strahlengang des FE-REM und der dadurch möglichen 2D Ansicht nicht eindeutig zwischen Lösungs- oder Ausfällungserscheinungen unterschieden werden. Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie sind diese experimentell induzierten Strukturen jedoch eindeutig als Relikte von selektiv gelösten Calcizementen belegbar (vgl. Abb. 64 C-G). Dabei scheinen verschiedene Kristallstrukturen unterschiedlich auf die experimentellen Bedingungen zu reagieren. Der dargestellte Calcizement scheint aus zwei Kristallindividuen zu bestehen, die nach den Experimenten, bedingt durch unterschiedliche Lösungseigenschaften, als Relikte erhalten sind (vgl. Abb. 64 A-B, C-D). Dabei scheinen die in den Calcit-Kristall-Individuen eingebauten Mn- und Mg-Elemente einen Einfluss auf die Lösungseigenschaften (PEARCE ET AL., 2015) der Karbonate zu haben (vgl. Abb. 19, Abb. 64 B). Somit können auch die Zunahmen der Elementkonzentrationen an Mg^{2+} und Mn^{2+} im Formationsfluid während der Experimente erklärt werden (vgl. Abb. 56). Durch die Lösung von den Karbonatzementen in den Proben und den damit geschaffenen neuen Räumen innerhalb der Probe, lassen sich zudem die Zunahme der Porosität erklären und durch die Entstehung von mehr und besseren Porenraumverbindungen durch die Lösung, auch die Permeabilitätszunahme nach den Experimenten (vgl. Abb. 60).

4 Ergebnisse und Diskussion

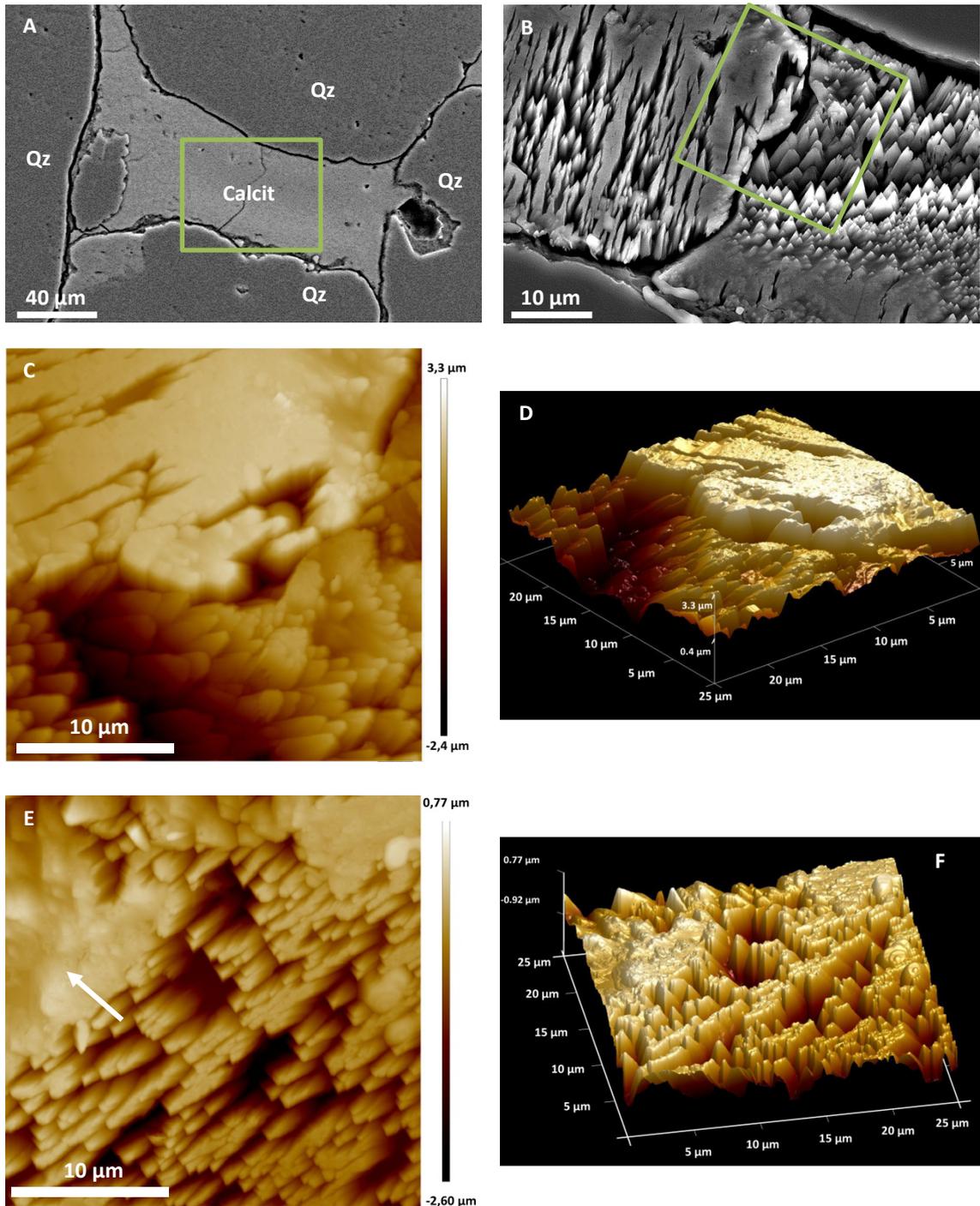


Abb. 64: In dieser Abbildung sind Dünnschliffaufnahmen gezeigt. Die Sekundärelektronen FE-REM Aufnahme in **A** zeigt einen polierten, porenfüllenden Calcitzement vor den CO_2 -Experimenten, umgeben von Quarzkörnern (Qz). In der FE-REM Aufnahme **B** ist der grün hervorgehobene Abschnitt aus **A** nach den sechswöchigen CO_2 -Experimenten gezeigt. Eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit ist erkennbar. Der grün hervorgehobene Ausschnitt repräsentiert Foto **C**. In der Aufnahme **C** und **E** ist ein 2D Oberflächenraster mittels AFM dokumentiert. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren unterschiedliche Höhen der Probenoberflächen. Am linken Bildrand ist die Lösungsstruktur zudem von einem dünnen NaCl Film überzogen (Pfeil). Sektionen **D** und **F** zeigen den gleichen Ausschnitt wie **C/E** als 3D Blockbild mit 15facher Überhöhung, zur Verdeutlichung der Oberflächenunterschiede und Rauigkeit.

Als Vergleichsniveau der Probenoberflächen vor den Versuchen dienen die nicht alterierten Quarzkörner (vgl. Abb. 64, Abb. 66), die sich um die Poren herum befinden. Dies ermöglicht eine Einschätzung der gelösten Menge an porenfüllenden Zementen, induziert durch die CO₂-Experimente.

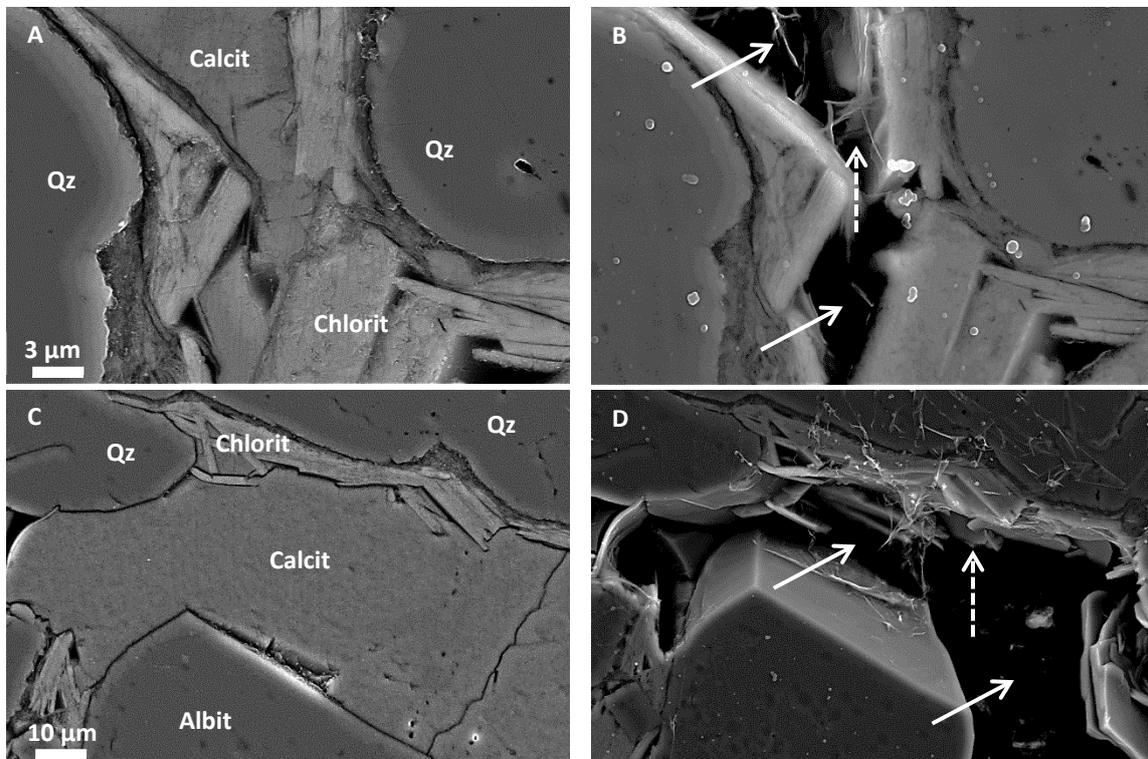


Abb. 65: Vergleich zweier Ausschnitte an zwei Rotliegendeproben mit SE Aufnahmen am FE-REM vor (links) und nach (rechts) den CO₂-Versuchen. Durch die Lösung von porenfüllenden Calcitzementen (A, C) sind nach den CO₂-Experimenten (B, D), frühdiagenetische kornrandständige Tonminerale zur offenen Pore hin exponiert und erzeugen eine höhere Oberfläche (durchgezogene Pfeile markieren die vor den Experimenten gefüllten Porenräume, gestrichelte Pfeile nach den Experimenten raue Porenränder).

Durch die z. T. komplette Lösung der porenfüllenden Karbonate sind in den Proben nach den Experimenten höhere Porositäten entstanden. Eine weitere Beobachtung zeigt, dass nach den CO₂-Versuchen, durch die Lösung der porenfüllenden Zemente, Tonminerale (Chlorit, Illit) direkt zu den nun offenen Porenraum exponiert sind, die vorher von den Zementen eingebettet waren (vgl. Abb. 65 A-D). Dadurch entsteht eine höhere innere Oberfläche an den Grenzflächen der Korn-/Tonmineralen-Poren, die sich auch in den BET Ergebnissen widerspiegelt (vgl. Abb. 68). Eine Abrasion dieser feinen Minerale durch Fluidmigration durch den Porenraum und der Abtransport und die Verstopfung von engen Porenhälsen können zudem einen senkenden Einfluss auf die Permeabilität (PUDLO ET AL., 2015) der Probe haben (vgl. Abb. 63).

4.2.5 Digital Mikroskopie nach CO₂-Versuchen

Durch den Einsatz des digitalen Mikroskops sind die Lösungserscheinungen in den Dünnschliffen sehr gut zu dokumentieren (vgl. Abb. 66). Die um die Poren gelegenen

4 Ergebnisse und Diskussion

Quarzkörner bilden die Vergleichsoberfläche zum Zustand vor den Experimenten, da der Dünnschliff bei der Präparation auf eine einheitlich, glatte Fläche poliert worden ist. Nach den Experimenten kann man deutlich die Lösung des Karbonatzements ausmachen und mittels der bildanalytischen Auswertung der automatischen Tiefenschärfefunktion das entstandene „Loch“ durch die Lösung des Karbonats aus der Pore deutlich machen.

4 Ergebnisse und Diskussion

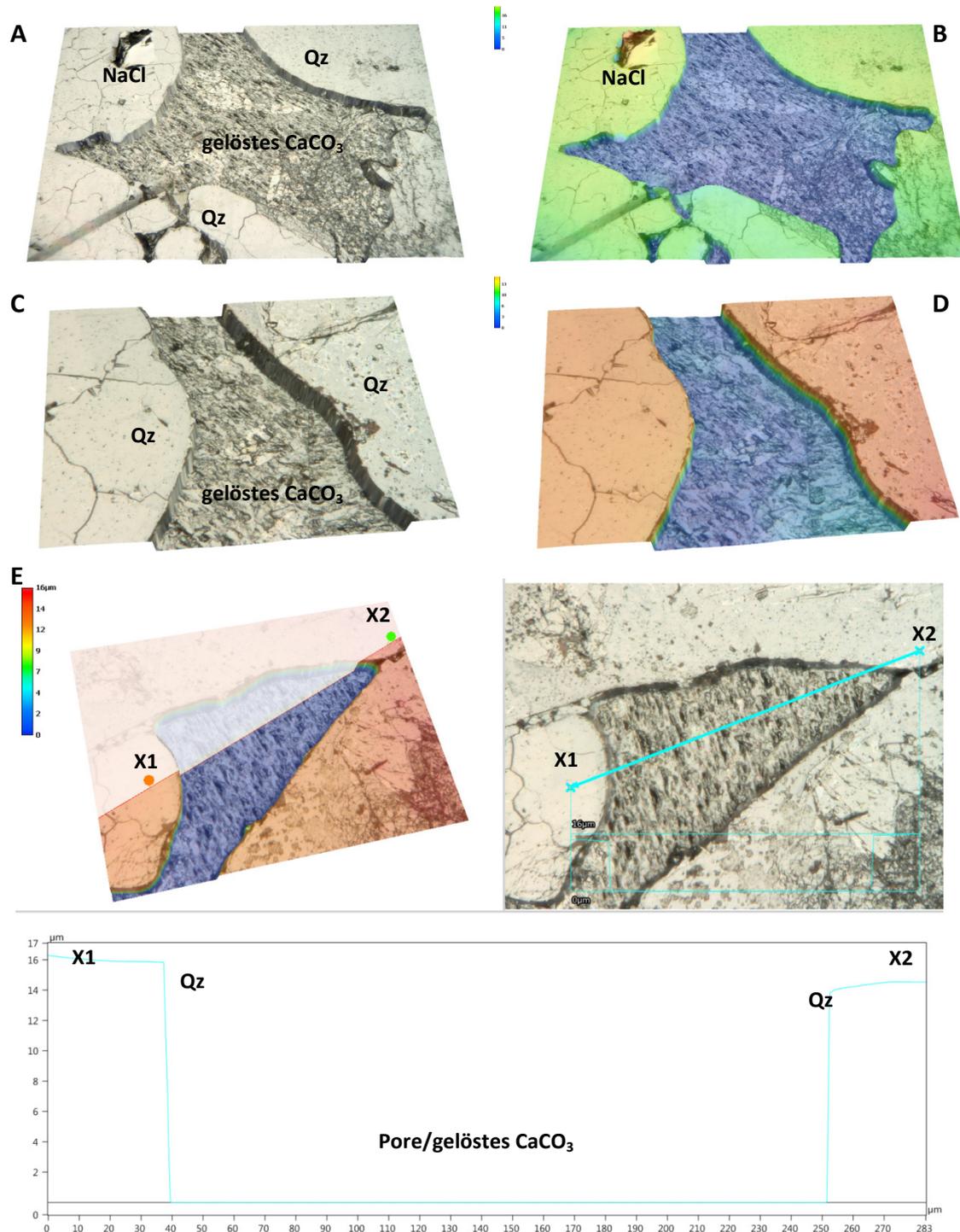


Abb. 66: Gezeigt sind Dünnschliffaufnahmen, aufgenommen mit einem hochauflösenden Keyence VHX-5000 Digitalmikroskop, von Proben aus dem Rotliegend und deren, durch die Experimente induzierte Veränderung der Oberfläche. In den Abbildungen zeigen die grünen und roten Farben die ursprüngliche Dünnschliffoberfläche vor den Experimenten. Dabei ist hier porenfüllender Karbonatzement gelöst worden. Dies wird deutlich durch die raue Oberfläche (A, C, E) und das tiefer liegende Relief (blaue Farbe) des Zements (B, D, E), der vor den Versuchen, durch die Dünnschliffherstellung, auf einer Ebene mit den Quarzkörner gewesen ist. Die untere Abbildung E zeigt ein, mittleres DMS gemessenes, Höhenprofil (X1-X2) auf dem Dünnschliff zwischen zwei Quarzkörnern und dem dazwischen liegenden gelöstem Karbonatzement.

Mit den Zahlenwerten ist die selektive Lösung des Karbonatzements bis auf den Objektträger nachweisbar (vgl. Abb. 66 A-E). Auch der nach den Experimenten auf der Probe ausgefallene Salzkristall (vgl. Abb. 66 A und B) gibt die gute Aussagekraft der 3D Reliefvermessungsfunktion der Digitalmikroskopie wieder, da der nur wenige μm erhöhte Kristall in der Vermessung gut in Erscheinung tritt. Die Bezugsoberflächen der Quarzkörner bilden nach den Experimenten weiterhin eine gerade, nicht alterierte homogene Fläche, die als Nivellierung im Vergleich zu den (teil-)gelösten Zementen gesehen werden kann.

4.2.6 EMS nach CO₂-Versuchen

Die Ergebnisse von 48 Punktanalysen von porenfüllendem Chlorit in Dünnschliffen, an denselben Proben vor und nach CO₂-Autoklavenbatchexperimenten unter Reservoirbedingungen gemessen, sind in Abb. 67 gezeigt. Der Mittelwert der Si-Gehalte lag vor den Experimenten bei den Rotliegendproben aus der Bohrung A3 bei 4,13 pfu ($\sigma = 0,27$) und nach den Experimenten bei 3,24 pfu ($\sigma = 0,17$). Bei den Analysen der Rotliegendproben aus der Bohrung A1 lag der Ausgangswert der mittleren Si-Gehalte bei 6,07 pfu ($\sigma = 1,15$) und nach den Experimenten bei 6,57 pfu ($\sigma = 1,60$). Das mittlere Fe/(Fe+Mg+Mn+Ti) Verhältnis, normiert auf die stöchiometrische Mineralzusammensetzung lag bei den Rotliegendproben der Bohrung A3 vor den Experimenten bei 0,93 ($\sigma = 0,02$) und nach den Experimenten bei 0,92 ($\sigma = 0,02$). Das mittlere Fe/(Fe+Mg+Mn+Ti) Verhältnis der Rotliegendproben der Bohrung A1 lag vor den Experimenten bei 0,63 ($\sigma = 0,11$) und der Mittelwert nach den Experimenten bei 0,52 ($\sigma = 0,13$).

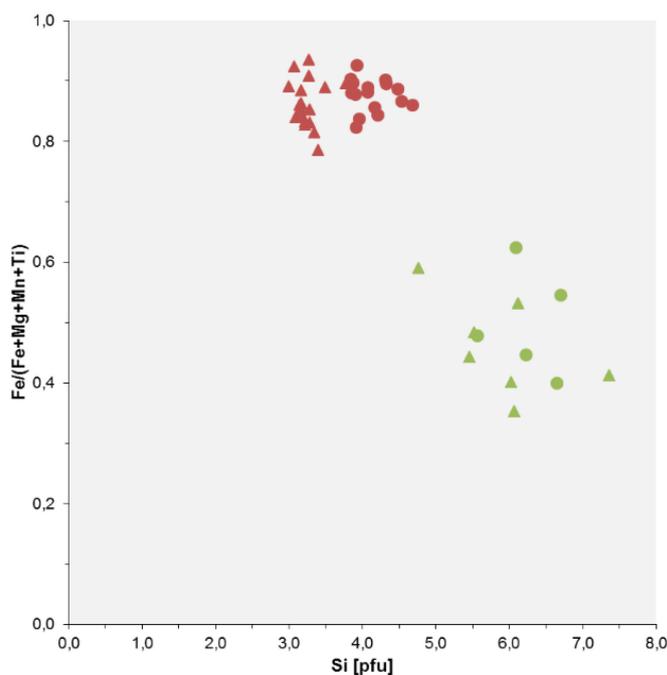


Abb. 67: Diese Abbildung zeigt 48 Punktanalysen von porenfüllendem Chlorit in Dünnschliffen, die mittels Mikrosonde (WDX) vor und nach CO₂-Autoklavenbatchexperimenten, an den gleichen Proben analysiert worden sind. In Rot sind die Fe-reichen Chlorite der Rotliegendproben der Bohrung A3 (Kreis-vor, Dreieck-nach Experiment) und in Grün die Mg-reichen Chlorite der Rotliegendproben aus Bohrung A1 (Kreis-vor, Dreieck-nach Experiment) abgebildet.

Die Lösung von Tonmineralen bei CO₂-(Durchfluss-)Experimenten unter Reservoirbedingungen (Temperaturen bis ca. 200 °C) ist u.a. von HUQ ET AL. (2015) und SMITH ET AL. (2013) beschrieben. Bei den eisenreichen Chloriten aus der Rotliegendbohrung A3 zeigt sich eine Abnahme der SiO₂-Konzentrationen nach den Experimenten. Bei den Chloriten aus der Rotliegendbohrung A1 hingegen, liegen die mittleren SiO₂-Konzentrationen vor und nach den Experimenten innerhalb der Standardabweichung. Mit den hier gewonnenen WDX Vergleichsmessungen (vgl. Abb. 67) an derselben Probe vor und nach den Experimenten zeigt sich eine Elementkonzentrationsveränderung in den Tonmineralen nach den Experimenten. Eine strukturelle Veränderung an den Tonmineraloberflächen konnte, auch unter dem Einsatz des Rasterelektronenmikroskops, nicht festgestellt werden und liegt damit wahrscheinlich unterhalb der bildauflösbaren Möglichkeiten.

4.2.7 BET nach CO₂-Versuchen

Die an exakt denselben 22 Proben vor und nach den CO₂-Autoklavenexperimenten gemessene, spezifische innere Oberfläche, nach BRUNAUER, EMMET & TELLER (1938), ist in Abb. 68 gezeigt. Nach den Experimenten ist der Mittelwert der spezifischen Oberfläche in den Gesteinen der Bohrung A1 von 1,109 m²/g ($\sigma_n = 0,119$) auf 1,696 m²/g ($\sigma_n = 0,268$) gestiegen und der Median hat sich von 0,950 m²/g auf 1,395 m²/g erhöht. Die Rotliegendproben der Bohrung A2 haben vor den Experimenten einen spezifischen Oberflächen Mittelwert von 1,204 m²/g ($\sigma_n = 0,274$) und nach den Experimenten einen Mittelwert von 1,222 m²/g ($\sigma_n = 0,247$). Der Median vor den Experimenten lag bei 0,749 m²/g und nach den Experimenten bei 0,999 m²/g. Die CO₂ experimentinduzierte Veränderung auf die spezifischen Oberflächen der Proben aus der Bohrung A1 der Altmark korreliert mit 20,9 % bei einer Signifikanz von $p = 0,540$. Für die Rotliegendbohrung A2 liegt die Korrelation der Veränderung vor und nach den Experimenten bei 96,0 % mit einer hohen Signifikanz von $p = 0,000$.

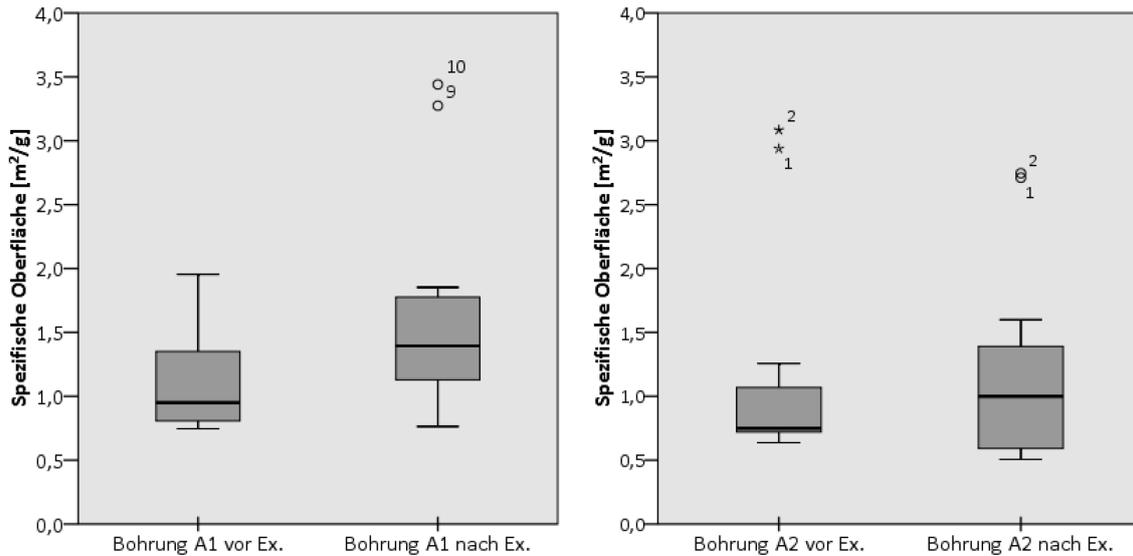


Abb. 68: Box-Whisker Plots mit den Ergebnissen der spezifischen Oberflächenmessungen vor und nach den CO₂-Autoklavenexperimenten an exakt demselben Rotliegendprobenmaterial (je elf Proben) der Bohrung A1 (links) und der Bohrung A2 (rechts).

Dieser gemessene Anstieg der spezifischen Oberflächen nach den Experimenten korreliert mit den Auswertungen aus den FE-REM und AFM Untersuchungen (vgl. Abb. 64, Abb. 65). Durch die (teilweise) Lösung der porenfüllenden Zemente sind zum einen die kornrandständigen Tonminerale in direktem Kontakt zur offenen Pore, erzeugen damit höhere Oberflächen und bewirken somit die höheren Werte in den BET-Daten. Zum anderen besitzen die angelösten Karbonate nach den Experimenten durch gestiegene Rauigkeiten der Mineralalteration deutlich höhere Oberflächen (vgl. Abb. 64).

4.2.8 Quecksilber Porosimetrie nach CO₂-Versuchen

Durch den Intrusionsdruck des Quecksilbers in die Probe während den Quecksilber Porosimetriemessungen, können Rückschlüsse auf Porendurchmesser, Porosität und Porenvolumen der Probe geschlossen werden. Für die vor und nach CO₂-Experiment untersuchte Rotliegendprobe der Bohrung A2 zeigt sich eine Veränderung in Porenfläche, Porendurchmesser, Porenvolumen und Porosität (vgl. Abb. 69). Die Gesamtporenfläche ist in dieser Probe von 0,868 m²/g vor dem Experiment, auf 0,725 m²/g nach dem Experiment gesunken. Die Porosität von 10,05 % vor den CO₂-Versuchen, liegt für diese Probe nach den Versuchen bei 9,70 %. Der durchschnittliche Porendurchmesser ist vom Ausgangswert von 0,195 µm auf 0,222 µm nach den Experimenten gestiegen. Dies liegt an der Häufigkeits-/Volumenzunahme der Poren mit einem Porendurchmesser von 9-10 µm nach den Experimenten. Der Anteil von größeren und großen Poren (-durchmessern) ist nach den Experimenten gesunken (vgl. Abb. 69). Die Ausgangsporenverteilung, die eine leichte bimodale Verteilung zeigte, hat sich nach den CO₂-Versuchen zu einer eher unimodalen Verteilung geändert (vgl. Abb. 69).

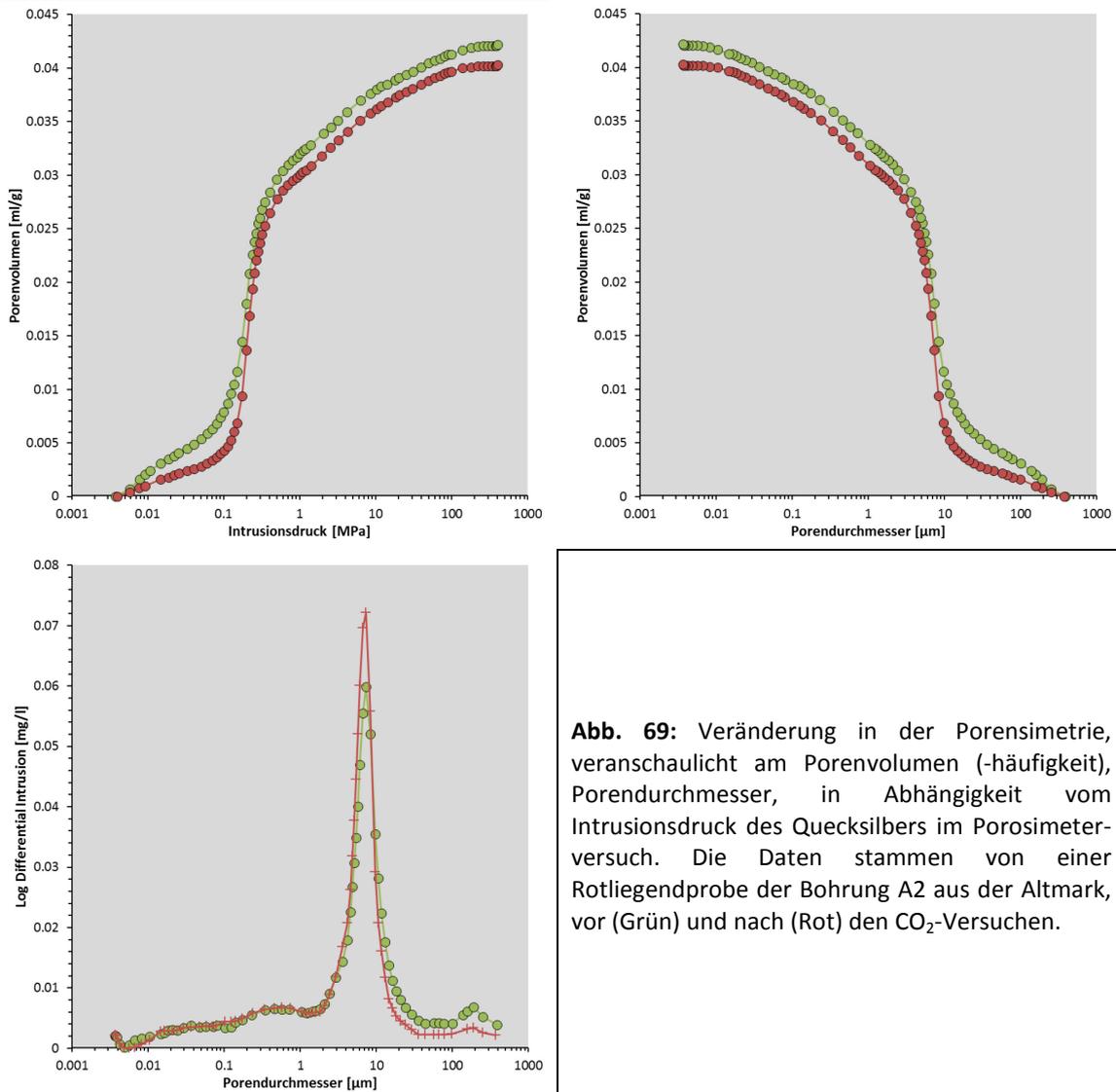


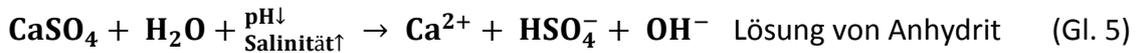
Abb. 69: Veränderung in der Porensimetrie, veranschaulicht am Porenvolumen (-häufigkeit), Porendurchmesser, in Abhängigkeit vom Intrusionsdruck des Quecksilbers im Porosimeter-versuch. Die Daten stammen von einer Rotliegendprobe der Bohrung A2 aus der Altmark, vor (Grün) und nach (Rot) den CO₂-Versuchen.

Die Werte der Hg-Porosimetriebestimmung zeigen, dass die Rotliegendprobe nach den CO₂-Experimenten einen Volumenanstieg bei einem Intrusionsdruck von ca. 0,1 MPa aufweist und das Porenvolumen bei einer Porengröße von ca. 10 μm einen steileren Anstieg erfährt als bei der Messung vor den CO₂-Experimenten (vgl. Abb. 69), was zu der Zunahme des durchschnittlichen Porendurchmessers führt. Die Gesamtporenfläche sinkt im Vergleich dazu. Das liegt, CO₂-Experiment induziert, an der Migration von Feinstpartikeln (PUDLO ET AL., 2015), die die engen Porenhäse, hin zu den großen Poren verstopfen. Diese Poren können damit nach den CO₂-Experimenten nicht mehr mit dem Porennetzwerk kommunizieren. Durch die Lösung von porenfüllenden Zementen konnten zusätzlich neue Porenräume entstehen. Kleine Poren, die z. T. mit Zementen gefüllt waren, konnten CO₂-Experiment induziert, den Porendurchmesser vergrößern. Die bestimmte Abweichung der Porosität dieser einen Probe, im Vergleich zum Ausgangswert, mit 0,35 %, liegt innerhalb der Fehlertoleranz. Die Beobachtung, dass sich die Porenverteilung ändert kann ebenfalls mittels den BET

Messungen verbunden werden. Die nach den Experimenten gemessenen höheren spezifischen Oberflächen weisen ebenfalls darauf hin, dass sich die Porenverteilung ändert. Dies belegen auch die μ -CT Datensätze. Dort zeigen die berechneten petrophysikalischen Ergebnisse, dass nach den Experimenten Änderungen feststellbar sind. Diese treten zum Teil in verschiedenen Raumrichtungen bevorzugt auf. Die experimentell bestimmten Größen der H_e Porosität und N_2 Permeabilität zeigen ebenfalls Änderungen in den Ergebnissen nach den Experimenten. Durch das bei diesen Versuchen verwendete Gas als Migrationsmedium, entgegen dem Quecksilber, können geringste Unwegsamkeiten im subnano Bereich des Porennetzwerks einfacher überwunden werden. Damit sind die Ergebnisunterschiede zwischen dieser Methode, der Hg-Porosimetrie und den auflösungsbedingten CT Scan Ergebnissen zu erklären.

4.3 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse aus den CO₂-Experimenten

Die Ergebnisse aus den CO₂-Versuchen mit Probenmaterial aus dem Buntsandstein und Rotliegend zeigen, dass es deutliche Reaktionen des Sandsteinmaterials während der statischen Autoklavenexperimente unter den jeweils Reservoirbedingungen (Reservoirdruck, Reservoirtemperatur, Formationsfluidzusammensetzung) gegeben hat. In den geochemischen und hydrochemischen Analysen des verwendeten Probenmaterials zeigte sich eine Veränderung der Elementzusammensetzungen während der Versuche. Es kam vor allem zu Veränderungen der Ca-, Mg-, Mn-, Ba- und Fe-Konzentrationen, die korrespondierend im Gestein abnahmen und im Fluid stiegen, bzw. im Fluid verarmten und die Konzentrationen in den geochemischen Analysen der Gesteine anstiegen (NaCl Ausfällung). Die geo- und hydrochemischen Veränderungen in den Ca- und Mn-Konzentrationen konnten mithilfe der Digitalen Mikroskopie, der Rasterelektronenmikroskopie und der Rasterkraftmikroskopie auf (Teil-)Lösungen von blockigen, porenfüllenden Karbonat- und Anhydritzementen zurückgeführt werden. Außerdem sind die genauen Mineralzusammensetzungen von blockigen Zementen in den Proben mittels Mikrosondenmessungen dokumentiert worden. So konnten die Lösungseigenschaften von verschiedenen Zementzusammensetzungen (Karbonat /Anhydrit vs. Quarzzement) kontrolliert werden. Die Lösungsreaktionen in den Proben sind auf eine Änderungen des pH-Werts, induziert durch die CO₂-Zugabe und die damit verbundene Bildung von Kohlensäure zurückzuführen (vgl. Gl. 1). Dabei wurde die Kohlensäure dissoziiert und so der pH-Wert des Formationsfluids gesenkt (vgl. Gl. 2, Gl. 3), sodass eine Lösung unter niedrigen pH-Werten der Karbonatzemente erfolgte (vgl. Gl. 4). Die Senkung des pH-Werts, die hohen Salinitäten der Rotliegend- und Buntsandsteinformationsfluide und die spezifischen Reservoirbedingungen, mit Temperaturen bis zu ≥ 100 °C und Drucken ≥ 10 MPa können zudem zur Lösung von Anhydrit (vgl. Gl. 5) führen (SHUKLA ET AL., 2008; AZIMI ET AL., 2007; BOCK, 1961).



Vor den Experimenten kann das für die Experimente angesetzte Formationsfluid als, auf die beobachteten Mineralphasen hin, nahezu als gesättigt angesehen werden (vgl. Abb. 70). Mit der Zugabe von CO_2 ändert sich jedoch das Sättigungsverhältnis des Formationsfluids für einige Mineralphasen (vgl. Abb. 70). Dabei weisen die Rotliegend- und Buntsandsteinformationsfluide mit CO_2 -Zugabe unter den spezifischen Reservoirbedingungen Untersättigungen für diese Minerale auf (vgl. Abb. 70 A und B). Dies bedingt eine Minerallösung in den Proben und führte zu einem Anstieg der freigesetzten Elemente im Formationsfluid.

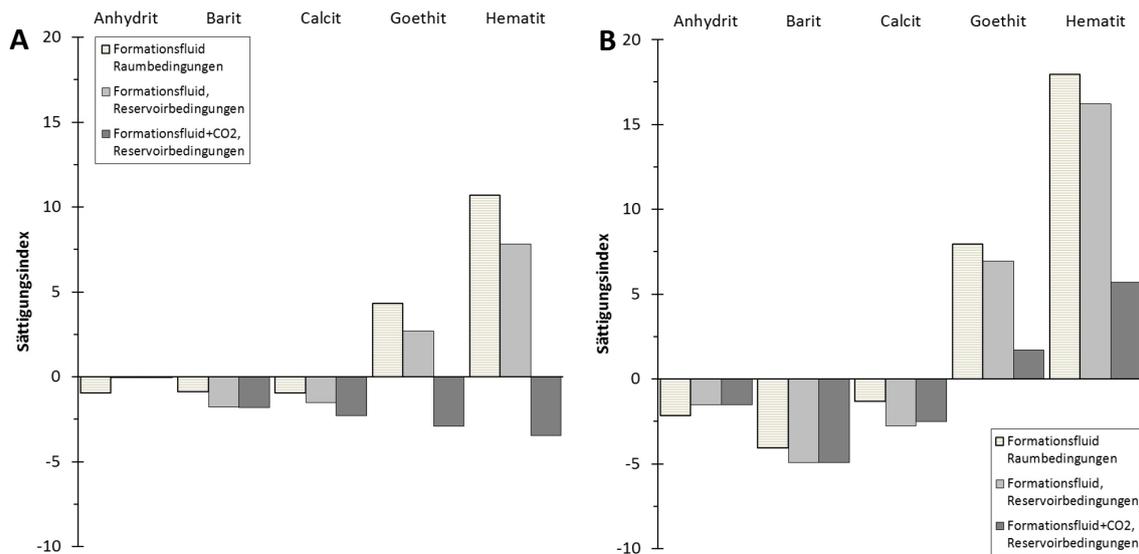


Abb. 70: Mit PHREEQC berechnete Sättigungsindizes in den Rotliegend- (A) und Buntsandstein (B) - Formationsfluiden, unter den Rotliegend- und Buntsandstein-Reservoirbedingungen und einer CO_2 - Atmosphäre.

Durch diese Lösungsreaktionen der in den Gesteinen enthaltenen Karbonate fand eine Pufferreaktion im Fluid-Gesteinssystem statt (vgl. Gl. 1), die den pH-Wert im Formationsfluid über die Experimentlaufzeit wieder stabilisierte und dem Ausgangszustand anglich. Die Beprobung der Formationsfluide und Messungen der physikochemischen Eigenschaften während der Experimente belegen diese Aussage. Durch diese chemischen Reaktionen, die vorrangig zu Beginn der Experimente stattfanden, fand eine Steigerung der Gesteinsporosität statt, wie dies mittels Auswertung der $\mu\text{-CT}$ Daten und der He Porositäts- und Hg Porosimetriemessungen

nachgewiesen werden konnte. Diese Zunahme kann auf die Lösung von porenfüllenden Zementen zurückgeführt werden, durch die neuer Porenraum geschaffen wurde. Der Einsatz der Hg -Porosimetrie bestätigt zudem, dass während der Experimente eine Veränderung der Porengrößen und Porengrößenverteilung in den Proben stattfand. Die Permeabilität der Sandsteine ist durch die Experimente ebenfalls beeinflusst worden. Für Teile der Proben wurden Erhöhungen der gemessenen N_2 -Permeabilitäten festgestellt, die aufgrund neu bzw. besser verbundener Porennetzwerke, induziert durch die Minerallösungen, entstanden sind. Es konnte aber auch eine Reduktion der gemessenen N_2 -Permeabilität an anderen Proben beobachtet werden. Dies ist durch die Migration von feinen Tonmineralen, die durch die Lösung der blockigen Zemente, porenrandständig frei gelegt worden und (zumindest teilweise) mobilisiert wurden, zu erklären. Diese Freilegung feiner porenrandständiger Tonminerale kann, die durch die BET-Messungen belegte Erhöhung der spezifischen Oberflächen in den Proben nach den Experimenten erklären. Diese beschriebenen Phänomene konnten durch Messungen und (fotographischen) Dokumentationen derselben Probenstelle und deren Vergleich vor und nach den Experimenten, mittels Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie nachgewiesen werden. Dabei führt die Freisetzung und Migration solcher Feinstpartikel in der Probe zu Blockaden von feinen Porenhälsen und damit zu einer Verschlechterung der Porennetzwerkverbundenheit und resultiert in der Reduktion der Permeabilität. Eine zusätzliche Möglichkeit die Reduktion der Permeabilität zu erklären ist die Fällung von Chloridsalzen aus den Formationsfluiden. Dies fand vermutlich am Ende bzw. nach den Experimenten statt, als durch die Druckentlastung und Temperatursenkung auf Raumtemperatur die Sättigungsgrenze der Formationsfluide überschritten wurde, so dass die vormals (unter hohen Drucken und Temperaturen) gelösten Salzverbindungen ausfallen konnten. Vermutlich konnten diese später in einigen Proben selbst durch nachträgliches Spülen mit verdünntem Formationsfluid nicht oder nur teilweise gelöst werden. Dies könnte ebenfalls zu einem Verschluss, vor allem in Teilen des sehr feinen Porennetzwerkes geführt haben und somit die beobachtete Reduzierung der N_2 -Permeabilitäten in einigen Proben nach den Experimenten weiter verstärkt haben. Sowohl die Bildung solcher Salzminerale nach den Versuchen bzw. die Migration von freigesetzten Tonpartikeln während der Experimente kann daher auch Ursache für die, im Rahmen der Versuche festgestellten Veränderungen des Verlaufes und der Größe (in Längsrichtung, als auch im Durchmesser) von Migrationsbahnen sein.

4.4 Ergebnisse nach H₂-Experimenten

Nachfolgend sind die Ergebnisse nach den H₂-Autoklavenversuchen an den Sandsteinen des Buntsandstein und Rotliegend gezeigt. Die Versuche an der TU Clausthal dauerten bis zu sieben Wochen. Aufgrund von anfänglichen Lernprozessen bei den Experimenteinstellungen ist die Anzahl der hier ausgewerteten Proben nur gering, weist aber auf Reaktionen von Reservoirsandsteinen während einer H₂-Speicherung im Untergrund hin.

4.4.1 Geo- und Formationsfluidchemie nach H₂-Versuchen

Geochemie

Im Folgenden werden die verschiedenen mittleren Elementkonzentrationsänderungen für die Bohrung A1 und Bohrung A2 im direkten Vergleich gezeigt. Die Ergebnisse der mittleren Mg-Konzentrationen der Rotliegendproben aus der Bohrung A1 sind von 2,53 mg/g vor den Experimenten auf 1,96 mg/g nach den H₂-Experimenten gesunken. Die mittleren Mg-Konzentrationen der Proben aus der Bohrung A2 sind von 1,14 mg/g vor den Experimenten auf 1,35 mg/g nach den H₂-Experimenten gestiegen. Die mittleren Ca-Gehalte der Rotliegendproben aus der Bohrung A1 sind von 16,15 mg/g vor den Experimenten auf 17,77 mg/g nach den Experimenten gestiegen. Die mittleren Ca-Gehalte in den Proben der Bohrung A2 sind von 47,71 mg/G vor den Experimenten auf 26,28 mg/g nach den H₂-Experimenten gesunken. Die mittleren Mn-Konzentrationen in den Rotliegendproben der Bohrung A1 zeigen eine Abnahme von 0,733 mg/g auf 0,624 mg/g nach den H₂-Experimenten. Der mittlere Mn-Gehalt der Rotliegendproben aus Bohrung A2 sind im Vergleich vor und nach den Experimenten annähernd in gleicher Konzentration registriert worden. Vor den H₂-Experimenten lag der mittlere Mn-Gehalt bei 0,665 mg/g, nach den H₂-Experimenten bei 0,667 mg/g. In den Bariumkonzentrationen zeigen sich ebenfalls Unterschiede in den Analysen vor und nach den H₂-Experimenten. Der mittlere Bariumgehalt in den Proben der Bohrung A1 verringerte sich von 0,59 mg/g auf 0,47 mg/g. Die mittleren Ba-Konzentrationen der Bohrung A2 änderten sich von 2,83 mg/g auf 4,89 mg/g nach den H₂-Experimenten. Die mittleren Eisenkonzentrationen in den Proben der Bohrung A1 sind von 5,74 mg/g auf 4,79 mg/g nach den Experimenten gesunken. Die mittleren Eisengehalte in den Proben der Bohrung A2 sind von 1,95 mg/g auf 2,76 mg/g nach den H₂-Experimenten gestiegen. In den mittleren Al-Gehalten zeigen die Proben aus Bohrung A1 eine Abnahme von 29,44 mg/g auf 28,62 mg/g nach den H₂-Experimenten. Die mittleren Al-Konzentrationen der Proben aus Bohrung A2 zeigen einen Anstieg von 21,47 mg/g auf 24,40 mg/g nach den H₂-Experimenten. Der gleiche Trend in den mittleren Konzentrationen der K-Gehalte zeigt sich in den Proben der Bohrung A1. Der mittlere K-Gehalt ist von 17,93 mg/g auf 16,41 mg/g nach den H₂-Experimenten gesunken. Die mittleren K-Konzentrationen in den Proben der Bohrung A2 zeigen den entgegengesetzten Trend.

4 Ergebnisse und Diskussion

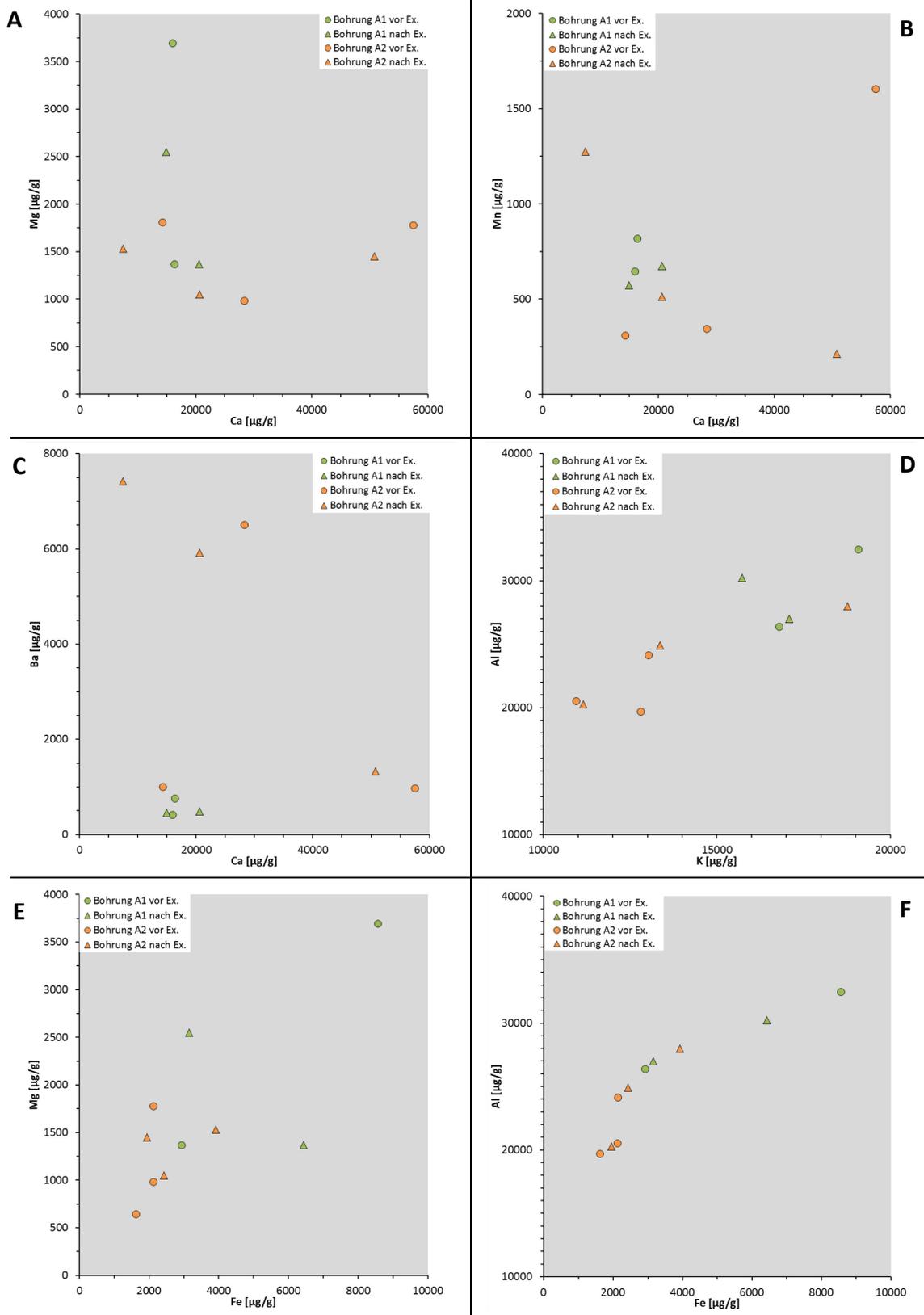


Abb. 71: Geochemische Gesamtgesteinsanalysen (ICP-MS/OES) von fünf Rotliegendeproben vor (Kreise) und nach (Dreiecke) den H₂-Experimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen. In **A** sind die Mg und Ca, in **B** die Mn und Ca, in **C** die Ba und Ca, in **D** sind die Al und K, in **E** die Mg und Fe und in **F** die Al- und Fe-Konzentrationen dargestellt.

Hier steigt der mittlere K-Gehalt von 12,26 mg/g auf 14,43 mg/g nach den H₂-Experimenten. In Abb. 71 sind diese Veränderungen der Elementgehalte infolge der Experimente dargestellt. Die Interpretation der teilweise nur sehr geringen Veränderungen in den Elementgehalten lassen nach Auswertung dieser weniger Probandaten noch keine gesicherten Rückschlüsse auf Veränderungen des siliziklastischen Materials nach den Wasserstoffexperimenten zu. Zieht man zu den Analysen aus der Geochemie, die Änderungen der hydrochemischen Zusammensetzung der Formationsfluide hinzu, können mit diesen Trends jedoch Rückschlüsse auf die H₂-Experiment induzierten Reaktionen gemacht werden.

Formationsfluidchemie

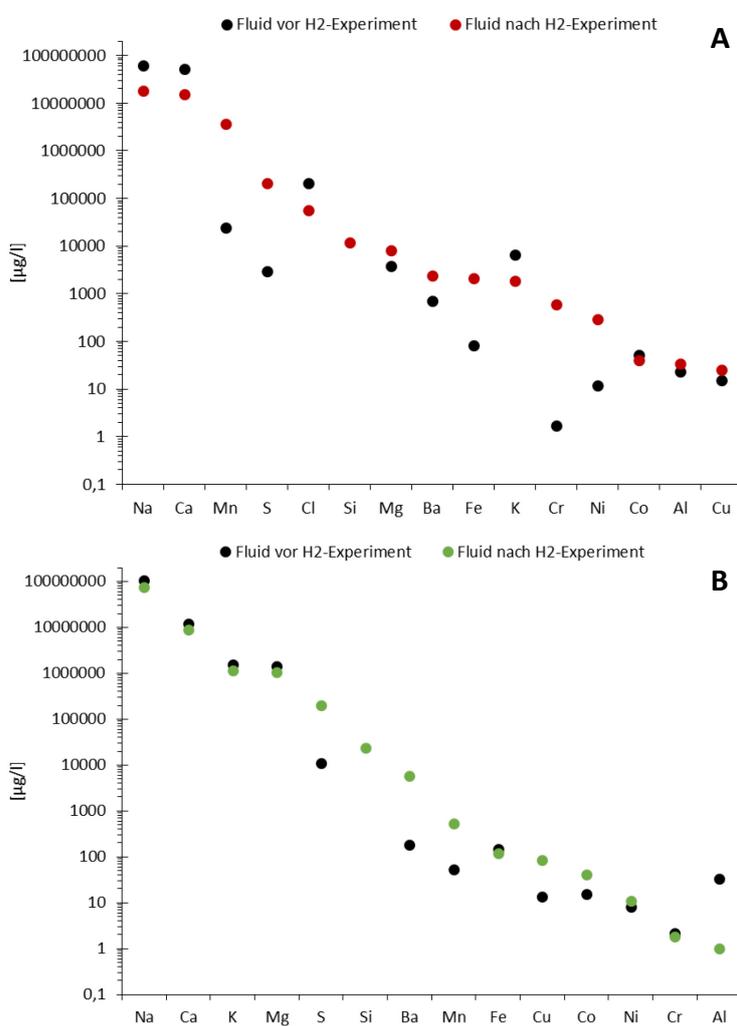


Abb. 72: In **A** sind die vor (schwarze Punkte) und nach (rote Punkte) den Experimenten gemessenen Elementgehalte, angeordnet nach dem Grad der Konzentrationsveränderung der Rotliegendfluide (ICP-MS/OES Analysen), durch die Wasserstoffexperimente dargestellt.

In **B** sind die vor (schwarze Punkte) und nach (grüne Punkte) den Experimenten gemessenen Elementgehalte, wieder angeordnet nach dem Grad der Konzentrationsveränderung der Buntsandsteinfluide (ICP-MS/OES Analysen), durch die Wasserstoffexperimente dargestellt.

Die Silizium- (Si) Konzentration liegt im Fluid vor den Experimenten unterhalb der Nachweisgrenze. Die Standardabweichungen liegen unterhalb der Diagrammauflösung.

Die synthetisch hergestellten Rotliegend und Buntsandstein Reservoirfluide zeigen nach den Experimenten Änderung in der Zusammensetzung (vgl. Abb. 72 und Kapitel 4.1.3). Im Formationsfluid nach den Experimenten ist die mittlere Konzentration von Mangan (Mn), Barium (Ba) und Schwefel (S) zum Teil um mehrere Größenordnungen gestiegen (vgl. Abb. 72, Abb. 73). Die mittleren Gehalte von Eisen (gesamt), Chrom,

Kupfer und Nickel sind in den Fluiden nach den Experimenten ebenfalls in höheren Konzentrationen, im Vergleich zur Ausgangsfluidzusammensetzung, vorhanden (vgl. Abb. 72).

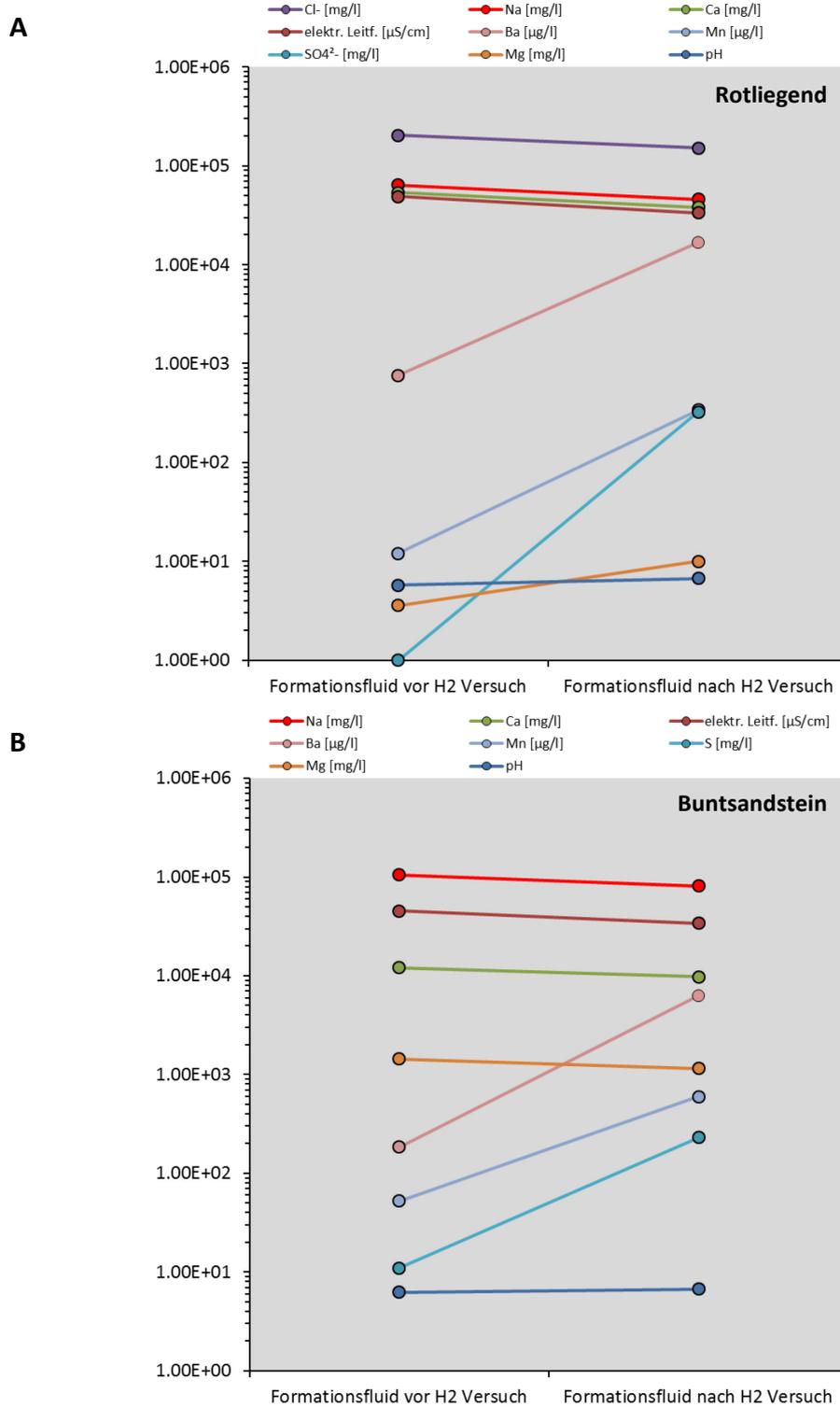


Abb. 73: Vergleich ausgewählter Elementkonzentrationen (ausgedrückt als Mittelwert) und physikochemischer Parameter in Formationsfluiden vor und nach H₂-Experimenten. **A**=Rotliegend (N = 16) und **B**=Buntsandstein (N = 7).

Magnesium und Mangan, als Bestandteile von Karbonaten in den Rotliegendproben sind während der H₂-Versuche in den Konzentrationen im Formationsfluid angestiegen. Dagegen sind die Gehalte für die Elemente Natrium, Calcium, Chlor und zum Teil auch Aluminium nach den Experimenten in den Formationsfluiden erniedrigt (vgl. Abb. 72, Abb. 73). Die Fluide sind während der Experimente in direktem Kontakt mit den Sandsteinproben. Eine Anreicherung der Elemente im Fluid stammt, da der Experimentaufbau geschlossen ist, somit aus der Lösung von Mineralphasen in den Sandsteinen. Eine Verarmung der Elementzusammensetzung (z. B.: Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻) ist durch Mineralneubildungen oder -ausfällungen (nach Druckentlastung, Abkühlung der Experimente und der entnommenen Fluide), wie sie auch aus CO₂-Versuchen beobachtet wurden (vgl. Kapitel 4.2), zu erklären. Die Verarmung von Cl⁻ und Ca²⁺ aus den Rotliegendformationsfluiden ist nach Auswertung des t-Tests mit $r = 0,9986$ (Pearson Korrelation) positiv. Die gleiche Korrelation trifft für die Cl⁻- und Na⁺-Konzentrationen zu, mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,9994$. Eine Ausfällung von NaCl und CaCl₂ aus dem Formationsfluid, durch das Erreichen von Sättigungsgrenzen, kann damit durch die Fluidanalysen angenommen werden. Zusätzlich zu diesen beobachteten Ergebnissen und den Ausfällungen die mittels FE-REM festgestellt wurden (vgl. Abb. 57) konnte ein Anstieg der Na-Konzentrationen und z. T. der Ca-Gehalte in den geochemischen Analysen der Rotliegendproben (vgl. 4.3.1 - Geochemie) nachgewiesen werden. Für die Anreicherung von Ba²⁺ und SO₄²⁻ im Formationsfluid kann dieser Bezug ebenfalls hergestellt werden. Hier liegt der Korrelationskoeffizient zwischen beiden Elementen bei $r = 0,6161$ und ist damit ebenfalls positiv. Somit kann, wie an Barytzementoberflächen (BaSO₄) mittels FE-REM und AFM beobachtet (vgl. Abb. 86), von einer Lösung der Barytzemente in den Proben ausgegangen werden.

Beim Vergleich mittels t-Test der Mittelwerte von Ca²⁺- und SO₄²⁻- ($r = -0,2548$) Konzentrationen im Formationsfluid zeigt sich, dass je höher die SO₄²⁻-Konzentrationen sind, desto weniger Ca²⁺ Ionen sind im Fluid vorhanden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die SO₄²⁻-Gehalte auch durch die Barytlösung und die Ca²⁺-Konzentrationen durch die Karbonatlösung beeinflusst sind. Jedoch deutet der Korrelationskoeffizient $r = -0,2548$ auch auf eine Beteiligung einer Anhydritlösung in den Rotliegendproben hin. Diese Lösungserscheinungen konnten mittels FE-REM, DMS und AFM an Oberflächen der porenfüllenden Zemente ebenfalls an verschiedenen Stellen der Proben festgestellt werden (vgl. Abb. 86, Abb. 88). Durch das Erreichen von Sättigungsgrenzen (Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻) im Formationsfluid (vgl. Abb. 75), fallen die zusätzlichen Ca²⁺ Ionen dann, bei Druckentlastung und Abkühlung nach der Beprobung, umgehend als Salze wieder aus und können im Formationsfluid nicht mehr nachgewiesen werden. Dies erklärt zudem den negativen Trend der Mittelwerte des t-Tests. Da durch diese Reaktionen weniger Ionen im Fluid vorhanden sind, kann somit auch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit des Formationsfluids erklärt werden.

Da in den Karbonaten des Probenmaterials Mg^{2+} und Mn^{2+} enthalten sind (vgl. Abb. 48) weisen die z. T. steigenden Konzentrationen dieser Elemente im Formationsfluid auf eine Lösung von Karbonaten hin. Damit ergibt sich eine weitere Zunahme von Ca^{2+} im Formationsfluid, welche die beschriebene Sättigung des Formationsfluids, in Bezug auf diese Elemente, noch verstärkt.

Der mittlere pH-Wert ($N = 16$) ist bei der Analyse der Rotliegend Formationsfluide von pH 5,72 ($\pm 0,28$) vor den H_2 -Experimenten auf pH 6,74 ($\pm 0,23$) nach den maximal sieben Wochen andauernden Wasserstoffexperimenten gestiegen (z. B. Abb. 74).

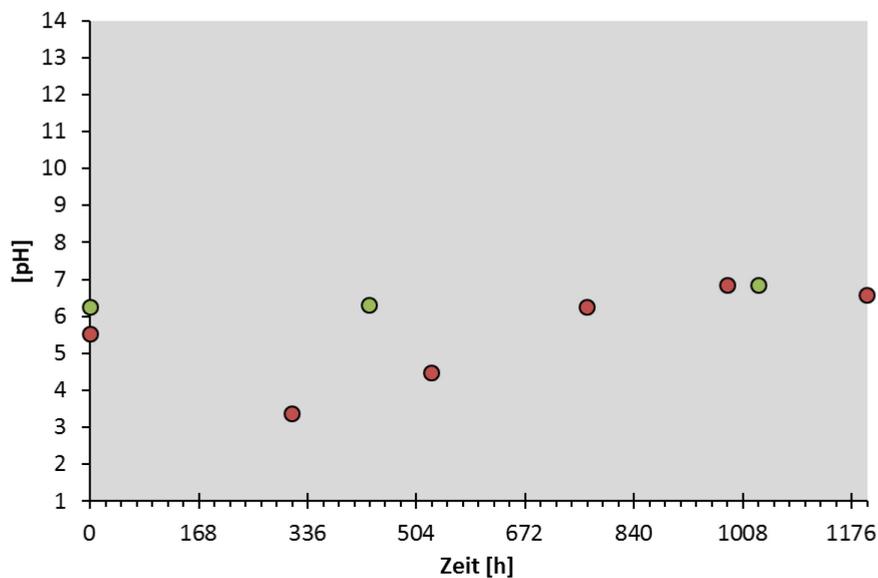


Abb. 74: Gezeigt ist die pH-Wert Veränderung im Formationsfluid über die Experimentlaufzeit von über sieben Wochen (1176 h). Die hier gezeigten pH-Werte sind jeweils unter Raumtemperatur, nach der Beprobung während des laufenden Experiments, gemessen worden. (Rot = Rotliegendformationsfluid; Grün = Buntsandstein Formationsfluid).

Die Messungen des pH-Wertes fanden unter Raumtemperaturen statt und nicht unter Experimentbedingungen im Autoklaven, da die erhältlichen Messgeräte nicht für solche Extrembedingungen ausgelegt sind. Aus der Literatur (MYRTTINEN ET AL., 2015) ist bekannt, dass die pH-Werte bei hohen Temperaturen und Drucken zu denen bei Raumtemperatur gemessenen Werten um bis zu pH 2,00 nach unten korrigiert werden müssen (vgl. Kapitel 4.2.1). Im direkten zeitlichen Vergleich der gemessenen pH-Werte während der Wasserstoffversuche zeigt sich, dass die pH-Werte für beide Formationsfluide über die Experimentlaufzeit nicht konstant gewesen sind und gerade der pH-Wert des Rotliegend Formationsfluid in den ersten beiden Wochen des Versuchs stark im sauren Bereich lag (vgl. Abb. 74). Die Veränderung des pH-Wertes in den neutralen pH Bereich, über die Dauer des statischen Versuchs, ist durch eine Lösung der Karbonatzemente und damit einer Pufferwirkung zu erklären. Dies ist durch die Fluidanalysen (vgl. Abb. 72, Abb. 73, Abb. 74) und durch die Alterationsveränderungen an den Oberflächen der karbonatischen Zemente (vgl. Abb. 85) nachweisbar.

Mittels der Software PHREEQC sind die Ausgangsformationsfluide (ICP-Analysen) auf die Sättigung gegenüber den beschriebenen gelösten Mineralphasen überprüft worden (vgl. Abb. 75 A). Dabei zeigt sich, dass das Rotliegend Ausgangsformationsfluid, unter Ausgangsbedingungen (120 °C, 20 MPa) in Bezug auf CaSO_4 (SI = 0,00) und CaCO_3 (SI = -0,23) als gesättigt angenommen werden kann; gleiches gilt für die Phasen Fe_2O_3 , NaCl und KCl (vgl. Abb. 75 A). Die Konzentration von BaSO_4 (SI = -1,75) liegt im Trend im untersättigten Bereich. Eine Lösung der Mineralphasen, als Relikt einer Untersättigung im genutzten Formationsfluid, kann mithilfe dieser Überprüfung entkräftet werden. Nach den Experimenten zeigen die Modellierungen mit PHREEQC, dass die Mineralphasen CaSO_4 (SI = 0,72), CaCO_3 (SI = 1,23), BaSO_4 (SI = 0,62) übersättigt im Formationsfluid (120 °C, 20 MPa) vorliegen und damit eine Anreicherung im Formationsfluid durch Lösung aus den Proben erfolgt ist. Eine teilweise Ausfällung dieser Mineralphasen aus dem Formationsfluid vor der ICP Analyse kann aufgrund einer Übersättigung, der Abkühlung und des Druckausgleichs nach den Versuchen angenommen werden. Dies kann wiederum Einfluss auf die petrophysikalischen Eigenschaften der Proben haben (vgl. 4.3.2).

Das Buntsandsteinformationsfluid weist zu Beginn der Versuche (100 °C, 10 MPa), nach der Modellierung (PHREEQC) der Sättigungsindizes (vgl. Abb. 75 B), eine Sättigung von CaCO_3 (SI = -0,61) auf. Der berechnete Werte für Anhydrit (CaSO_4) weist einen Trend hin zur Untersättigung im Formationsfluid (SI = -1,52) auf. Baryt (BaSO_4) liegt im Formationsfluid untersättigt (SI = -4,91) vor. Die Salzgehalte der Buntsandsteinformationsfluide sind in Bezug auf NaCl (SI = -0,28) gesättigt, während die Konzentration von KCl (SI = -2,36) tendenziell eine Untersättigung belegt. Nach den Wasserstoffexperimenten zeigt die Modellierung der ICP Analysen mittels PHREEQC eine Übersättigung von CaCO_3 (SI = 0,07) im Formationsfluid. Auch BaSO_4 (SI = -0,11) und CaSO_4 (SI = -0,38) zeigen, im Vergleich zu den modellierten Indizes vor den Experimenten, einen Trend zur Sättigung im Formationsfluid. Eine Ausfällung der Cl-Salze und Karbonate aus dem Formationsfluid, nach den Experimenten, ist wie bei den Rotliegendproben anzunehmen.

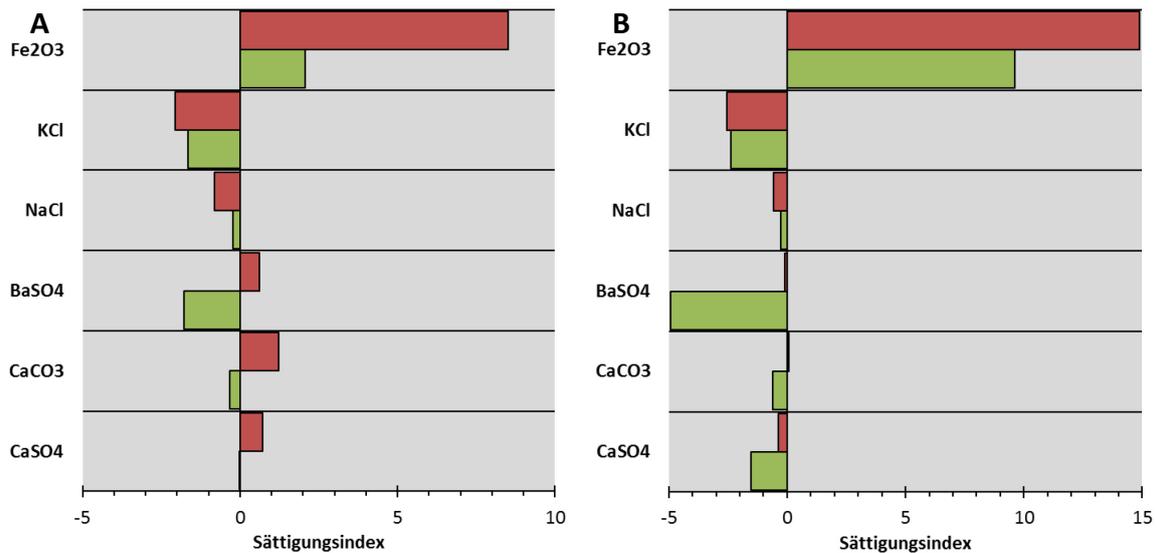


Abb. 75: Hier sind die, mittels PHREEQC berechneten, Sättigungsindizes für **A:** das Rotliegendesfluid vor (Grün) und nach (Rot) den H₂-Experimenten und **B:** des Buntsandsteinfluids vor (Grün) und nach (Rot) den H₂-Experimenten unter Reservoirbedingungen gezeigt.

4.4.2 Petrophysikalische Ergebnisse nach H₂-Versuchen

Die petrophysikalischen Änderungen, die durch die H₂-Experimente induziert sind, sind in Abb. 76 und Abb. 77 gezeigt. Im direkten Vergleich der Daten aus den drei verschiedenen Probenlokationen zeigt sich, dass die gemessenen N₂Permeabilitäten insgesamt nach den Experimenten zurückgegangen oder auf gleichem Niveau geblieben sind. Die ermittelten HePorositäten zeigen für alle Lokationen und alle Proben unterschiedliche Reaktionen. So konnte an vier der gemessenen fünf Buntsandsteinproben eine Zunahme der Porosität festgestellt werden. Lediglich bei einer Buntsandsteinprobe sinkt der gemessene Porositätswert. Von den acht Rotliegendesproben zeigen drei Proben der Bohrung A2 Porositätszunahmen nach den Experimenten. Drei weitere Plugs der Bohrung A2 zeigen einen Verlust an Porosität. Die zwei Proben der Bohrung A1 weisen ebenfalls je eine Porositätszunahme und eine Probe eine Abnahme der Porosität auf (vgl. Abb. 76). Insgesamt zeigen die Ergebnisse nach den Wasserstoffexperimenten in der Statistik eine Zunahme der Porosität für die Buntsandsteinproben (vgl. Abb. 76). Die Rotliegendesproben zeigen insgesamt eine Porositätsabnahme in der Statistik (vgl. Abb. 77). Die Ergebnisse der ermittelten N₂Permeabilität nach den Experimenten liegen im Bereich der Fehlertoleranz (vgl. Abb. 77).

getrocknet worden. Dabei wurde die Konzentration der Ionen im Spülwasser kontrolliert, bis die Salzkonzentration nur noch gering nachweisbar gewesen ist. Bei der Auswertung der μ -CT Daten zeigt sich, dass die H_2 -Experimente die Porositäts- und Permeabilitätseigenschaften in verschiedene Raumrichtungen unterschiedlich beeinflusst haben (vgl. Kapitel 4.4.3), was eine Auswirkung auf die petrophysikalischen Messungen haben kann. Die Heterogenität der Proben hat zudem ebenfalls Einfluss auf die unterschiedlichen petrophysikalischen Ergebnisse.

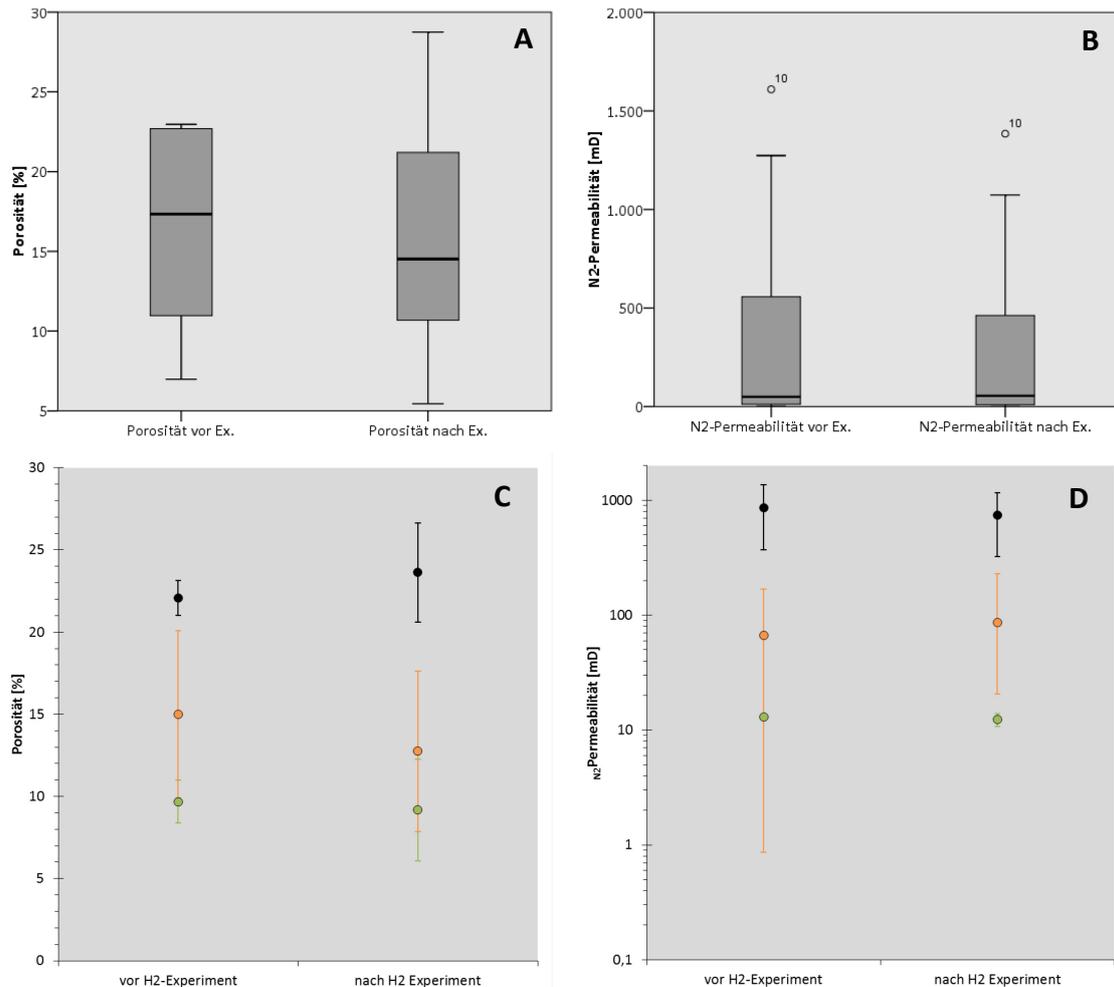


Abb. 77: In Abbildung **A** ist ein Box-Whisker-Plot für die Porositätswerte vor und nach den Wasserstoffversuchen, mit den Werten aller Proben gezeigt. In Abbildung **B** ist ein Box-Whisker-Plot für die Ergebnisse aller Permeabilitätsmessungen vor und nach Wasserstoffexperimenten gezeigt. In **C** sind die Mittelwerte und Standardabweichung (Fehlerbalken) für Porosität und in **D** die Mittelwerte und Standardabweichungen der Permeabilität von den hier gezeigten 13 Proben, die für die H_2 -Autoklavenbatchexperimente verwendet worden sind gezeigt. In Grün sind die Proben der Bohrung A1, in Orange die Proben der Bohrung A2 aus dem Rotliegend abgebildet. Schwarz steht für die Buntsandsteinproben.

4.4.3 μ -CT Daten nach H_2 -Versuchen

Durch die zerstörungsfreie Analyse und Beobachtungsmethode der hochauflösenden Computertomographie können die Auswirkungen der durch die Wasserstoffexperimente induzierten Mineralveränderungen eins-zu-eins an einer Probe festgemacht werden.

Hierbei zeigt sich, dass sich der Porenraum bzw. die Porengrößenverteilung nach den Versuchen verändert hat (vgl. Abb. 78). Vor den Experimenten sind in den Buntsandsteinproben viele kleinere Poren häufig. Nach den Experimenten verschiebt sich die Porengrößenhäufigkeit eher zu größeren Porendurchmessern (vgl. Abb. 78). Zudem ist die Standardabweichung vom Mittelwert nach den Experimenten geringer ($\sigma = 9,75 > \sigma = 8,93$).

Bei den Rotliegendproben aus der Altmark gab es vor den Experimenten viele kleine Poren, nach den Experimenten zeigten sich bei diesen Proben nur geringe Veränderungen von $< 5\%$ in den Korngrößenklassen mit Porendurchmessern zwischen $50-75\ \mu\text{m}$ und $75-100\ \mu\text{m}$ (vgl. Abb. 78).

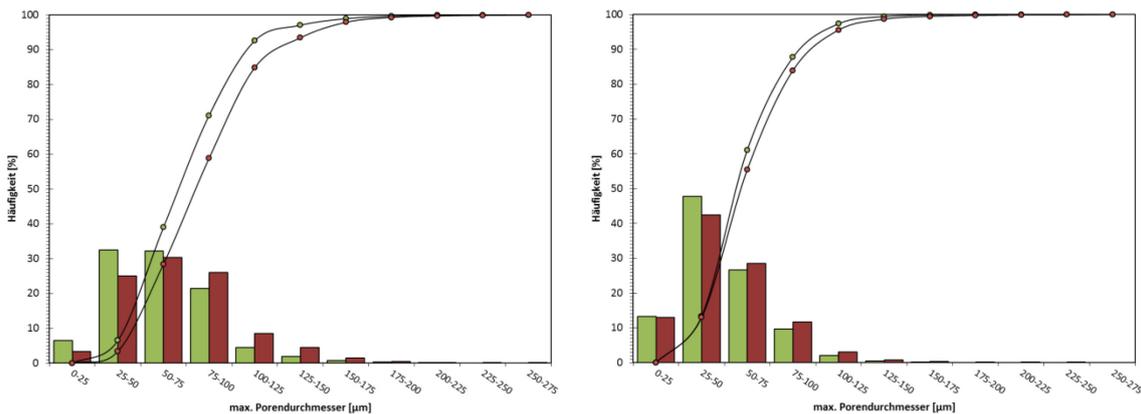


Abb. 78: Beispiele der Veränderung der aus den CT Daten modellierten Porendurchmesser von derselben Buntsandsteinprobe (links) und Rotliegendprobe (rechts) vor (Grün) und nach (Rot) den Wasserstoff Experimenten. Die Häufigkeiten der definierten Porendurchmesserklassen sind als Säulen, die kumulativen Häufigkeiten der Porendurchmesser sind als Linien im Diagramm dargestellt.

Während bei den Rotliegendproben die Porenanzahl nach den Experimenten leicht steigt, vor allem mit kleineren Porendurchmessern ($< 100\ \mu\text{m}$), lassen sich bei den Buntsandsteinproben nach den Experimenten weniger Poren identifizieren aber dafür größere Porendurchmesser ($> 75\ \mu\text{m}$) feststellen. Insgesamt ist die Porosität der Buntsandsteinproben nach den Experimenten höher und die der Rotliegendproben verändert sich nach den Experimenten kaum im Vergleich zum Ausgangswert (vgl. Abb. 78, Abb. 79).

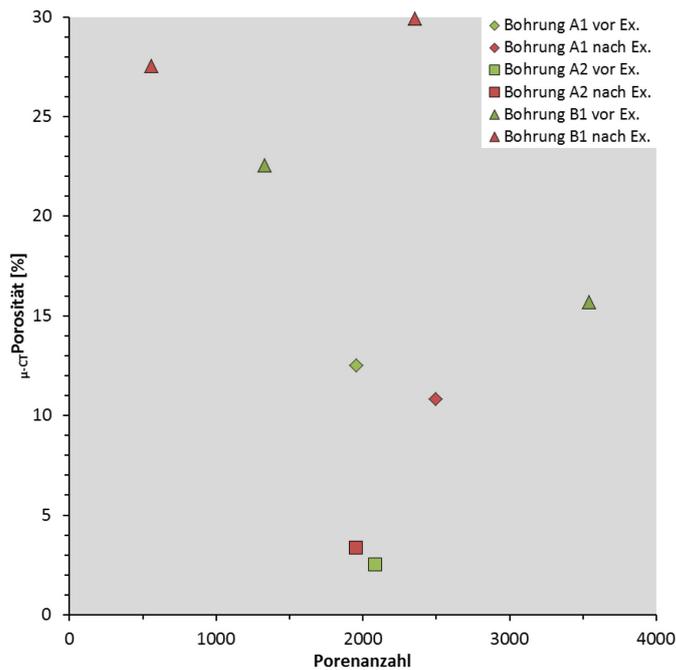


Abb. 79: Gezeigt sind, an Beispielen von vier Proben, die Veränderungen der Porenanzahl und der Porosität in den CT Datensätzen. In Grün sind die Werte vor den Experimenten, in Rot die Ergebnisse nach den Experimenten an exakt denselben Proben dargestellt.

Die Auswertung und der Vergleich der mittels μ -CT modellierten Daten von der gleichen Probe vor und nach den H₂-Versuchen unter Reservoirbedingungen zeigen deutliche Unterschiede. Im direkten Vergleich eines Ausschnitts derselben Probe (vgl. Abb. 80) zeigt sich beim Betrachten des segmentierten Porenraums (Rot = vor Experiment, Grün = nach Experiment) eine deutlichere Porenraumbildung nach den Wasserstoffversuchen. In den verschiedenen Grautönen sind die verschiedenen dichten Mineralphasen abgebildet. Ein Vergleich der verschiedenen Mineralphasen lässt ebenfalls Änderungen derselben Probe nach den Experimenten deutlich werden. Bei der blockig zementierten Buntsandsteinprobe (vgl. Abb. 81, Abb. 82) zeigt sich bei dem Vorher-nachher-Experimentvergleich (vgl. Abb. 81 A-B) eine Abnahme der hellgrauen Flächen, die Karbonatzemente charakterisieren. Diese sind dichter als die umgebenden Quarz- und Feldspatminerale, die in den CT Datensätze einen dunkleren Grauton (geringere Absorption) repräsentieren. Der segmentierte Porenraum in dem Bereich der Fototafel (vgl. Abb. 82 A-B) zeigt eine Zunahme des Porenraums vom Rand hin zur Mitte der Zementfüllung, im Vorher(Orange)-nachher(Grün)-Experimentvergleich.

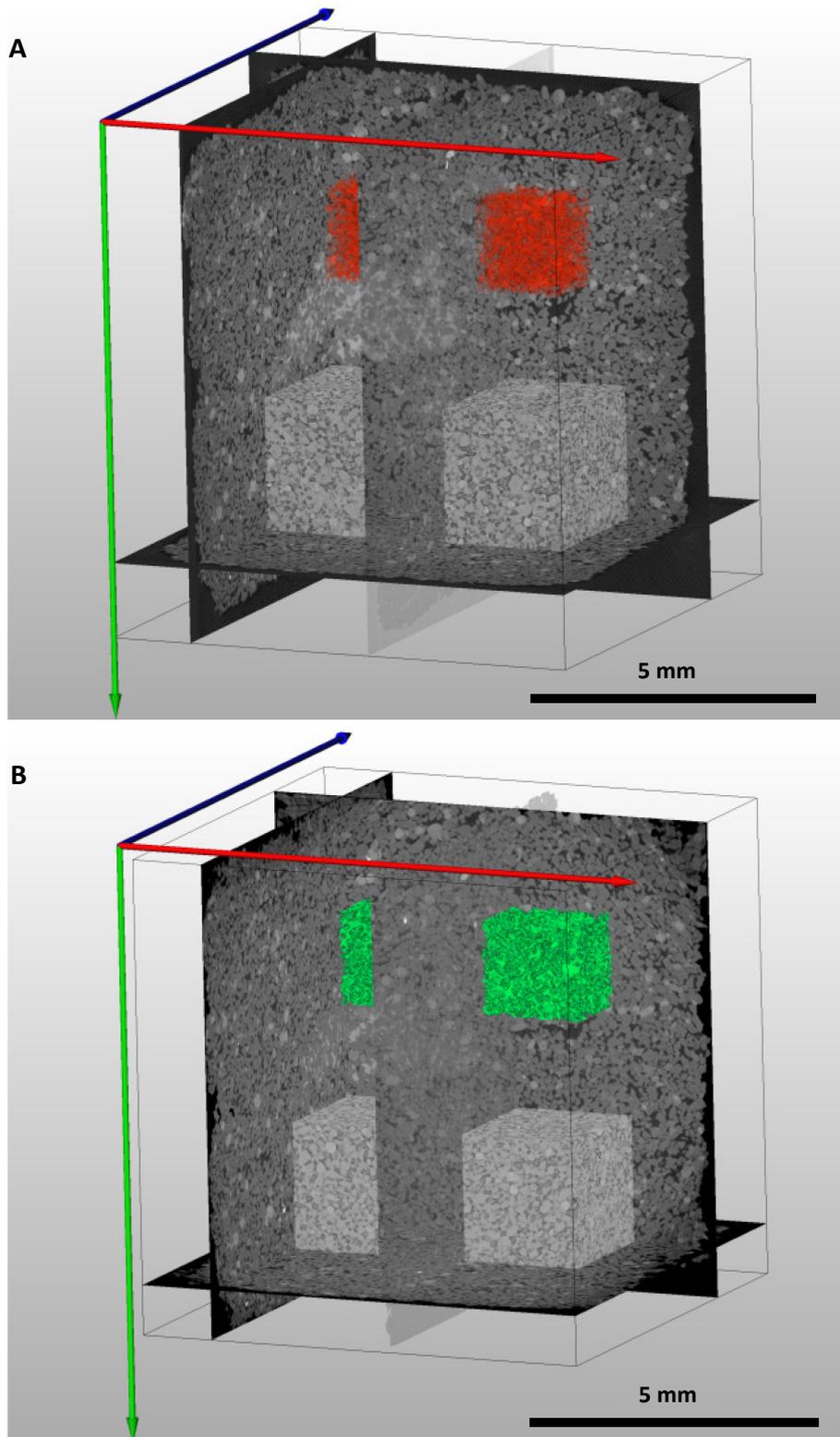


Abb. 80: Übersicht der gewonnenen CT Datensätze vor (A) und nach (B) den Wasserstoffexperimenten unter Reservoirbedingungen. Die Daten zeigen Schnitte durch den 1 cm^3 Würfel (2D Bilder). Die grüne Achse gibt die Y-Richtung, die schwarze Achse die Z-Richtung und die rote Achse die X-Richtung an. Im unteren Bereich ist dabei die gesamte Festmasse als Block dargestellt. Die orangen und grünen Bereiche kennzeichnen den segmentierten Porenraum (schwarz in den 2D Scheiben). Gezeigt ist dieselbe Probe im Vorher-nachher Vergleich.

Dabei sind vorhandene Porenräume vergrößert, neue Porenraumverbindungen geschaffen worden und zudem nur wenig neue, kleinere Poren (vgl. Abb. 79, Abb. 81, Abb. 82 A-D) entstanden.

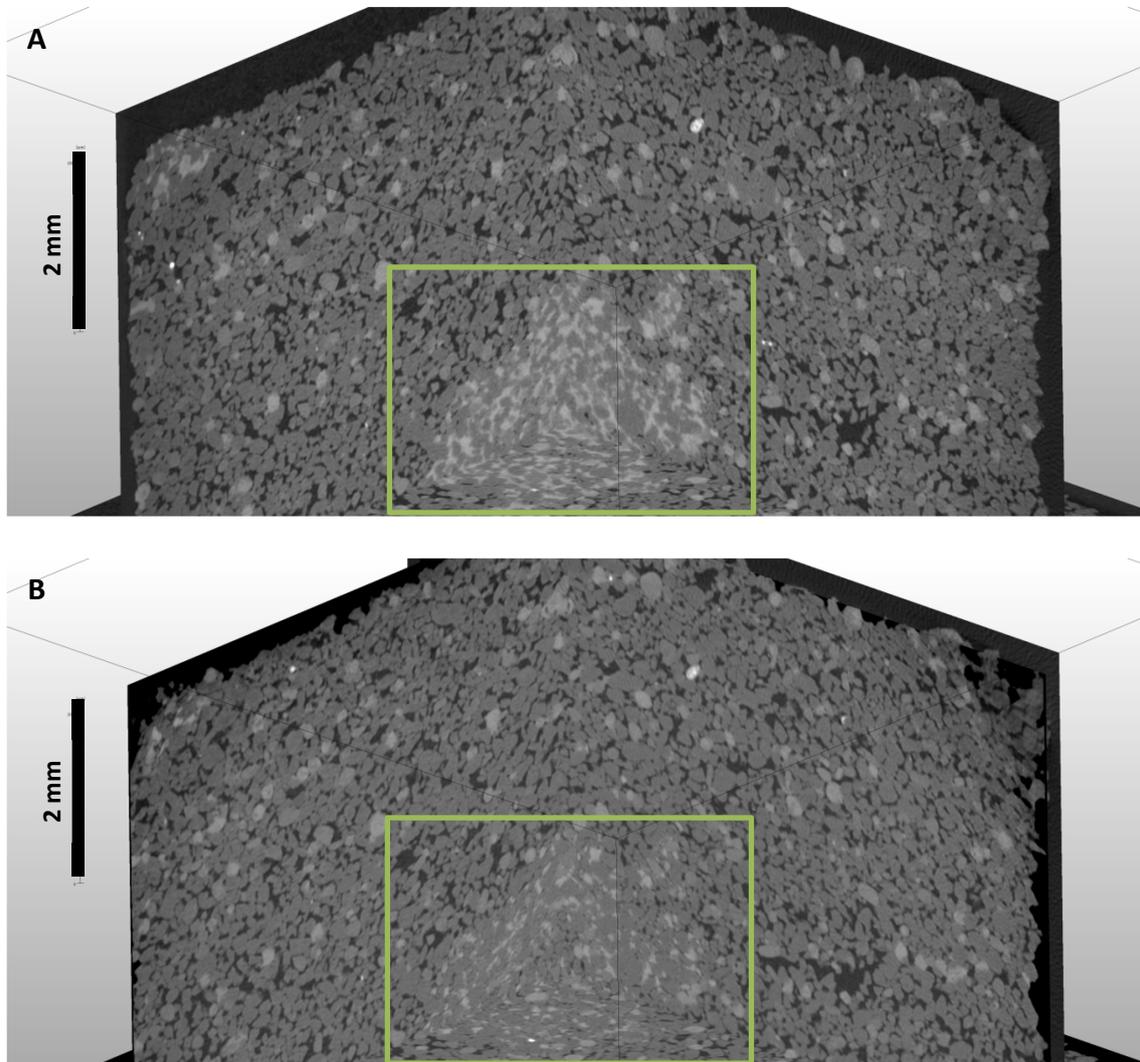


Abb. 81: Die Fototafel zeigt einen Bereich einer Buntsandsteinprobe, vor (A) und nach (B) den Wasserstoffexperimenten, der blockig, porenfüllend mit Karbonatzement besetzt ist (Hellgrau in A und B). Der mittels grünem Kasten hervorgehobene Bereich zeigt den gleichen Ausschnitt derselben Probe vor und nach den Experimenten (vgl. Abb. 82 A und B).

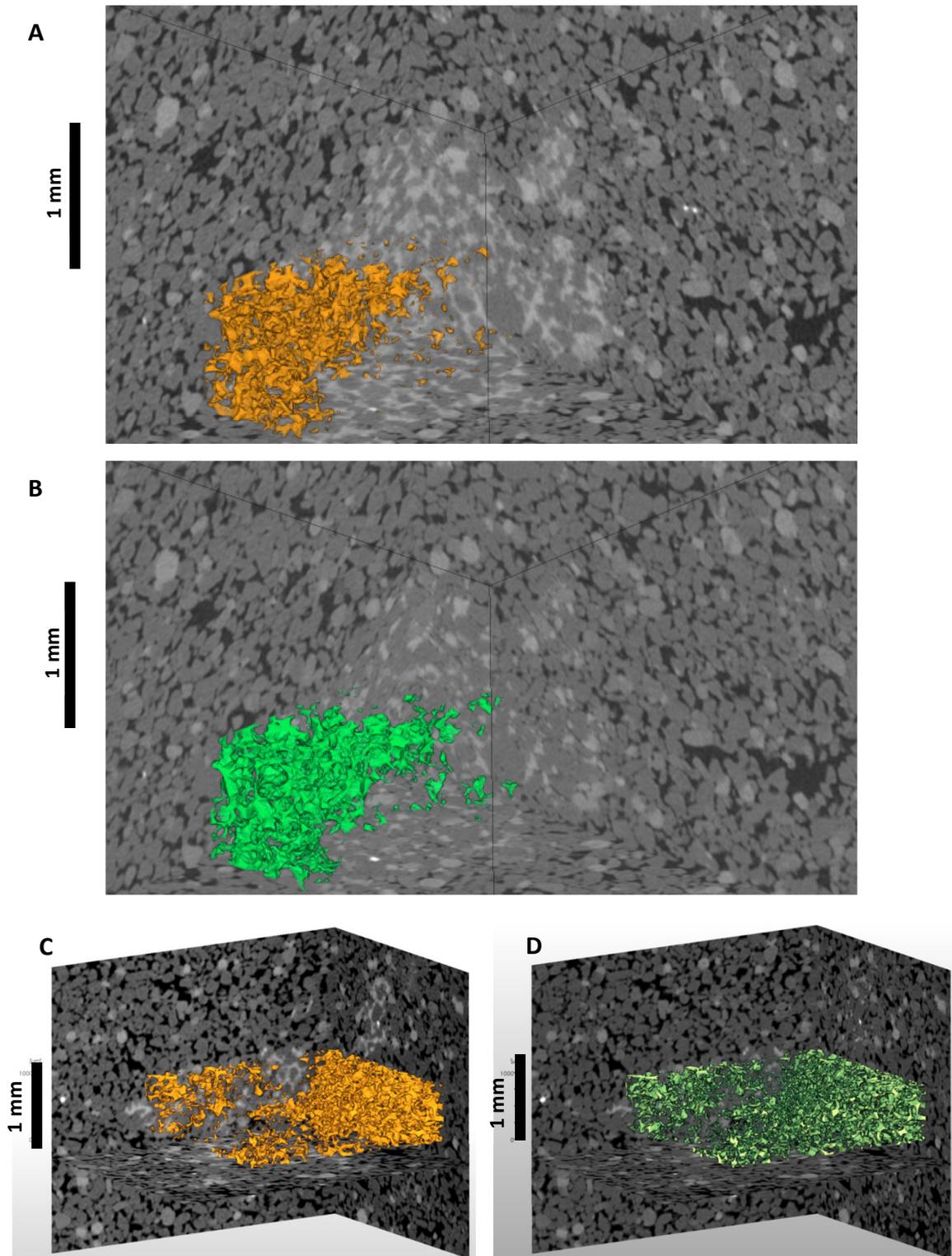


Abb. 82: In den Fotos **A** und **B** ist der Ausschnitt aus Abb. 81 A und B zu sehen. Der segmentierte Porenraum ist farbig hervor gehoben. Orange zeigt die Verteilung des Porenraums vor den H₂-Experimenten (**A** und **C**), Grün zeigt die Verteilung nach den H₂-Experimenten (**B** und **D**). Eine deutliche Abnahme des Karbonatzements nach den Versuchen ist zu beobachten, sowie eine Zunahme der Porosität (vgl. A bis D).

Die petrophysikalischen Eigenschaften, die aus den CT Daten generiert worden sind zeigen im Vorher-nachher-Experimentvergleich für die Buntsandsteinproben und Rotliegendproben unterschiedliche Eigenschaften.

Die Sandsteine aus dem Buntsandstein zeigen nach den Experimenten höhere Porositätswerte, die mit einer Verringerung der Porenanzahl einhergehen (vgl. Abb. 79). Die Permeabilitätswerte sind nach den Experimenten ebenfalls höher im Vergleich zu den Werten vor den H₂-Experimenten (vgl. Abb. 83).

Die Sandsteine aus dem Rotliegend zeigen nach den Wasserstoffexperimenten unterschiedliche Ergebnisse. Die aus den μ -CT Daten berechnete Porosität und Permeabilität der Rotliegendprobe aus der Bohrung A2 zeigt nach den H₂-Experimenten höhere Werte (vgl. Abb. 83). Die Rotliegendprobe aus der Bohrung A1 weist nach den H₂-Experimenten niedrigere Porositäts- und Permeabilitätswerte auf (vgl. Abb. 83). Diese Ergebnisse verhalten sich entgegengesetzt zur Porenanzahl. Die in der Rotliegendprobe aus Bohrung A2 registrierten Poren sind nach den Experimenten in geringerer Anzahl vorhanden. Im Vergleich dazu steigt die Porenanzahl in der Rotliegendprobe aus Bohrung A1 (vgl. Abb. 79). Bei dem Vergleich der Porennetzwerkgewundenheiten (Tortuosität) zeigt sich bei den Rotliegendproben (vgl. Abb. 84), dass die Experimente ebenfalls Auswirkungen auf diese Eigenschaft haben und richtungsabhängig sind. Während bei einer Sandsteinprobe der Altmark die Tortuosität in Z- und Y-Richtung nach den Experimenten gestiegen ist, verringert sich die Gewundenheit des Porennetzwerkes bei der gleichen Probe in X- Richtung (vgl. Abb. 84 Dreieck). Bei der zweiten Rotliegendsandsteinprobe ist dieses Verhalten ebenfalls feststellbar. Diese Eigenschaftsänderungen der Tortuosität haben ebenfalls Einfluss auf die Diffusivität. Mit höheren Tortuositäten sinkt die Diffusivität in den Proben, dies aber richtungsabhängig, unterschiedlich stark und kann auf Schichtungen hinweisen (vgl. Abb. 84).

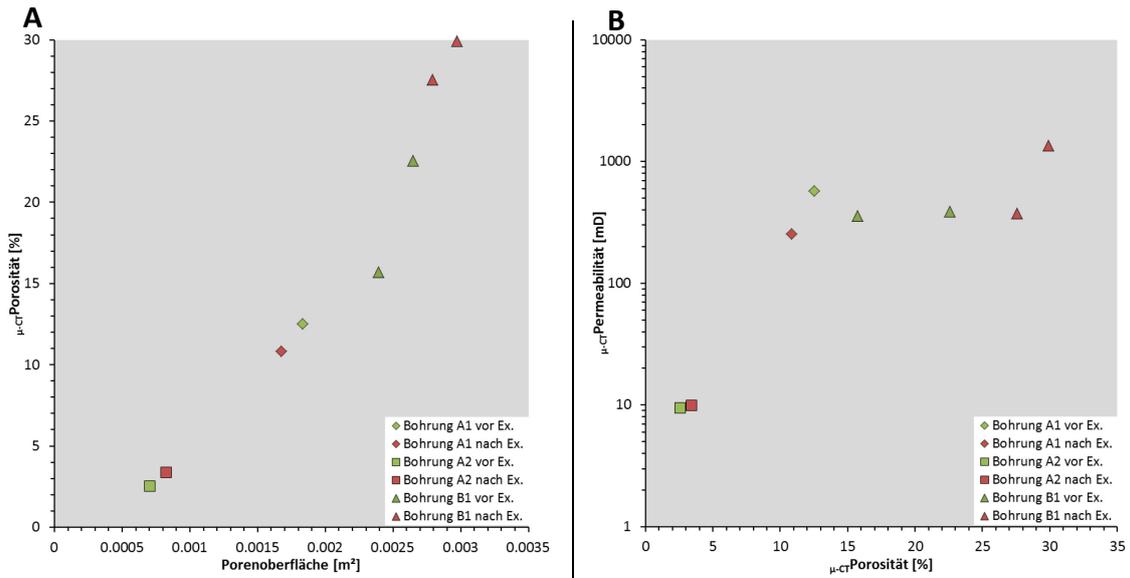


Abb. 83: Veränderung der mittels μ -CT Daten berechneten Porosität und Porenoberfläche (**A**) von vier Proben im Vergleich vor (Grün) und nach (Rot) den H_2 -Experimenten. Die mittels μ -CT Daten berechneten Porositäten und Permeabilitäten von vier Proben, vor und nach H_2 -Experimenten sind in **B** gezeigt. Die Symbole repräsentieren die Bohrungszugehörigkeit.

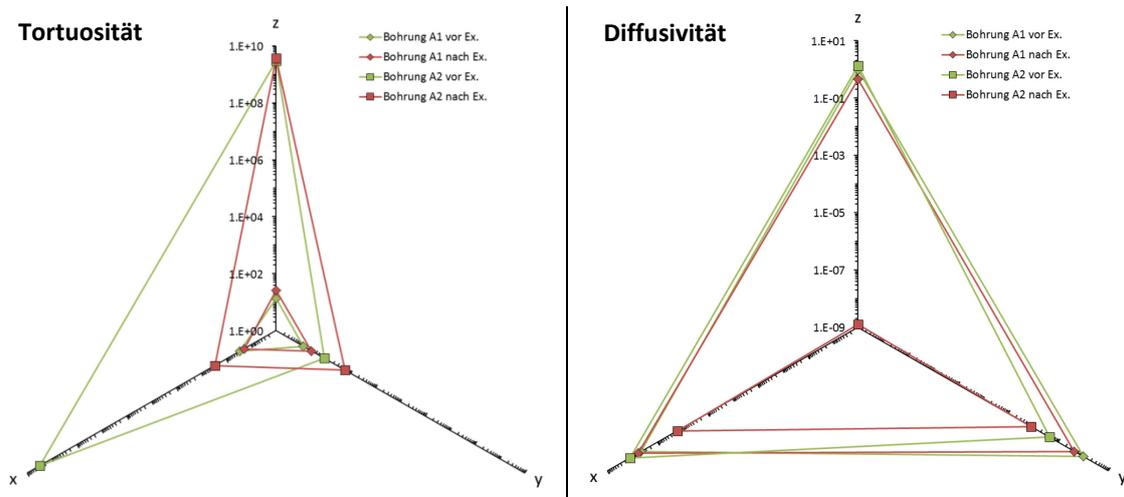


Abb. 84: Die Veränderungen der Tortuosität (Links) und der Diffusivität (rechts) in den Raumrichtungen X, Y und Z von zwei Rotliegendproben der Bohrung A1 im Vorher (Grün) -nachher (Rot) H_2 -Experimentvergleich.

4.4.4 FE-REM und AFM nach H_2 -Versuchen

Die mittels Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) vor den Experimenten markierten und nach den Experimenten noch einmal untersuchten Proben zeigen für einige Mineralphasen deutliche Veränderungen (vgl. Abb. 85). In den Sandsteinen aus dem Rotliegend, in denen blockig auftretende Calcizemente vorkommen, sind nach den Experimenten deutliche Lösungsstrukturen in den vorher markierten Bereichen zu erkennen (vgl. Abb. 85). Dies zeigt sich in den REM Aufnahmen, die nach den Experimenten, trotz kurzzeitigen Spülens der Proben,

noch deutliche Salzausfällungen auf den Proben aufweisen (vgl. Abb. 85). Die AFM Untersuchungen zeigen, dass es zu einer Reliefausprägung gekommen ist. Während vor den Versuchen die Karbonate glatte Oberflächen besaßen (vgl. Abb. 85 A, C, E), weisen diese, nach den Experimenten kleine Lösungsstrukturen („Löcher/Spalten“) auf (vgl. Abb. 85 B, D, F). Dieses Relief ist, im Vergleich zu den nicht alterierten Quarzmineralen als Vergleichsoberfläche, als Relikt der Lösung der Calcitzemente ausgebildet. Neben den Calcitzementen sind auch Baryt- und Anhydritzemente, wie sie in den Rotliegendproben aus der Altmark ebenfalls häufig vorkommen, nach den H₂-Autoklavenbatchexperimenten alteriert (vgl. Abb. 86). Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigen bei Betrachtung derselben Probenstellen vor und nach den Experimenten deutliche selektive, nur den Baryt und Anhydrit betreffende, Alteration der Proben. Die Oberflächen der Quarze als Vergleichsoberfläche weisen keine Alterationen auf. Die Quarze zeigen lediglich dünne Überzüge von Salzsichten, ausgefällt aus dem Formationsfluid (vgl. Abb. 86).

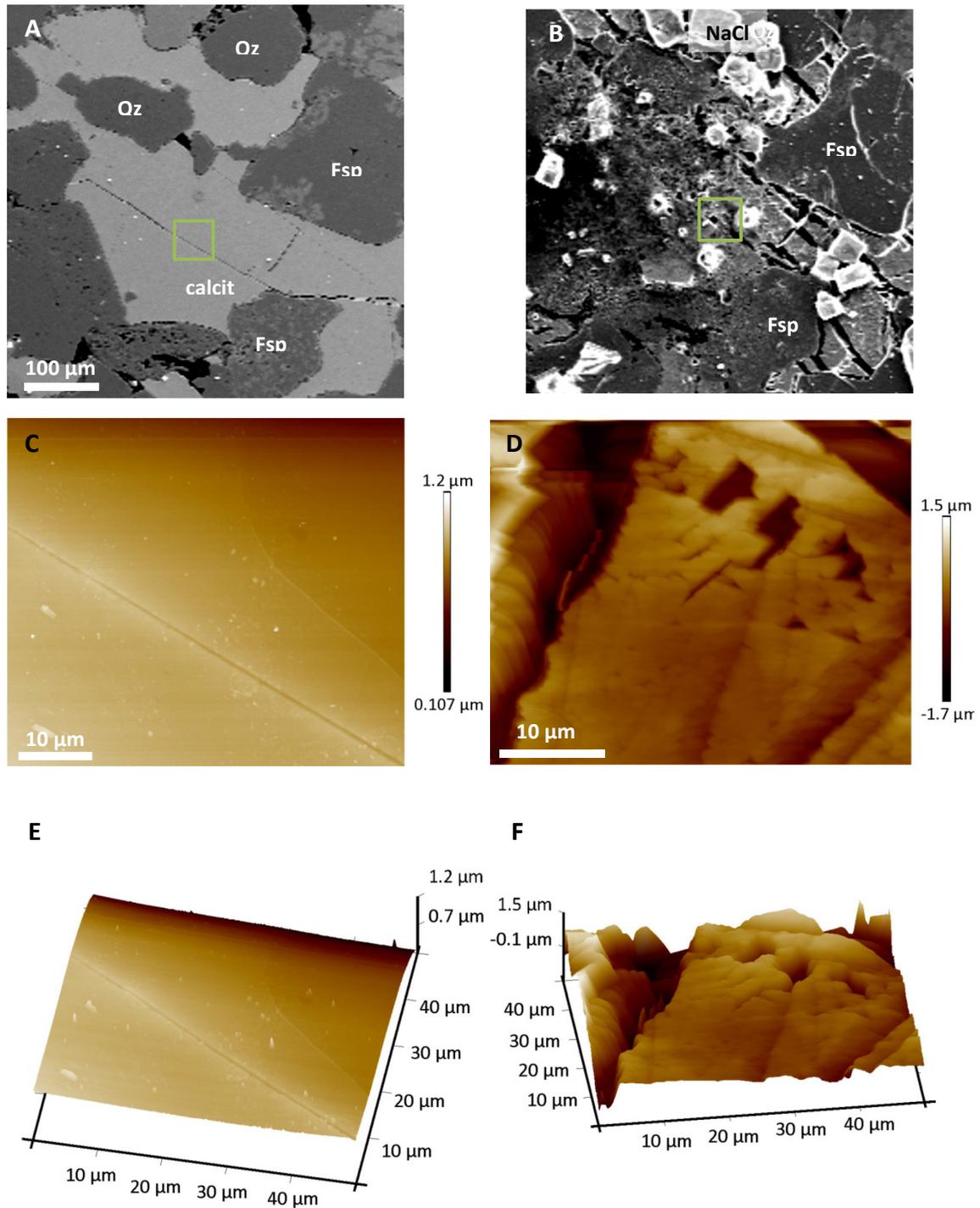


Abb. 85: Gezeigt sind in dieser Farbtafel die gleichen Ausschnitte desselben Rotliegenddünnschliffs vor (links) und nach (rechts) bis zu siebenwöchigen H_2 -Autoklavenexperimenten unter Reservoirbedingungen. In **A** und **B** sind Sekundärelektronen FE-REM Abbildungen des Dünnschliffbereiches gezeigt. Der grüne Rahmen gibt den Bildausschnitt der AFM Untersuchungen (**C**-**F**) an, zeigt also ausschließlich Karbonatoberflächen. In **C** und **E** sind mittels AFM gerasterte Höhenprofile in 2D und in **D** und **F** in 3D (15x überhöht) abgebildet.

Auffällig ist zudem, dass die Barytzemente vollständig gelöst worden sind, während die Anhydritzemente teilweise auch partielle Lösungen aufweisen, wobei die Relikte treppenartige Strukturen bilden.

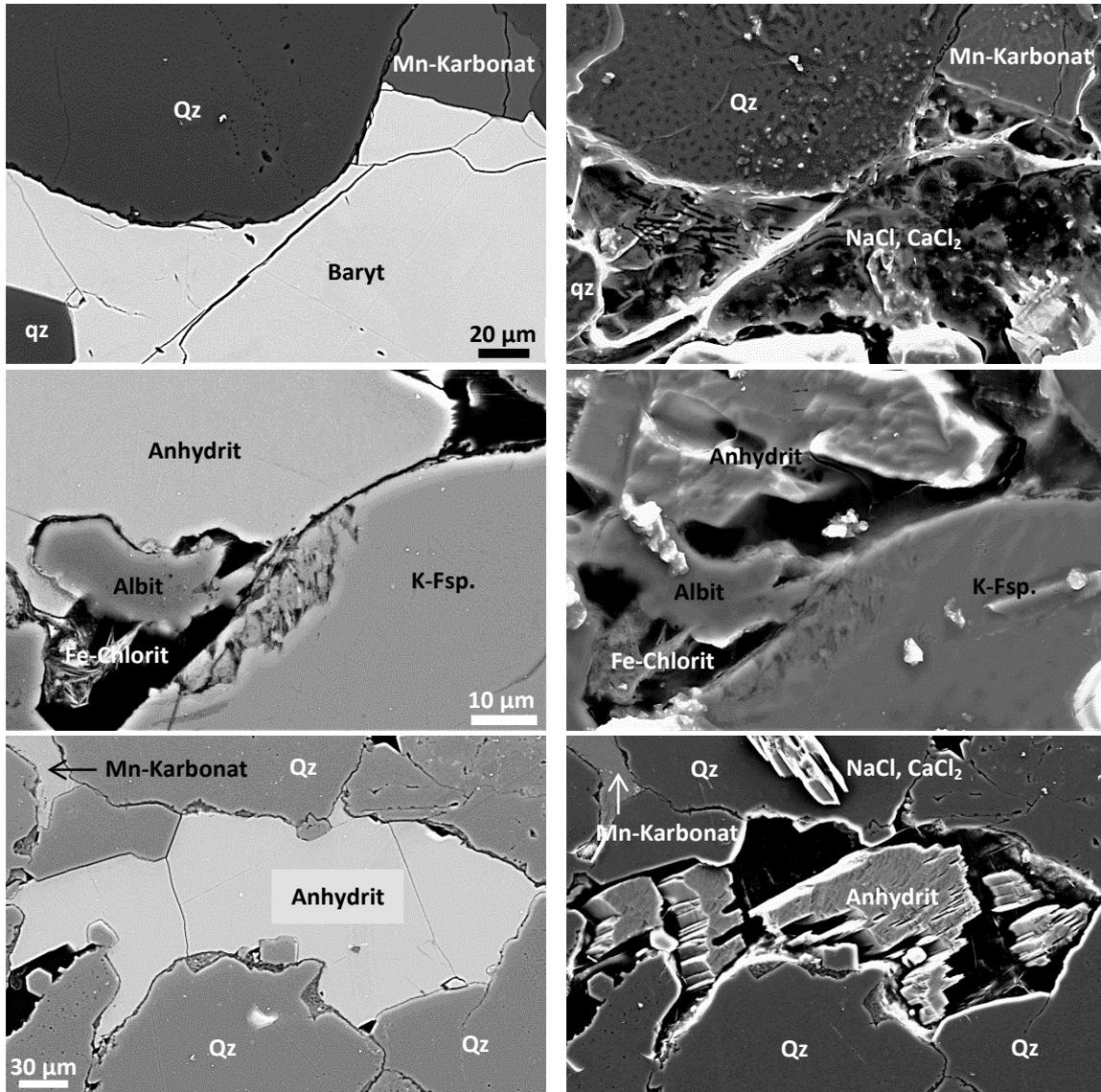


Abb. 86: In dieser Farbtafel sind die gleichen Dünnschliffausschnitte vor (links) und nach (rechts) den Wasserstoffexperimenten unter Reservoirbedingungen gezeigt. Die verschiedenen Sekundärelektronenaufnahmen am FE-REM belegen Oberflächenveränderungen von Karbonaten, Anhydrit und Baryt in den Rotliegendeproben nach den H₂-Experimenten.

Diese Relikte, die auch an Karbonatzementen in den Buntsandsteinproben beobachtet wurden (vgl. Abb. 87) sind bis in den µm Bereich zu erkennen (vgl. Abb. 86, Abb. 87). Karbonate, die Mangan eingebaut haben, zeigen nach den Versuchen unter Rotliegend Reservoirbedingungen keine Alteration (vgl. Abb. 86).

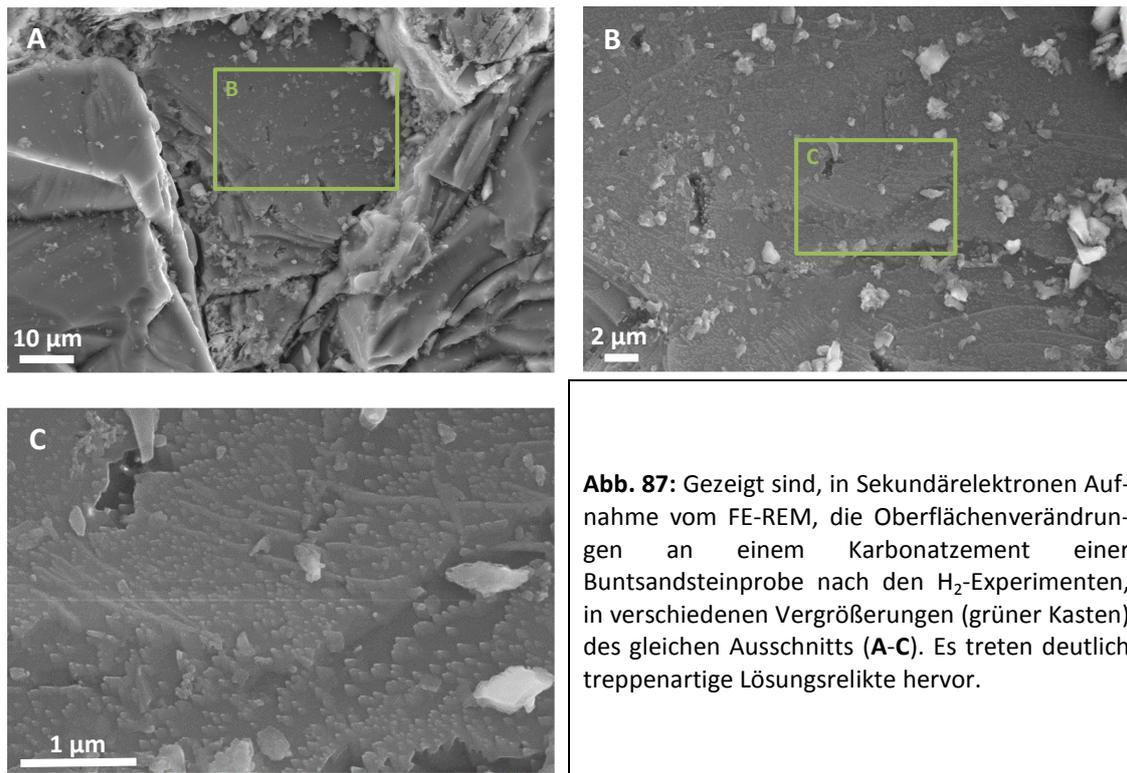


Abb. 87: Gezeigt sind, in Sekundärelektronen Aufnahme vom FE-REM, die Oberflächenveränderungen an einem Karbonatzement einer Buntsandsteinprobe nach den H₂-Experimenten, in verschiedenen Vergrößerungen (grüner Kasten) des gleichen Ausschnitts (A-C). Es treten deutlich treppenartige Lösungsrelikte hervor.

4.4.5 Digitale Mikroskopie nach H₂-Versuchen

Mithilfe der digitalen Mikroskopie sind, hier am Beispiel einer Rotliegendprobe (Abb. 88) aus der Altmark die Oberflächenveränderungen nach einer partiellen Anhydritlösung, induziert durch die Wasserstoff-Autoklavenversuche, dokumentiert. Mithilfe dieser Methode ist die nach den Experimenten sehr raue Oberfläche der alterierten Anhydritzemente zu sehen und die, im Vergleich dazu nicht alterierten Oberflächen der als Referenzfläche dienenden Quarze (vgl. Abb. 88 C und D). Höhenprofile und eine Abschätzung des gelösten Anhydritvolumens sind mit der Anwendung dieser Methode bei hoher Auflösung bestimmbar.

4 Ergebnisse und Diskussion

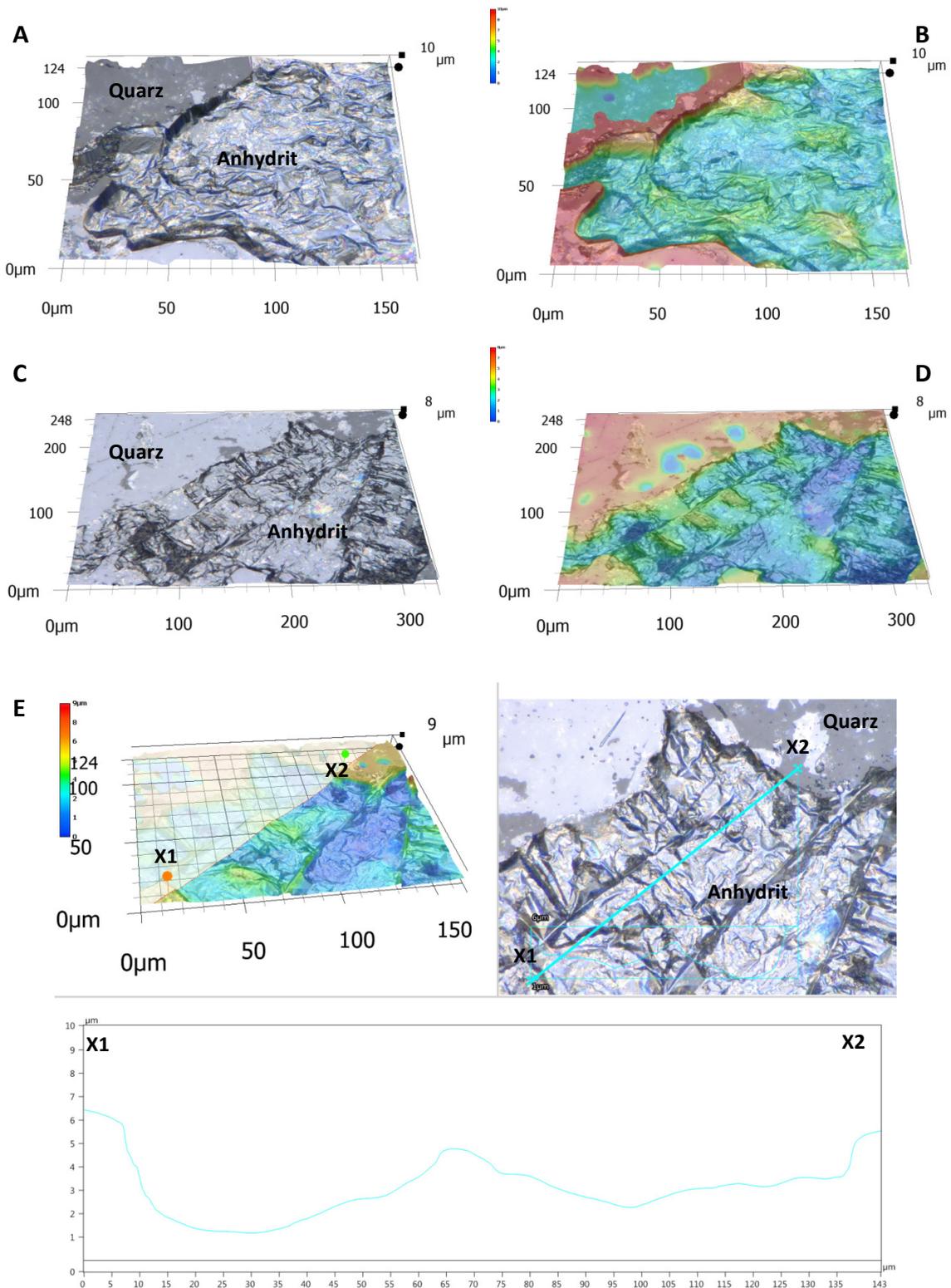


Abb. 88: Die Farbtafel zeigt die hochauflösenden Aufnahmen eines Keyence VHX-5000 Mikroskops. Gezeigt sind Dünnschliffaufnahmen von Rotliegendproben der Bohrung A1 und deren, durch die H₂-Experimente induzierten Veränderung der Oberfläche. Dabei ist hier porenfüllender Anhydritzement gelöst worden. Dies wird deutlich durch die raue Oberfläche (A, C, E) und das tiefer liegende Relief des Zements (B, D, E), der vor den Versuchen durch die Dünnschliffherstellung auf einer Ebene mit dem Quarzkorn gewesen ist.

Die untersuchten Oberflächenstrukturen weisen die gleichen terrassenförmigen Relikte auf, wie sie auch mittels FE-REM nachgewiesen worden sind (vgl. Abb. 86, Abb. 87).

4.4.6 BET nach H₂-Versuchen

Die Ergebnisse der BET Messung belegen nach den Experimenten einen Anstieg der spezifischen Oberflächen. Diese Messungen fanden am selben Probenmaterial vor und nach den Experimenten statt. Die Mittelwerte der spezifischen Oberfläche für die Sandsteinproben der Bohrung A1 aus der Altmark sind von 1,25 m²/g vor den Experimenten, auf 1,48 m²/g nach den Experimenten gestiegen. Die mittleren spezifischen Oberflächen der Bohrung A2 aus der Altmark sind von 1,05 m²/g vor den Experimenten auf 1,15 m²/g nach den Experimenten gestiegen (vgl. Abb. 89).

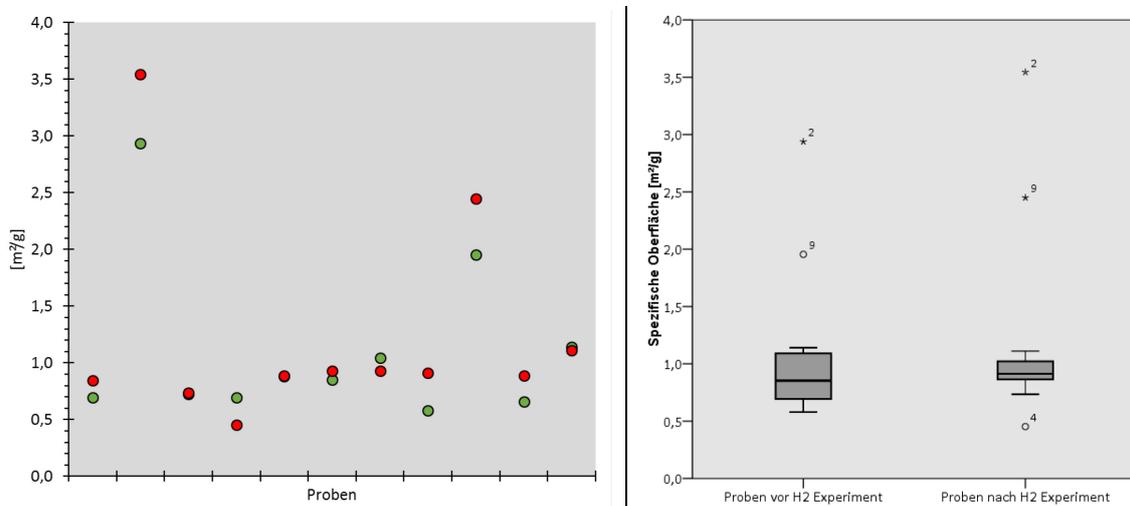


Abb. 89: Links: Ergebnisse der BET Messungen an elf Sandsteinproben aus den Bohrungen A1 und A2 vor (Grün) und nach (Rot) den H₂-Experimenten unter Reservoirbedingungen. Rechts: Box-Plot der BET Messungen vor und nach den H₂-Experimenten im Vergleich.

Dies liegt zum einen daran, dass die vorher blockigen Zemente nach den Experimenten eine reliktsch erhaltene raue Oberflächen aufweisen und zum anderen daran, dass bei kompletter Lösung der porenfüllenden Zemente, Tonminerale frei zur Pore hin exponiert werden, die dann zusätzlich an den Poren-Korn Grenzflächen zu einem Anstieg der spezifischen Oberflächen führen.

4.4.7 Quecksilber Porosimetrie nach H₂-Versuchen

In der Auswertung der Porosimetriedaten einer Rotliegendprobe zeigt sich, dass durch die H₂-Experimente Veränderungen in der Porenverteilung hervorgerufen worden sind. Im Vergleich zu der Ausgangsprobe ist die Gesamtporenfläche von 0,868 m²/g auf 0,621 m²/g gesunken. Die Porosität ist von 10,05 % vor den H₂-Experimenten auf 11,40 % nach den Experimenten gestiegen. Die durchschnittliche Porengröße hat sich von 0,195 µm auf 0,323 µm erhöht. Die Porenverteilung besitzt vor den Experimenten

einen leichten Trend zu einer bimodalen Verteilung. Nach den Experimenten weist die Probe eine deutliche bimodale Porenraumverteilung auf (vgl. Abb. 90).

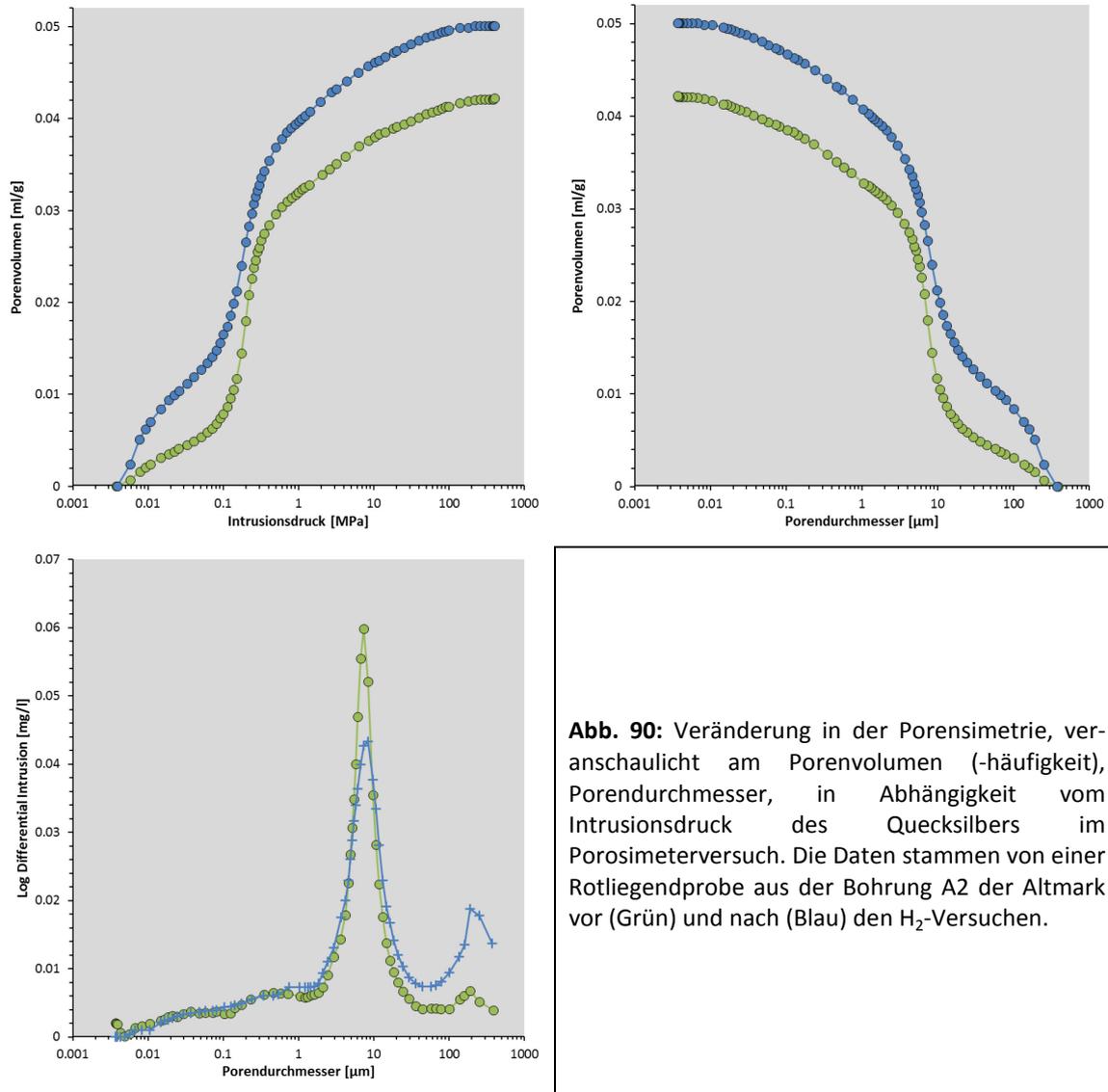


Abb. 90: Veränderung in der Porensimetrie, veranschaulicht am Porenvolumen (-häufigkeit), Porendurchmesser, in Abhängigkeit vom Intrusionsdruck des Quecksilbers im Porosimeterversuch. Die Daten stammen von einer Rotliegendprobe aus der Bohrung A2 der Altmark vor (Grün) und nach (Blau) den H₂-Versuchen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass nach den Experimenten weniger kleine Poren mit einem Porendurchmesser $\pm 10 \mu\text{m}$ vorkommen und die Anzahl der Porendurchmesser $> 100 \mu\text{m}$ nach den Experimenten zugenommen hat. Dies ist ebenfalls durch einen Anstieg der Porosität gekennzeichnet, während insgesamt die Porenfläche abnimmt, da weniger kleine Poren vorhanden sind. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Daten der Kapitel 4.4.2 und 4.4.3 so gibt es sehr gute Übereinstimmungen in den hier beschriebenen Ergebnissen.

4.5 Reaktionen zwischen dem Experimentaufbau, Wasserstoff, Gesteinsmaterial und Formationsfluid

Bedingt durch den neuen, innovativen Versuchsaufbau mit verschiedenen Materialien unter hoch aggressiven bzw. korrosiven Bedingungen kam es zu Beginn der Arbeiten zu einigen unerwünschten Reaktionen. So sind, im Verlauf der ersten Autoklavenbatchexperimente unter Wasserstoffbedingungen Veränderungen am Deckel des Autoklaven, an den Dichtungen und in der Zusammensetzung des Ringraumwassers aufgetreten. Diese Effekte wurden in den neu angesetzten und modifizierten Versuchen als positive Lerneffekte berücksichtigt und konnten somit später vermieden werden.

4.5.1 Autoklave Dichtungen

Die für die Wasserstoffexperimente verwendeten Elastomerdichtungen aus Ethylen-Propylen-Dien Kautschuk, zur Abdichtung des Autoklavendeckel, zeigten Korrosionsspuren (vgl. Abb. 91) nach zwei Experimentdurchläufen von sechs bis sieben Wochen Dauer.

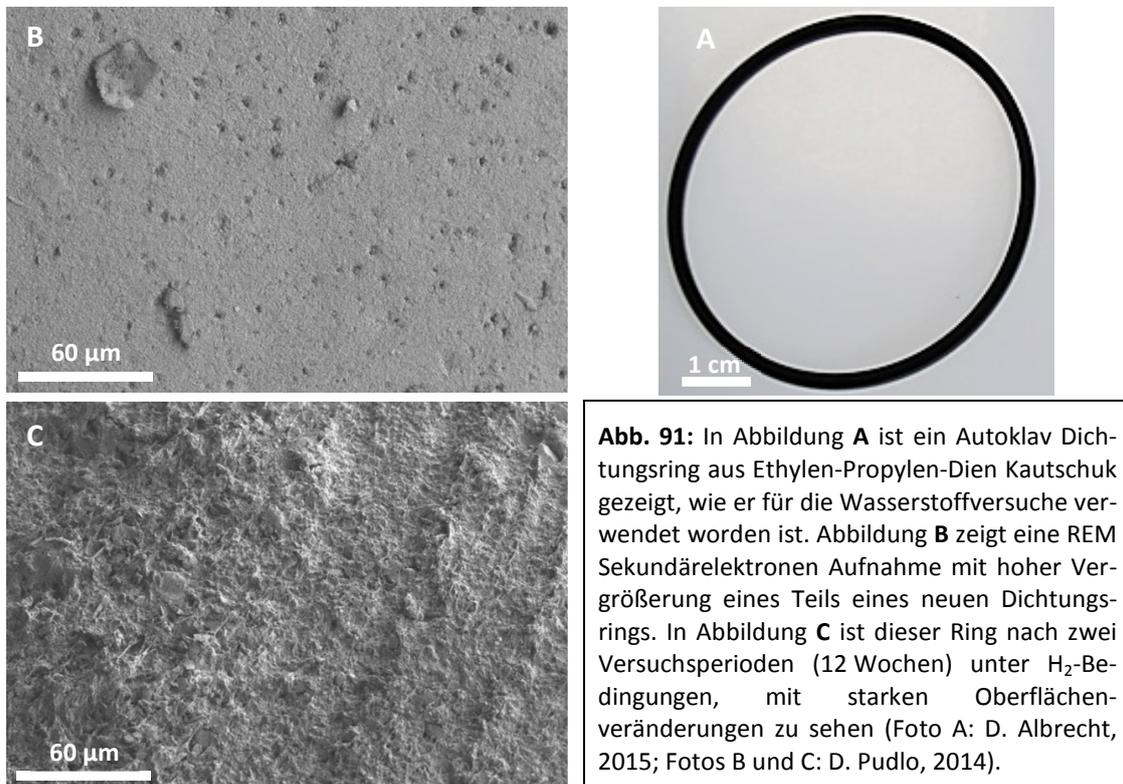


Abb. 91: In Abbildung A ist ein Autoklav Dichtungsring aus Ethylen-Propylen-Dien Kautschuk gezeigt, wie er für die Wasserstoffversuche verwendet worden ist. Abbildung B zeigt eine REM Sekundärelektronen Aufnahme mit hoher Vergrößerung eines Teils eines neuen Dichtungs-rings. In Abbildung C ist dieser Ring nach zwei Versuchsperioden (12 Wochen) unter H_2 -Bedingungen, mit starken Oberflächenveränderungen zu sehen (Foto A: D. Albrecht, 2015; Fotos B und C: D. Pudlo, 2014).

Durch einen kurzzeitigen Druckabfall während eines Versuchs war die Vermutung einer Materialermüdung entstanden. Daher wurden an neuen und gebrauchten Dichtungsringen Vergleichsuntersuchungen am FE-REM durchgeführt. Dabei wurde eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit des vorher glatten Dichtungs-rings nach den Experimenten festgestellt (vgl. Abb. 91 B-C). Die Annahme war, dass durch diese unebene Oberfläche und der damit verbundenen nachlassenden Dichtigkeit diese Druckentlastung stattgefunden hatte. Als Ergebnis dieser Analysen wird nun nach

jedem Versuch ein neuer Dichtungsring verwendet und weitere Druckabfälle wurden nicht mehr festgestellt.

4.5.2 Vermischungen von Formationsfluid und Ringraumwasser

Im Rahmen der Fluidanalysen ist nach den ersten Autoklavenbatchexperimenten unter Wasserstoffeinfluss festgestellt worden, dass es während der Versuche zu Vermischungen des Ringraumwassers mit dem Formationsfluid gekommen ist. In den Ringraumwasseranalysen stieg die elektrische Leitfähigkeit von 26,50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vor den Versuchen, auf 3.340,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nach den Versuchen an (vgl. Abb. 92). Dabei kam es u. a. zu starken Anreicherungen aus den Formationsfluiden stammenden Elementen Na^+ und Ca^{2+} im Ringraumwasser. Dies dient als Beleg dafür, dass das Ringraumwasser, mit dem der finale Reservoirdruck per Spindelpumpe aufgebaut wird, im Autoklaven zu stark anstieg. Dabei scheint es zu einem Überlaufen in den Plugcontainern gekommen zu sein. Damit fand eine Vermischung des Formationsfluids mit dem Ringraumwasser statt. Die Druckregelungsparameter zur korrekten Druckeinstellung mit Ringraumwasser ist nach dieser Datenanalyse durch Blindversuche korrekt eingestellt worden. Weitere derartige Anstiege der elektrischen Leitfähigkeit oder Elementkonzentrationen im Ringraumwasser wurde bei den folgenden Versuchen nicht mehr beobachtet.

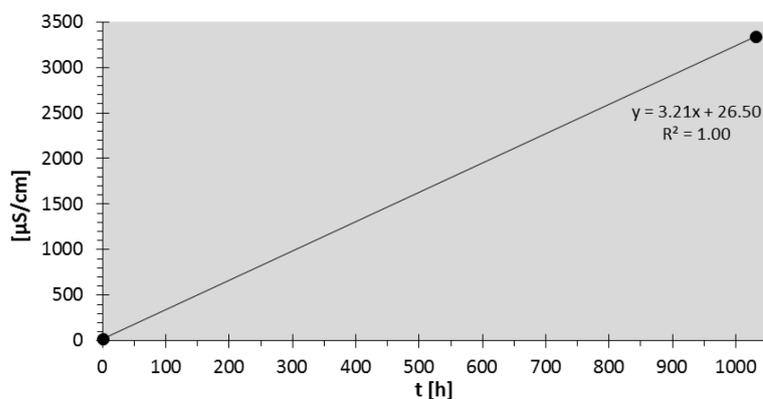


Abb. 92: Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$] des Ringraumwassers (Leitungswasser-Clausthal) wurde als Indiz für die Vermischung mit hochsalinarem Reservoirfluid aus dem Plugcontainer, während des ersten Wasserstoffbatchexperiments mit Buntsandstein-plugs angesehen.

4.5.3 Autoklav-/Zuleitungskorrosion

Während des ersten Batchexperiments ist nach der Analyse und Auswertung der verwendeten Formationsfluide festgestellt worden, dass ein Anstieg von Fe-, Ni-, Cr-, und Cu-Konzentrationen im Formationsfluid nachweisbar ist. Diese Elemente sind die Hauptbestandteile des hoch korrosionsresistenten Autoklavs, dessen Zuleitungen und des Beprobungsventils (vgl. Abb. 93, Abb. 95). Die analysierten Elementkonzentrationsveränderungen sind höher als die Mess-/Analysefehler. Durch den Gebrauch eines Ablassventils zur Beprobung des Fluids im Autoklaven während des Versuchs, der aus einer nickelreichen Stahllegierung besteht, kann der starke Anstieg nach der ersten Beprobung (432 h) erklärt werden (vgl. Abb. 93). Im weiteren Verlauf

ist dieses Ventil/Beprobungsvorrichtung gegen ein aus Teflon bestehendes System ausgetauscht worden.

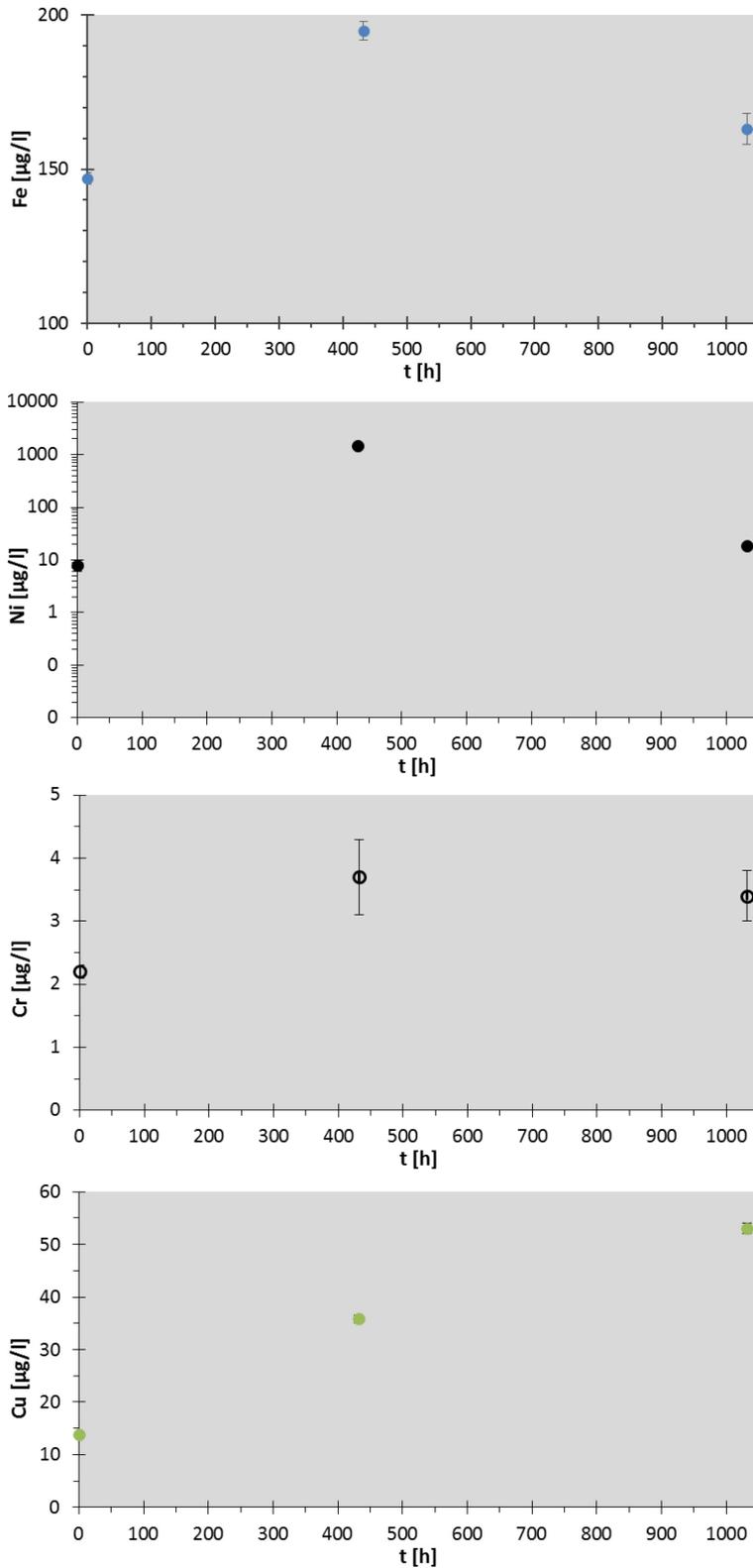


Abb. 93: Gezeigt sind die Änderungen der Fe-, Ni-, Cr- und Cu-Konzentrationen (als Bestandteile der hoch korrosionsresistenten Legierungen der Autoklavenzuleitungen und des Autoklaven) im Formationsfluid während des ersten Buntsandstein Wasserstoffversuchs. Zu beachten ist, dass die Nickelkonzentration im Formationsfluid logarithmisch dargestellt ist.

Nach dem ersten Versuchslauf, bei dem die Nickel-Eisenlegierung zum Beprobendes des genutzten Formationsfluids während des Versuchs verwendet worden war, ist am Deckel des Autoklaven, im Bereich des Ventils, eine sichtbare Korrosion augenfällig (vgl. Abb. 95). Dies lässt darauf schließen, dass es während des Versuches zu chemischen Reaktionen und pH-Wert Änderungen (vgl. Abb. 94) gekommen ist, die das Autoklavenmaterial sehr stark angegriffen haben.

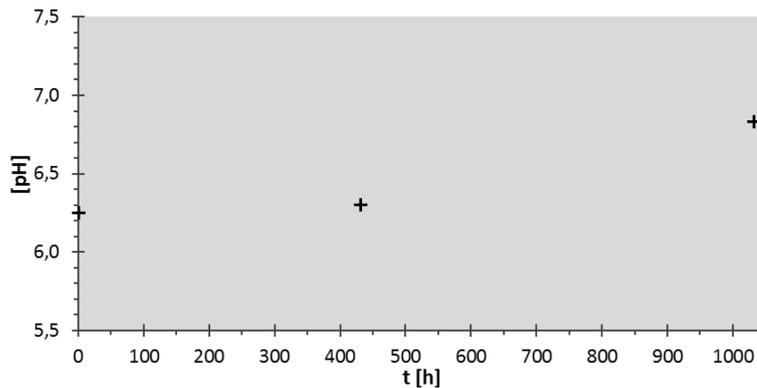


Abb. 94: Änderung des pH-Werts über die Experimentlaufzeit als Resultat der chem. Reaktionen.

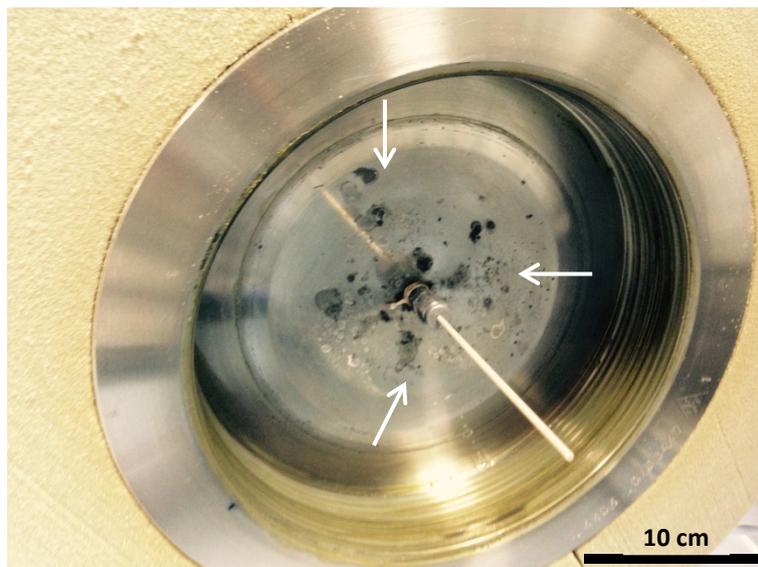


Abb. 95: Der Deckel des verwendeten Autoklaven ist hier gezeigt. Die Pfeile markieren die Reaktions-/Korrosionsspuren an der Deckelinnenwand rund um das Beprobungsventil.

Ein Teflonüberzug des Autoklaven Deckelbereichs, der nach jedem Versuch kontrolliert wurde, sollte weitere mögliche Reaktionen/Korrosionen am Autoklavendeckel verhindern. Nach dieser Beschichtung und dem Austausch des metallenen Beprobungsröhrchens gegen Teflonmaterial wurden in den späteren Versuchen solche Veränderungen nicht wieder festgestellt. Reaktionen von Wasserstoff auf die Integrität von Bohrlöchern und die verwendeten Bohrlochkomponenten diskutieren REITENBACH

ET AL. (2014 und 2015) und zeigen auf, welche technischen Standards für einen Ausbau eines Wasserstoffspeichers mindestens erfüllt werden müssen.

4.5.4 Plug-Container-Korrosion

Während der ersten Experimentphasen sind Korrelationen der Bor- und Siliziumkonzentrationen nachweisbar (vgl. Abb. 96). Die Plugcontainer in den ersten Versuchen, die das Formationsfluid und das Probenmaterial enthalten, bestanden, nach Herstellerangaben aus hoch korrosionsbeständigem Borsilikat. Diese Plugcontainer sollten für einen Einsatz bei Temperaturen $> 100\text{ °C}$ ausgelegt sein. Die Analysen des Formationsfluids und des Ringraumwassers, das den Behälter von außen umgibt, zeigen über die Zeit steigende B- und Si-Konzentrationen. Daher wird eine Lösung dieses Borsilikatglases angenommen und in den weiteren Experimenten dieser Borsilikatcontainer durch einen Tefloncontainer ersetzt. Nach dieser Umstellung sind im Formationsfluid und dem Ringraumwasser keine Si- und B-Konzentrationszunahmen/Korrelationen analysiert, was die Vermutung einer Borsilikatlösung untermauert.

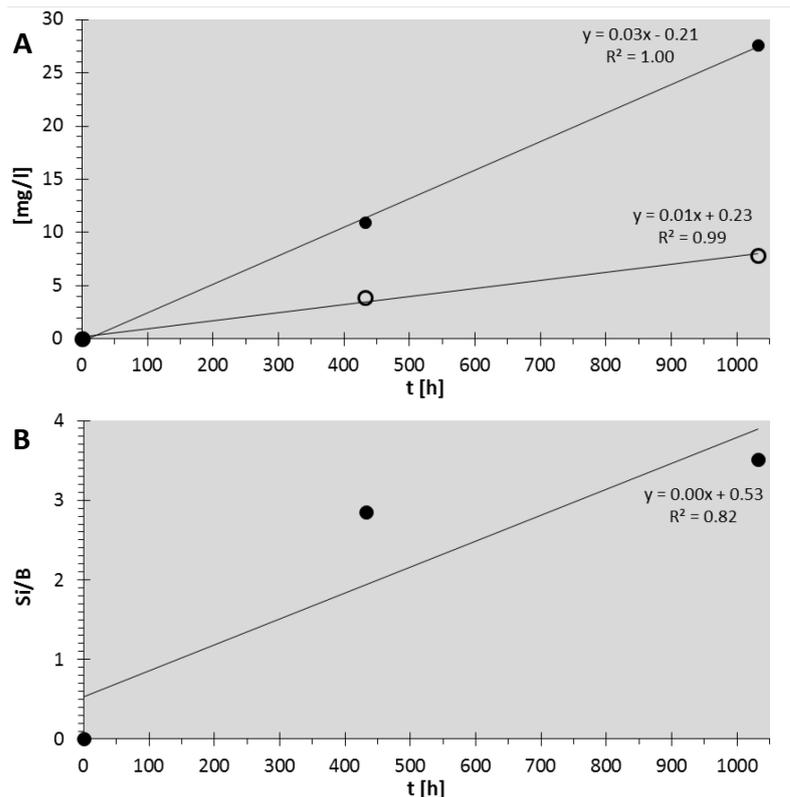
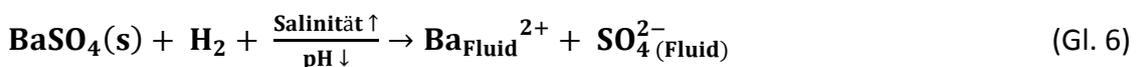


Abb. 96: In **A** ist die Silizium- (schwarzer Punkt) und Bor- (Kreis) Konzentrationen während der ersten H_2 -Batchexperimente ($T = 100\text{ °C}$, $p = 10\text{ MPa}$) mit Buntsandsteinplugs im "hoch korrosionsresistenten" Borsilikat Plugcontainer gezeigt. **B** zeigt die sehr gute Korrelation zwischen der steigenden Si- und B-Konzentrationen während des Versuchs. Die Standardabweichung liegt unterhalb der Diagrammauflösung.

4.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse aus den H₂-Experimenten

Nach den Wasserstoffexperimenten ergeben sich ähnliche Ergebnisse, wie sie während der CO₂-Versuche beobachtet wurden. Die Ergebnisse der hier gezeigten Probenanalysen stammen von denselben Proben, die vor und nach den Experimenten mit den gleichen Methoden analysiert worden sind. Die H₂-Experimente unter spezifischen Reservoirbedingungen (T, p, Formationsfluid) mit den Buntsandstein- und Rotliegendeproben fanden für vier bis sieben Wochen unter statischen Bedingungen statt. Die hydro- und geochemischen Analysen der Proben zeigen Veränderungen, z. B. in den Gehalten von Calcium, Magnesium, Mangan, Barium und Eisen nach den Experimenten. Das synthetische Formationsfluid ist dabei auf eine Sättigung, hinsichtlich der Minerale (Baryt, Calcit, Anhydrit) die Reaktionen nach den Experimenten gezeigt haben, unter Anwendung von PHREEQC, geprüft worden (vgl. Abb. 97). Gleichzeitig wurde auch das Lösungsverhalten von Goethit und Hämatit mit betrachtet, wobei diese numerisch simulierten Ergebnisse mithilfe der hier eingesetzten Methoden jedoch nicht nachvollzogen werden konnten. Dabei zeigte sich, dass vor den Experimenten, mit Herstellung der Formationsfluide und mit Beginn der Autoklavenexperimente die Formationsfluide nahezu gesättigt gewesen sind. Mithilfe der PHREEQC Berechnungen kann gezeigt werden, dass mit Zugabe von Wasserstoff zu den statischen Autoklavenexperimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen eine starke Untersättigung im Formationsfluid in Bezug auf die ausgewählten Minerale einhergeht (vgl. Abb. 97). Dies führt zur Lösung der Minerale aus den Proben und zu einer Anreicherung der Elemente im Formationsfluid, wie nach den Experimenten in der Auswertung der ICP-Analysen festgestellt wurde. Es konnten ebenfalls die mittels ICP gemessenen Ca- und Ba-Konzentrationszunahmen im Formationsfluid auf eine Lösung von porenfüllenden blockigen Barit- (vgl. Gl. 6), Anhydrit- (vgl. Gl. 7) und Karbonatzenite (vgl. Gl. 8) zurückgeführt werden, die auch FOH ET AL. (1979) in ihrem chemischen Modell postulieren. Mittels Vorher-nachher-Oberflächenanalysen an denselben Proben mittels FE-REM und AFM konnten diese Minerallösungen bestätigt werden.



Die Lösung der Fe-Oxide konnte nicht durch Oberflächenanalysen mittels FE-REM und AFM an denselben Proben bestätigt werden, jedoch lassen die hydrochemischen Fe-Konzentrationszunahmen, die PHREEQC Modelle (vgl. Abb. 97) und die Ergebnisse von FOH ET AL. (1979) darauf schließen.

4 Ergebnisse und Diskussion

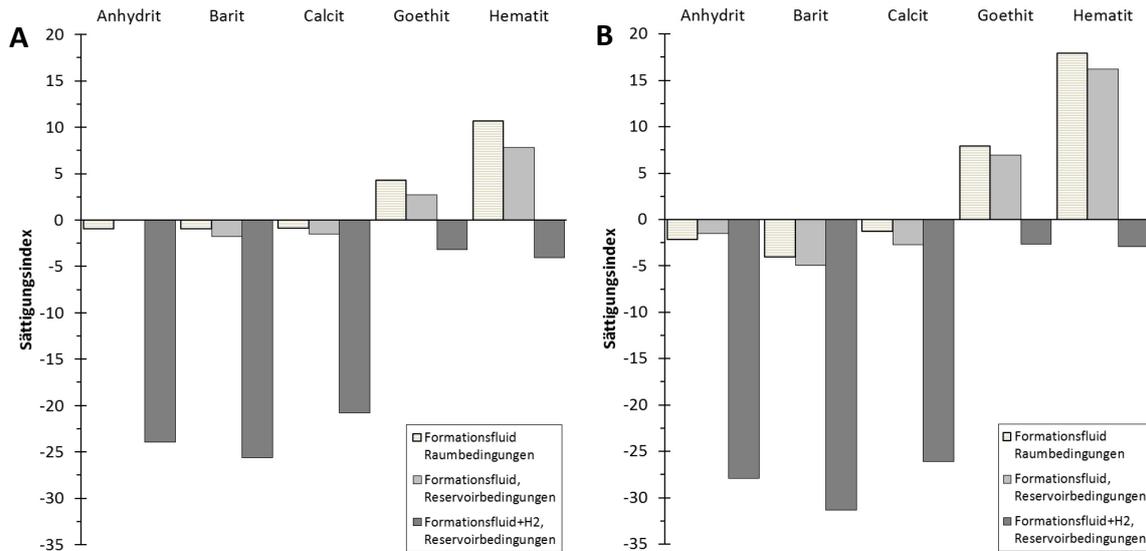


Abb. 97: PHREEQC berechnete (ICP-Daten, gemessene Physikochemie) Sättigungsindizes in den Rotliegend- (A) und Buntsandstein- (B) Formationsfluiden unter verschiedenen Bedingungen und mit H₂-Einfluss in Bezug auf ausgewählte Minerale.

Die Ursache für die beobachteten Reaktionen liegt wahrscheinlich in den veränderten pH-Werten, die während der Versuche registriert worden sind und der, für diese Reaktionen unter den spezifischen Reservoirbedingungen erreichten freien Energie, wie sie auch FOH ET AL. (1979) in ihrem chemischen Modell postulieren. Diese pH-Wert Senkung kann durch die Lösung der Karbonatzemente (vgl. Gl 8) und des dabei entstehenden CO₂ erklärt werden, welcher wiederum durch die Reaktion im Formationsfluid zu einer Lösung von Karbonatzementen und zu einer Senkung des pH-Wertes beiträgt (vgl. Gl. 1 bis Gl. 3) sodass nur eine geringe Pufferwirkung durch die, in den Proben enthaltenen Karbonatzemente, stattfindet. Zudem sind beim Öffnen des Autoklaven nach den Versuchen faulige, mit H₂S assoziierte Gerüche (mdl. Mitt. D. Albrecht) und mikrobiell produziertes H₂S (mdl. Mittl. Prof. H. Würdemann) festgestellt worden. Die Produktion von H₂S ist auch von FOH ET AL. (1979) postuliert und hätte ebenfalls einen senkenden Einfluss auf den pH-Wert.

Die pH-Wert Abnahme ist durch dessen Bestimmung in den Formationsfluiden, die bei den Zwischenbeprobungen während der Versuche gewonnen wurden, nachgewiesen. Die Wasserstoffisotope im Formationsfluid sind von der Arbeitsgruppe von Prof. J. Barth von der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg analysiert worden. Dabei wurde zudem bestätigend festgestellt, dass Wasserstoffprotonen im Formationsfluid für die Reduzierung des pH-Wertes verantwortlich sind (HANKE, 2015). Dieser Ursprung der Wasserstoffprotonen konnte zudem, durch den Isotopenvergleich mit dem Ausgangswasserstoff, auf den für die Experimente verwendeten Wasserstoff zurückgeführt werden (HANKE, 2015). Mit der pH-Wert Änderung wechselt außerdem das Redoxpotential in den Formationsfluiden des Autoklaven von oxidierenden zu stark reduzierenden Bedingungen bei Beginn der H₂-Zugabe unter spezifischen

Reservoirbedingungen (z. B. Altmark: $p_e = 6,71_{\text{vor H}_2\text{-Zugabe}} > p_e = -9,62_{\text{nach H}_2\text{-Zugabe}}$). In den ersten Versuchstagen und Wochen sank dadurch der pH-Wert des Formationsfluides nachweislich, was zu einer Lösung der beschriebenen Minerale geführt hat. Mithilfe der Durchlicht- und Digitalmikroskopie, der Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronen-mikroskopie konnten direkt, an exakt denselben Stellen einer Probe, bei dem Vorher-nachher-Experimentvergleich Minerallösungen festgestellt werden. Diese Lösungen führten, wie bereits bei den CO₂-Experimenten beobachtet, zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Proben. Dies ist das Ergebnis der Exposition von feinen Tonmineralen (Chlorit, Illit) zur Pore hin. Diese waren vor den Experimenten durch porenfüllende Zemente, die während den Experimenten gelöst worden sind, überlagert. Die Erhöhung der spezifischen Oberflächen ist durch BET-Messungen des gleichen Probenmaterials vor und nach den Experimenten nachgewiesen worden. Änderungen in den petrophysikalischen Eigenschaften sind nach den Experimenten, verglichen mit den Messungen vor den Experimenten ebenfalls festgestellt worden. Hierbei zeigen sich ähnliche Auswirkungen, wie sie nach den CO₂-Experimenten bereits beobachtet worden sind. Die gemessenen $_{\text{He}}$ Porositäten und $_{\text{Hg}}$ Porositäten sind nach den Experimenten durch die Lösung von porenfüllenden Karbonat, Anhydrit und Baryt, höher als vor den Experimenten. Dies kann mit Hilfe der μ -CT Daten ebenfalls bestätigt werden. Die mittels Hg-Porosimetrie bestimmten Porengrößenverteilungen zeigen nach den Experimenten ebenfalls Änderungen hin zu größeren Poren und Trends zu bimodalen Porengrößenverteilungen. Die gemessenen $_{\text{N}_2}$ Permeabilitäten zeigen Trends mit verschiedenen Ergebnissen. Zum Teil steigen die Permeabilitäten durch die beschriebenen Minerallösungen und damit verbundenen erweiterten bzw. verbesserten Porennetzwerken. Bei anderen Proben sind die Permeabilitäten nach den Experimenten aufgrund von Tonmineralmigrationen und/oder Salzausfällungen geringer. Letztere können in den feinen, mit Formationsfluid gesättigten Porenengstellen der Probe, durch die Druckreduktion nach den Versuchen, der Abkühlung und der Übersättigungen im Formationsfluid, ausfallen.

Die Geräte und Reaktoren des experimentellen Aufbaus bestehen aus hoch korrosionsresistenten Stählen und Legierungen. Diese sind vorab auf Druck, Temperatur und Reaktionen mit hoch salinaren Flüssigkeiten geprüft worden. Nach den Wasserstoffexperimenten zeigt sich in der hydrochemischen Analyse des Formations- und Ringraumwassers ein Anstieg der Si-, B-, Ni-, Cr-, Fe- und Cu-Konzentrationen. Das Verhalten dieser Elemente ist für diese Experimente nicht auf die Lösung von Probenmaterial zurückzuführen, sondern Bestandteile des Autoklaven, dessen Zuleitungen und des Borsilikat-Probengefäßes. Nach den Experimenten sind zusätzlich Korrosionsspuren an Teilen des Autoklaven festgestellt worden. Mithilfe von Rasterelektronenmikroskop Untersuchungen konnten an den Elastomerdichtungen des Autoklaven ebenfalls Alteration, einhergehend mit der Zunahme von Rauigkeit,

nach nur zwei Versuchsdurchläufen, festgestellt werden. Diese Mängel wurden in späteren Versuchen durch den Einsatz anderer Mineralien und der teilweisen Beschichtung des Autoklaveninnenraums behoben.

4.7 Methodenvergleich der μ -CT Ergebnisse mit den verschiedenen petrophysikalischen Messungen

Die auf der Grundlage der μ -CT generierten Porenmodelle und der daraus resultierten numerischen Simulationen zu Porositäten, Permeabilitäten, Strömungsfeldern, inneren Porenoberflächen und Porengrößenverteilungen basieren auf mathematischen Gleichungen und dem gekoppelten Einsatz verschiedener Softwareprogramme (Avizo fire 7.0, GeoDict, Matlab).

Die dadurch modellierten Werte basieren auf Daten die durch unterschiedliche analytische Methoden zur Bestimmung der petrophysikalischen Eigenschaften der Sandsteine gewonnen wurden. Der Vergleich der Ergebnisse aus diesen verschiedenen Methoden soll dazu dienen, die Ergebnisse der μ -CT Untersuchungen einzuordnen, zu diskutieren und gegebenenfalls die Methode der μ -CT Datenerhebung als vergleichbare und zuverlässige Methode mit belastbaren Ergebnissen darzustellen.

4.7.1 Porosität

Der Vergleich der Ergebnisse der Porositätswerte aus den Versuchen mittels Helium Penetration und mithilfe der hochauflösenden Computertomographie zeigen, dass die Ergebnisse der μ -CT Porositätswerte leicht unter den Werten der Helium Porositätsbestimmung liegen (vgl. Abb. 98). Die Gegenüberstellung der neun Mess- bzw. modellierten Porositätswerte belegen eine 90 % Wahrscheinlichkeit, dass auch bei Wiederholungsmessungen diese Daten innerhalb der grün durchgezogenen Linien (vgl. Abb. 98) liegen. Dabei zeigt sich, dass die Mittelwerte mit den dazu gehörigen Standardabweichungen der neun Vergleichsmessungen mit einer Porosität von 13,34 % ($\sigma = 6,84$) für die μ -CT und 18,56 % Porosität ($\sigma = 7,14$) für die Heliumpenetration innerhalb der jeweiligen Fehlertoleranzen liegen.

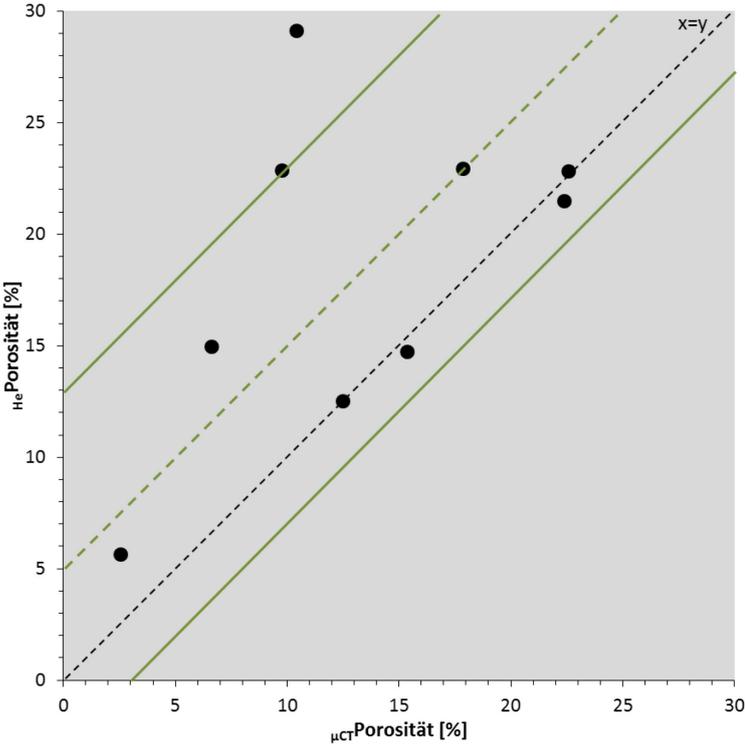


Abb. 98: Vergleich von neun Proben, an denen HePorosität und μ-CTPorosität bestimmt worden sind. Die grünen durchgezogenen Linien geben das obere und untere 90 % Vertrauensintervall an, die gestrichelte grüne Linie die zu erwartenden Mittelwerte beider Methoden.

Der Vergleich zu weiteren Bestimmungsmethoden der Porosität im zwei- und dreidimensionalen Raum zeigt, dass die Ergebnisse die mithilfe der Computertomographie auf Grundlage des Porenraummodells gewonnen werden, denen der Heliuminjektion sehr ähnlich sind (vgl. Abb. 99).

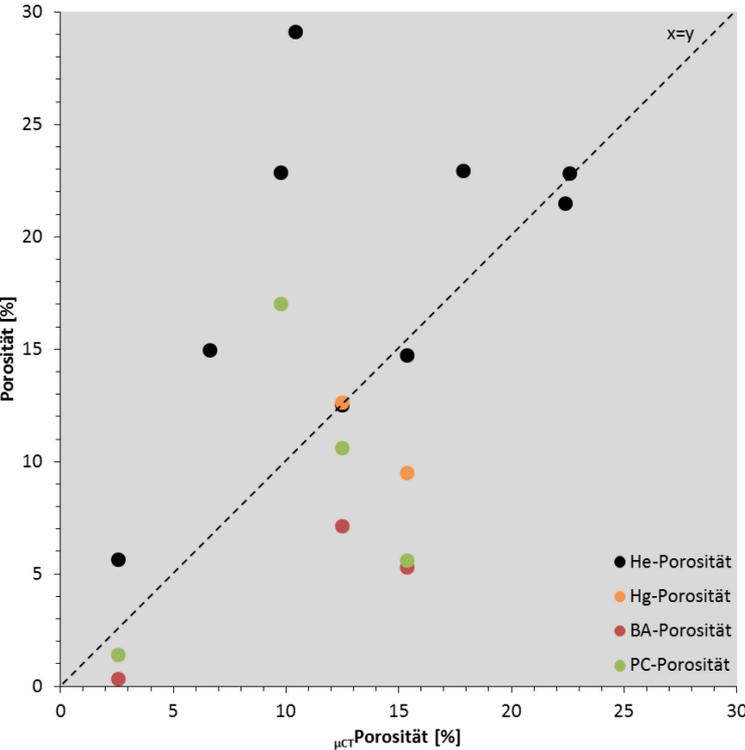


Abb. 99: Vergleich der Porositätsbestimmungen mit unterschiedlichen Methoden. Für vier Proben ist eine Doppelbestimmung mit verschiedenen 2D und 3D Methoden durchgeführt worden. Dargestellt sind die Werte aus HePorositätsbestimmungen, die Quecksilber Porosität (Hg-Porosität), die ermittelte Porosität aus der 2D Bildanalyse (BA-Porosität) und die Point-Count Porosität (PC-Porosität) unterschieden worden.

Die Ergebnisse der zusätzlich genutzten Methoden (Point Counting, Bildanalyse und Hg-Porosimetrie) liegen unterhalb der als Basis angenommenen Ergebnisse der Heliumporositätsbestimmung, dies trifft besonders für die 2D Porositätsbestimmungen an Dünnschliffen (Point-Counting und Bildanalyse) zu.

4.7.2 Permeabilität

Beim Vergleich der Permeabilitätsergebnisse aus den unterschiedlichen Methoden (vgl. Abb. 100) zeigt sich, dass die μ -CT Daten unter den Ergebnissen der Stickstoff Permeabilitätsdaten liegen. Insgesamt stimmen die Ergebnisse beider Methoden in ihren Größenordnungen überein. Da die Messfehler bei der Bestimmung der N_2 -Permeabilität im Bereich von 10 % liegen können (mdl. Mttl.: D. Albrecht) sind somit die Abweichungen zwischen den Ergebnissen dieser beiden Methoden nur gering. Die niedrigeren Ergebnisse der μ -CT Permeabilitäten sind zudem durch die Auflösung von den computertomographischen Scans (der ca. 1 cm^3 großen Probe) bedingt. Für diese Arbeit lagen die Auflösungen zwischen $6\text{-}8 \text{ }\mu\text{m/Pixel}$. Mit höherer Auflösung, also kleineren Proben bzw. Probenausschnitten, würden sich wahrscheinlich beide Werte weiter annähern. Hinzu kommt, dass trotz der bestmöglichen, repräsentativen Probenahme, Unterschiede aufgrund von Heterogenitäten in Sandsteinproben im $< \text{mm}$ -Bereich zu unterschiedlichen Messergebnissen zwischen Plug- und den verwendeten CT Würfeln führen können.

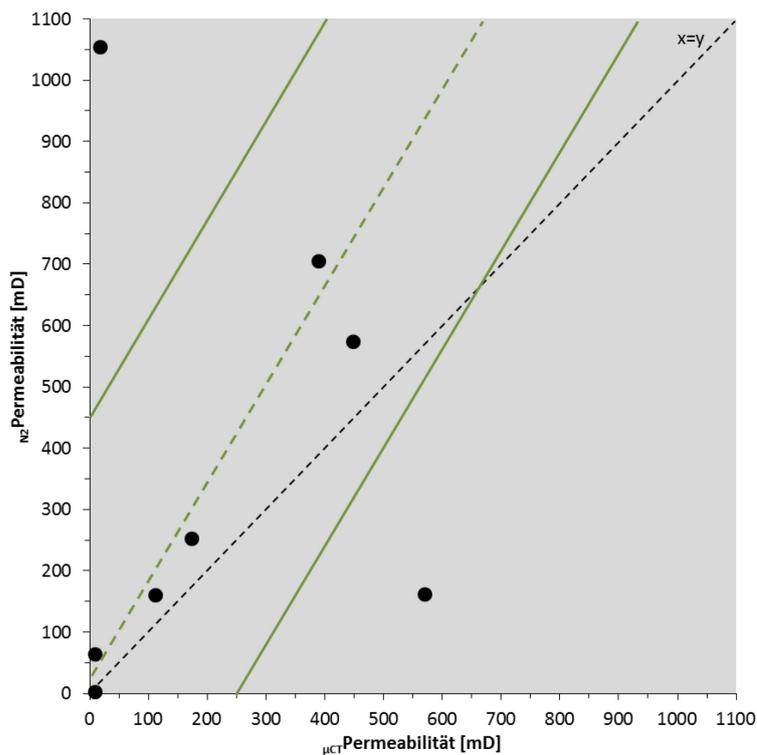


Abb. 100: Die Permeabilitätsdaten aus acht Doppelbestimmungen, die mittels Stickstoffinjektion in Plugs und aus μ -CT Messungen modellierten Werten sind hier gezeigt. Die grünen durchgezogenen Linien geben das 90 % Konfidenzintervall an.

4.7.3 Spezifische Oberflächen

Die spezifischen Oberflächen von Gesteinen sind abhängig von den Porenraum begrenzenden Mineralphasen. Der hier gegebene Vergleich der Daten der spezifischen Oberflächen aus den Messungen mit der BET-Methode mit den berechneten Daten aus den μ -CT Untersuchungen zeigen dabei deutliche Unterschiede. Die ermittelten spezifischen Oberflächen durch die N_2 -Absorption bei der BET-Methode belegen höhere spezifische Oberflächen der Proben, als die berechneten Werte aus den μ -CT Datensätzen. Die BET-Methode, die mittels der einschichtig absorbierten N_2 -Gasmenge die Oberflächen der Bruchstücke bestimmt, ergibt z. T. genauere Ergebnisse (LAI ET AL., 2015). Die μ -CT Untersuchungen besitzen bei der verwendeten Probengröße (ca. 1 cm^3) Auflösungsgrenzen die bei ca. $6\text{-}8\text{ }\mu\text{m}/\text{Pixel}$ liegen. Die Grenzen der μ -CT Auflösung können dadurch z. B. die Oberflächen der feinen Tonminerale (z. T. $< 1\text{ }\mu\text{m}$) nicht erfassen bzw. auflösen. Diese feinen Oberflächen der Porengrenzflächen sind jedoch für die Bewertung der spezifischen Oberflächen und damit der Einschätzung von Reservoireigenschaften mit ausschlaggebend. Für eine genauere Analyse dieses Parameters mittels μ -CT sollte daher in Zukunft eine Kombination aus mikroskopischen Arbeiten und μ -CT Aufnahmen durchgeführt werden. Mit Hilfe der (digitalen) Durchlichtmikroskopie können somit Rauigkeitswerte an verschiedenen Mineralen an den Porengrenzflächen bestimmt werden, die dann als Faktor mit in die Berechnung der spezifischen Oberflächen im 3D μ -CT Modell eingehen, um somit die genauere Berechnung der spezifischen Oberflächen ermöglichen. Die ersten Arbeiten einer solchen Kombination dieser Methoden sollen im Rahmen des beantragten HylInteger Projekts (ab 01/2016) erfolgen.

5 Zusammenfassung

Die hier gezeigten Ergebnisse sind im Rahmen des, vom BMBF geförderten H2STORE ("Hydrogen to Store") Projektes und mithilfe des Materials und der Unterstützung von GDF SUEZ E&P Deutschland GmbH, Lingen und RWE Gasspeicher GmbH, Dortmund entstanden. Das H2STORE Projekt wurde durch das BMBF und BMWi im Rahmen der Förderinitiative „Energiespeicher“ gefördert und ist Bestandteil der Bemühungen zu einer Energiewende in Deutschland. Dabei sollte die Möglichkeit einer Wasserstoffuntergrundspeicherung und deren mögliche Auswirkungen auf die Bestandteile des Reservoirs untersucht werden.

Mit Zunahme der Energieproduktion von erneuerbaren Energieträgern kommt es, aufgrund der natürlichen Gegebenheiten (regionale, saisonale, und tagesbedingten Wechseln von z. B. Windstärken und Sonnenscheindauer), zu Schwankungen in der Energieproduktion. Dies führt u. a. zu Energieproduktionsspitzen im Stromversorger-netz und kann so zu (Netz-)Überlastungen führen. Gleichfalls kann es zu einem erhöhtem Bedarf an Energie im Tages- oder Saisonverlauf kommen, der eine stabile und sichere Versorgung der Endverbraucher und eine Netzstabilität ebenfalls schwierig machen kann. Die verursachten Stromspitzen, die durch die Verbrauchernachfrage nicht abgerufen werden, können ggf. für die Herstellung von Wasserstoff, als chemischen Energieträger genutzt werden. Eine Speicherung von Wasserstoff über längere Zeiträume (mehrere Monate) hinweg im geologischen Untergrund, um ihn bei Bedarf rückfördern und rückverstromen zu können, wäre eine Nutzungsmöglichkeit. Die ausgeförderte Erdgas- und/oder Erdölfelder, als natürlich gegebene, über Jahrmillionen relativ dichte Speicherformationen sind dabei von besonders großem Interesse. Die Reaktionen/Wechselwirkungen von Wasserstoff mit diesen komplex aufgebauten siliziklastischem Untergrund waren bis zum Start des H2STORE Projektes noch nicht hinreichend betrachtet worden. Die Thematik der CO₂-Speicherung im Untergrund tritt in diesem Zusammenhang ebenfalls auf. Aktuell steigen die Werte an ausgestoßenem CO₂ weltweit jährlich an. Ein Einfluss auf das Weltklima durch diese zunehmenden Emissionen wird diskutiert und ist allgemein anerkannt. Diese Verpressung von CO₂ in den Untergrund, zur dauerhaften Speicherung (CCS = "Carbon Capture and Storage") bzw. Nutzung (CCU = "Carbon Capture and Utilization") kann somit einen Beitrag leisten die CO₂-Emissionen in die Atmosphäre zu reduzieren. Auch die Bildung von „Bio-Methan“ durch die gleichzeitige Speicherung von CO₂ und H₂ im geologischen Untergrund und deren mögliche Umwandlung in CH₄ (sogenannte "Bio Methan") durch dort vorkommende Mikroorganismen wird in der Literatur diskutiert und ist in einigen Stadtgasspeichern und in Kombi-Kraftwerken nachgewiesen. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit sowohl Experimente mit CO₂ und H₂ unter statischen Laborbedingungen mit den jeweils spezifischen Reservoireigenschaften durchgeführt.

Sandsteine verschiedener Lithotypen aus dem Buntsandstein und Rotliegend wurden untersucht. Diese stratigraphischen Einheiten sind wichtige Speicherformationen in Deutschland. Die Untersuchung und Klassifizierung der Sandsteine erfolgte mit Hilfe von petrographischen und geochemischen Analysen. Nach der Ausgangsdatenerhebung sind makroskopisch homogen erscheinende Sandsteine für weitere Analysen ausgewählt worden. An diesen Proben wurden die Mineraloberflächen licht- und digitalmikroskopisch, mit der Rasterlektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Mikrosondenuntersuchungen dokumentiert. Die Elementzusammensetzungen verschiedener Minerale sind in den Proben mittels EDX (Energie dispersiver Röntgenspektroskopie) und WDX (Wellenlängen dispersiver Röntgenspektroskopie) analysiert worden. Hochauflösende Computertomographie Untersuchungen (μ -CT), zur 3D-Identifikation des Porenraums, um petrophysikalische Eigenschaften der Proben zu berechnen (Porosität, Permeabilität, Tortuosität, Diffusivität, Porenverteilung) und den Fluidfluss durch die Proben zu modellieren sind vorgenommen worden. Außerdem sind die Heliumporosität und Stickstoffpermeabilität an Plugs der Proben und die spezifischen Oberflächen (BET) an Bruchstücken der Sandsteine gemessen worden. Nach dem Einsatz dieser Methoden wurden die Buntsandstein- und Rotliegendproben für vier bis sieben Wochen in statische Autoklavenversuche mit CO_2 oder H_2 , unter spezifischen Reservoirbedingungen (Druck, Temperatur, synthetisches Formationsfluid) gegeben. Die genutzten synthetischen Formationsfluide sind mittels dem PHREEQC Programm auf ihre Sättigung gegenüber verschiedenen Mineralphasen modelliert worden.

Nach den Experimenten sind die vorab aufgeführten Methoden erneut genutzt worden, um Experiment induzierte Änderungen an/in den Sandsteinen zu detektieren. Auch die verwendeten synthetisch hergestellten Formationsfluide sind physiko- und hydrochemisch analysiert worden, um Minerallösungen in den Sandsteinproben, durch Elementanreicherungen bzw. Verarmung im Formationsfluid, belegen zu können.

Die Ergebnisse während und nach den statischen CO_2 -Experimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen zeigen einen Anstieg der spezifischen Oberflächen und Änderungen der gemessenen He Porosität und N_2 Permeabilität an den Buntsandstein- und Rotliegendproben. Bei der Analyse der Probenoberflächen zeigt sich, im direkten Vorher-nachher Vergleich, dass porenfüllende Zemente (Karbonat und Anhydrit) in den Sandsteinen durch die Experimente gelöst worden sind. Ein Anstieg der Ca und S (SO_4^{2-}) Konzentrationen in der hydrochemischen Zusammensetzung der Formationsfluide bestätigt diese Beobachtung. Damit sind durch die Experimente neue Porenräume geschaffen worden, was den registrierten Anstieg der gemessenen He Porositäten erklärt. Die Physikochemie weist ebenfalls Änderungen auf. Der pH-Wert sinkt zum Beginn der Versuche stark und steigt dann im Vorher-nachher Vergleich um 1-2 Größenordnungen bis zum Ende des Versuchs an. Auch die elektrische Leitfähigkeit des Formationsfluids nimmt über die Zeit zu, was auf die Elementanreicherung im

Formationsfluid aufgrund der Lösung der porenfüllenden Zemente im Sandstein geschuldet ist. Die Lösung, v. a. der Karbonatzemente puffert den pH-Abfall und führt zu einer Stabilisation der pH-Werte zum Ende des Versuchs. Durch die Lösung der porenfüllenden Zemente in den Sandsteinproben sind die vorher vom Zement überlagerten feinen Tonminerale, die als Kornüberzüge auftreten, nach den Experimenten frei zur Pore hin exponiert. Damit ist die gemessene Erhöhung der spezifischen Oberfläche in den Proben einhergehend. Ein Ablösen dieser feinen Tonminerale und eine Migration durch die, mit Formationsfluid gesättigte Probe kann zum Verstopfen von feinen Porenhälsen führen, was wiederum die Permeabilität beeinflusst, da es die Verbindungen des Porennetzwerks reduziert. Mithilfe der μ -CT Untersuchungen konnten in den Sandsteinen Fluidmigration modelliert werden, die bevorzugten Bahnen folgen. Dies konnte mit Hilfe der μ -CT Modelle nachgewiesen und visualisiert werden, wobei die aus den μ -CT Datensätzen berechneten petrophysikalischen Eigenschaften der Sandsteine gut mit den Werten aus den gemessenen Standardmethoden übereinstimmen. An den Oberflächen der detritischen Gesteinsanteile, sowohl der Buntsandstein als auch der Rotliegendproben konnten, im Gegensatz zu den porenfüllenden Mineralphasen, keine Veränderungen im Vergleich zu vor den Experimenten festgestellt werden.

Zusammengefasst bedeutet dies für die Versuche mit Kohlenstoffdioxid:

- Die Lösung von porenfüllenden Karbonat- und Anhydritzement (Rotliegend- und Buntsandsteinproben) können hydro-, geochemisch und über Oberflächenanalysen (FE-REM, AFM, Lichtmikroskopie, DMS) desselben Probenmaterials nachgewiesen werden. Detritische Gesteinsanteile zeigen keine Reaktionen.
- Durch die gesteigerte Exposition von Mineraloberflächen (Rotliegendproben) gegenüber dem injizierten Kohlenstoffdioxid (und Formationsfluiden) wird die Reaktivität der Speichergesteine erhöht.
- Die petrophysikalischen, mineralogischen und hydrochemischen Ergebnisse zeigen, dass Reaktionen in Untergrundporenspeichern mit Kohlenstoffdioxid für die hier betrachteten Bedingungen wahrscheinlich sind.
- Die (petro-) physikalischen Eigenschaften der Sandsteine werden verändert:
 - die Porosität nimmt zu (positiver Effekt, da das Speichervolumen steigt)
 - die Permeabilität nimmt zu (positiver Effekt, bessere Wegsamkeiten).

Nach den statischen Autoklavenexperimenten, unter Reservoirbedingungen der Buntsandstein- und Rotliegendproben, mit Wasserstoff und synthetisch hergestelltem Formationsfluid, sind ebenfalls Veränderungen in der hydro- und geochemischen Zusammensetzung nachweisbar. Nach diesen ebenfalls vier bis sieben wöchigen Experimenten ist im synthetisch hergestellten Formationsfluid eine Zunahme der Ca-, Ba- und S (SO_4^{2-})-Konzentrationen gemessen worden. Gleichzeitig ist bei der Analyse der Probenoberflächen im direkten Vorher-nachher Vergleich die Lösung von Karbonat-, Anhydrit- und Barytzementen festgestellt worden. Die porenfüllenden Zemente sind dabei teilweise oder komplett gelöst. Gleichzeitig findet, wie bei den Beobachtungen nach den CO_2 -Experimenten festgestellt, eine Freilegung der feinen, als Kornüberzug vorkommenden Tonminerale statt. Dies spiegelt sich ebenfalls in den Messergebnissen der spezifischen Oberflächenbestimmungen, mit einem Anstieg der BET Werte, wider. Die Veränderungen der He Porositäten und N_2 Permeabilitäten nach den Experimenten bestätigen ebenfalls die Lösungen von porenfüllenden Zementen mit einem Anstieg der gemessenen Porositäten. Die nach Experiment Ergebnisse der gemessenen Permeabilitäten schwanken, was aufgrund von Porennetzwerkverschlüssen, durch die Migration von feinen Tonmineralen verursacht wird. Gleichzeitig kann es beim Beenden des Autoklavenversuchs, durch die Druckreduzierung und das Abkühlung des Versuchsaufbaus, zu Ausfällungen von Karbonaten und Salzen aus dem damit übersättigten Formationsfluid kommen. Diese Elementübersättigungen und damit verbundenen potentiellen Ausfällungen von Mineralen sind mittels PHREEQC berechnet und bestätigt worden. Die Permeabilitäten und Porositäten können durch diese Reaktionen, nach Beenden des Versuchs, beeinflusst werden. Mit Hilfe der μ -CT Berechnungen und Modellierungen kann, im direkten Vorher-nachher Vergleich auch graphisch gezeigt werden, dass es in den Proben zu einer Lösung von blockigen Zementen kommt. Die, auf Grundlage des in den μ -CT Datensätzen segmentierten Porenraumes, berechneten Änderungen der petrophysikalischen Eigenschaften stimmen mit den Ergebnissen aus den He Porositäts- und N_2 Permeabilitätsmessungen gut überein. Die aus den μ -CT Datensätzen modellierten Fluidmigrationsbahnen zeigen, wie nach den CO_2 -Versuchen, Änderungen im Verlauf der bevorzugten Bahnen, als einen Effekt von Lösungs-/Fällungsprozessen, induziert durch diese Autoklavenversuche. Die physikochemischen Eigenschaften wurden durch die Experimente ebenfalls beeinflusst. Die pH-Werte in den Experimenten unter den spezifischen Rotliegend- und Buntsandstein Reservoirbedingungen näherten sich nach den Experimenten einander an. Die Lösung der porenfüllenden Zemente in den Buntsandstein- und Rotliegendproben ist durch eine Anreicherung von Protonen aus dem H_2 -Gas (durch Isotopenanalysen bestimmt) und damit verbundener Senkung des pH-Wertes im Formationsfluid ausgelöst worden. Ein angleichen der gemessenen pH-Werte für die verschiedenen Lokations-

spezifikationen über die Versuchsdauer deuten auf eine Pufferwirkung durch die Zementlösung hin.

Stahllegierungen (Autoklavenbauteile und Zuleitungen), Autoklaveneinsätze (Borsilikat) und Dichtungen (Elastomer) zeigen Alterationserscheinungen bei Wasserstoff - HPHT Autoklavenversuchen. Durch die Analyse der synthetischen Formationsfluide sind Anstiege von u. a. Fe, Ni und Cr nachweisbar, die in solchen Konzentrationen nicht in den Proben vorkommen, aber Bestandteile der als hoch korrosionsresistent bezeichneten Metalllegierungen des Autoklaven und der Zuleitung sind. Ebenfalls sind bei den ersten Versuchen, die für die Proben genutzten Glasbehälter aus Borsilikat korrodiert, was durch einen linearen Anstieg der B- und Si-Konzentrationen im Ringraumwasser und Formationsfluid nachweisbar war. Die Autoklavendichtungen zeigen nach zwei Versuchsdurchläufen ebenfalls Alterationspuren und führten zu einem Dichtungsringwechsel nach jedem Versuch. Diese Beobachtungen fanden zu Beginn der Experimente statt und konnten u. a. durch Blindversuche nachgewiesen und abgestellt werden, bei denen eine entsprechende Anpassungen, wie z. B. der Austausch des Borsilikat Probenbehälters gegen einen Probeneinsatz aus Teflon, erfolgten. Die Oberflächen des Detritus der Rotliegend- und Buntsandsteinproben zeigten nach den H₂-Versuchen keine Veränderungen im Vergleich zu vor den Experimenten.

Zusammengefasst bedeutet dies für die Versuche mit Wasserstoff:

- Die Lösung von porenfüllenden Karbonat-, Anhydrit- (Rotliegend und Buntsandsteinproben) und Barytzementen (Rotliegendproben) können hydro-, geochemisch und über Oberflächenanalysen (FE-REM, AFM, Lichtmikroskopie, DMS) desselben Probenmaterials nachgewiesen werden. Detritische Gesteinsanteile zeigen keine Reaktionen.
- Durch die gesteigerte Exposition von Mineraloberflächen gegenüber dem injizierten Wasserstoff (und Formationsfluiden) wird die Reaktivität der Speichergesteine (Buntsandstein- und Rotliegendproben) erhöht.
- Die petrophysikalischen, mineralogisch-hydrochemischen und mikrobiologischen Ergebnisse zeigen, dass Reaktionen in Untergrundporenspeichern mit Wasserstoff wahrscheinlich sind.
- Die (petro-) physikalischen Eigenschaften der Sandsteine werden verändert:
 - die Porosität nimmt zu (positiver Effekt, da das Speichervolumen steigt)
 - Aussagen zur Permeabilität sind derzeit noch nicht möglich (Buntsandstein = positiver Effekt - bessere Wegsamkeiten; Rotliegendproben = Ergebnisse liegen innerhalb der Fehlertoleranz).

- Stahllegierungen (Autoklavenbauteile und Zuleitungen), Autoklaveneinsätze (Borsilikat) und Dichtungen (Elastomer) zeigen Alterationserscheinungen bei Wasserstoff - HPHT Autoklavenversuchen.

6 Ausblick

Die Ergebnisse aus den CO₂-Experimenten können der "Carbon Capture and Storage" (CCS) Diskussionsthematik dienen, die in Deutschland im Moment nicht in Betracht gezogen wird, international aber weiter als eine Option angesehen wird, die zur Energieproduktion anfallenden CO₂-Emissionen zu reduzieren. Dabei zeigen Großprojekte, wie zum Beispiel "Quest" in Kanada, "Gorgon" in Australien, das "Kemper County" und das "Petra Nova" Projekt aus den USA, sowie das Abu Dhabi CCS Projekt, dass eine Untergrundspeicherung von CO₂ weiter als Teil einer CO₂-Emissionsreduktion angesehen wird. Die generelle Machbarkeit einer CO₂-Untertagespeicherung, in triassischen Sedimenten, wurde am europäisch einzigartigen Pilotstandort in Ketzin, als bisher einziges onshore Testgelände, gezeigt. Die Projektverbände um das Helmholtz Zentrum GFZ in Potsdam zeigen mit den CO₂SINK, CO₂MAN und COMPLETE Projekten, dass eine sichere CO₂-Speicherung und der Betrieb solcher Speicheranlagen in Keuper Sedimenten möglich ist (KÜHN ET AL., 2015; FISCHER ET AL., 2014; FISCHER, 2013). Die in dieser Arbeit belegten Ergebnisse für die Buntsandstein- und Rotliegend Reservoirbedingungen sollen unterstützen die bereits für das Rotliegend bestehenden Studien, z.B. aus dem CLEAN Projekt (PUDLO ET AL., 2012; KÜHN ET AL., 2013), weiterführende Ergebnisse. So können diese Daten genutzt werden um die hier registrierten Minerallösungen der porenfüllenden Karbonate und Anhydrite großmaßstäblicher auf Reservoirhöhe für weitere Untersuchungen zu nutzen. Nachfolgende Forschungsschwerpunkte haben damit eine erweiterte Datenbasis, um die hier gezeigten physikochemischen und petrophysikalischen Änderungen weiter zu diskutieren und zu untersuchen, ob Temperatur- und Druckbereiche für die beobachteten Reaktionen mit entscheidend sind. Damit könnte eingegrenzt werden, ob bestimmte Untergrundformationen für die Speicherung von CO₂ auszuschließen sind. Da bei eventuell zu hohen Reservoirdrücken oder -temperaturen oder auch durch hoch saline Formationsfluide das injizierte CO₂ starke Reaktionen im Speicher provozieren kann, die ggf. die Reservoirereigenschaften stark negativ verändern. Mit so generierten weiteren Ergebnissen kann eingeschätzt werden, ob die für eine CO₂-Speicherung vorgesehenen Speicherformationen die spezifischen Speichereigenschaften beibehalten, auch wenn vorkommende blockige Zemente in großem Maßstab, bis zum Erreichen von Sättigungen, gelöst werden. Auch wenn in den, für langjährige Speicherung, existierenden Modellen gezeigt wird, dass im Verlauf 10-tausender Jahre eine permanente Bindung von CO₂ im Untergrund stattfindet (vgl. Abb. 101), sollten die hier vorgestellten Ergebnisse zur Minerallösung und der Generierung höherer Porosität und Permeabilität durch die statischen CO₂-Experimente mit in die bereits bestehenden Modelle einfließen. Mit solchen Lösungs- bzw. Ergebnisdatensätzen könnten Risikonachfragen, auch in Anbetracht der Öffentlichkeitsarbeit mit der CO₂-Untergrundspeicherung, entgegengetreten werden.

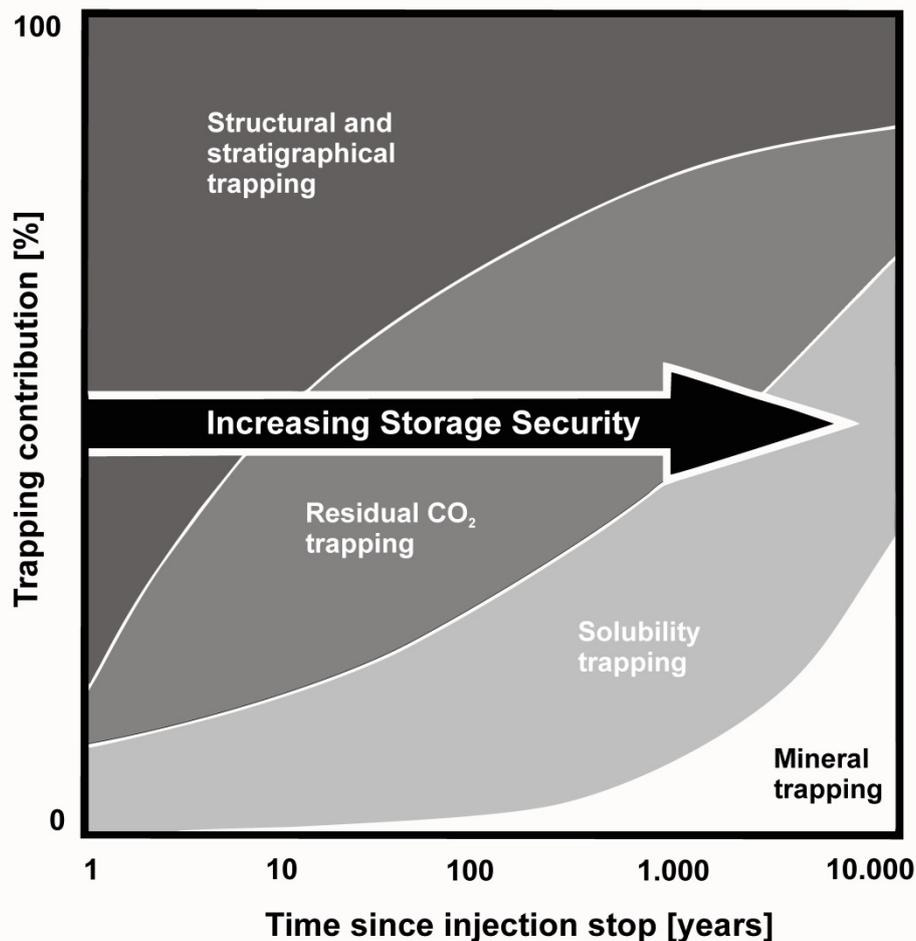


Abb. 101: Gezeigt sind die beteiligten physikalischen und geochemischen Prozesse die, über die Zeit, zu einer CO₂-Bindung/Speicherung im Untergrund führen (verändert nach IPCC, 2005).

Für die Wasserstoffspeicherung im Untergrund zeigen die hier untersuchten Sandsteine aus dem Rotliegend und Buntsandstein ähnliche Lösungsreaktionen von blockigen Zementen, wie sie auch nach den CO₂-Experimenten beobachtet worden sind. Auch die beobachteten Veränderungen der petrophysikalischen Eigenschaften sind für weitere Projekte von großer Bedeutung. Die festgestellten Reaktionen vom Gesteinsmaterial, dem Formationsfluid und dem injizierten Wasserstoff auf das Metall von Autoklave und Zuleitung bedürfen zusätzlich weiterer Forschung. Dabei sollten Verrohrungen und die benötigte Untergrundinfrastruktur für eine Wasserstoffspeicherung in ausgebeuteten Erdöl- und Erdgasfeldern weiter untersucht werden. In einem von Dr. Dieter Pudlo beim BMWi beantragtem Folgeprojekt mit dem Akronym HyInteger (Untersuchungen zu Integrität von Bohrungen und technischen Materialien unter stark korrosiven Bedingungen in geologischen Wasserstoff-Untergrundreservoir(en)) sollen speziell diese Korrosionserscheinungen im nahen Bohrungsbereich weiter untersucht werden, um die Möglichkeit einer Wasserstoffspeicherung und die Gefahr von Leckagen zu evaluieren. Die in dieser Arbeit und im H2STORE Projekt generierten Ergebnisse können dabei weiterhin

genutzt werden, um auch die Auswirkungen der beobachteten petrophysikalischen Veränderungen, die durch die Experimente induziert wurden, auf das gesamte Reservoir und die Bohrung zu überprüfen (Bohrungsdichtigkeit/Leckage Gefahr). Dieser Ansatz hätte nicht nur Bedeutung für klastische Speicherformationen, sondern auch für die Bohrungen in Salzgesteinen (Salzkavernen), da in diesem Bereich von stark korrodierenden/aggressiven Bedingungen auszugehen ist. Die mittels μ -CT gewonnenen Daten sollen in diesem Folgeprojekt weiter genutzt werden, um auch Reaktionsprozesse in 3D auf Submikrometer Skala, zu modellieren und kleinräumige Transportprozesse darzustellen die dann auf Feldebene übertragen werden sollen. Die Frage, ob „Bio-Methan“ Bildung nur durch die katalytische Wirkung von Mikroorganismen möglich ist oder auch durch anorganische Reaktionen entstehen kann ist Bestandteil des Hylnteger Projekts.

Bis zu einer endgültigen Aussage zu einer potentiellen Speicherung von Wasserstoff in siliziklastischen Untergrundspeichern bedarf es, im Gegensatz zu der schon durchführbaren Speicherung in nahezu inert wirkenden Salzkavernen, weiterer Forschung. Das SBS Energieinstitut zeigt, dass es bis zu einer ausgereiften und nutzbaren Umsetzung von Wasserstoff-(Chemischen)speichern noch Demonstrations- und Entwicklungszeit braucht, der Anfang aber gemacht ist (vgl. Abb. 102).

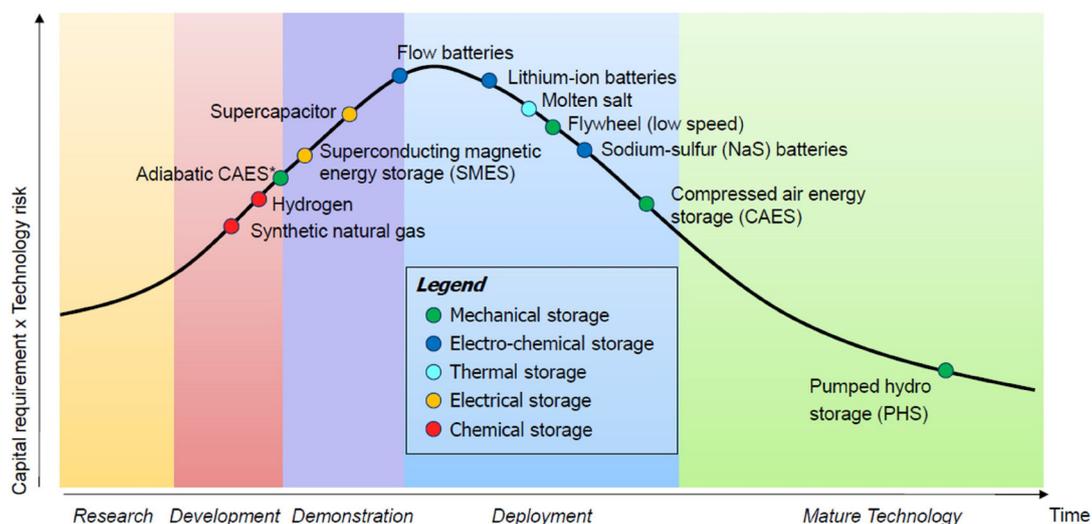


Abb. 102: Bewährungskurve für Speichertechnologien von der Erforschung bis zur ausgereiften, nutzbaren Technik/Umsetzung (leicht verändert nach SBS Energy Institute, 2013).

Insbesondere Temperatur und Druckbereiche, sowie die Bestimmung einer Grenzwertzusammensetzung des Formationsfluides (Salinität) sind wichtige Aspekte, die noch für potentielle siliziklastische Wasserstoffreservoirs eingegrenzt werden müssen. Ebenfalls die Einschätzung der Dichtigkeit und Stabilität von siliziklastischen Reservoirs mit Reservoir abdeckenden Tonsteinen und feinen Siltlagen gegenüber Wasserstoff bedingen weitere Abschätzung für sicheren Speicherstandort

Empfehlungen und Empfehlungen, auch in Anbetracht der Öffentlichkeitsarbeit zur Akzeptanz eines potentiellen Wasserstoffreservoirs.

Literaturverzeichnis

- Adams, G.W.; Brosnahan, J.W.; Walden, D.C.; Nerney, S.F. [1986] Mesospheric observations using a 2.66-MHz radar as an imaging Doppler interferometer: Description and first results. *Journal of Geophysical Research*, 91, 148-227.
- Aigner, T.; Bachmann, G.H. [1992] Sequence-stratigraphic framework of the German Triassic. *Sed. Geol.*, 80, 115-135.
- American Petroleum Institute (API) [1998] Recommended Practices for Core Analysis. Recommended Practice 40, 2nd Edition, API Publishing Services, Washington.
- Aldo da Rosa [2013] Fundamentals of Renewable energy processes. Academic Press, Oxford, 884 p.
- Azimi, G.; Papangelakis, V.G.; Dutrizac, J.E. [2007] Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 260, 300-315.
- Bachmann, G. H.; Hoffmann, N. [1995] Paläotektonik - Bildung und Entwicklung des Norddeutschen Rotliegend-Beckens. In: Plein, E. (Ed.): Stratigraphie von Deutschland I Norddeutsches Rotliegendbecken. Rotliegend Monographien Teil II. Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft, Frankfurt a. M., 156-168.
- Bachmann, G.H.; Ozur, H.W. [2004] The Germanic Triassic: correlations with the international chronostratigraphic scale, numerical ages and Milankovitch cyclicity. *Hall. Jb. Geowiss.*, B26, 17-62.
- Becker, V.; Myrntinen, A.; Blum, P.; van Geldern, R.; Barth, J.A.C. [2011] Predicting $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dynamics in CCS: a scheme based on a review of inorganic carbon chemistry under elevated pressures and temperatures. *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 5, 5, 1250-1258.
- Berrezueta, E.; Gonzáles-Menéndez, L.; Breitner, D.; Luquot, L. [2013] Pore system changes during experimental CO₂ injection into detritic rocks: Studies of potential storage rocks from some sedimentary basins of Spain. *Int. J. Greenh. Gas Cont.*, 17, 411-422.
- Bickmore, B.R.; Nagy, K.L.; Sandlin, P.E.; Crater, T.S. [2002] Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy. *American Mineralogist*, 87, 780-783.
- Bird, M.B.; Butlera, S.L.; Hawkesb, C.D.; Kotzerc, T. [2014] Numerical modeling of fluid and electrical currents through geometries based on synchrotron X-ray tomographic images of reservoir rocks using Avizo and COMSOL. *Comput. Geosci.*, 73, 6-16.
- Bock, E. [1961] On the Solubility of Anhydrous Calcium Sulphate and of Gypsum in Concentrated Solutions of Sodium Chloride at 25, 30, 35, 40, 45, and 50 °C. *Can. J. Chem.*, 39, 1746-1751.
- Bourquin, S.; Durand, M.; Diez, J.B.; Broutin, J.; Fluteau, F. [2007] The Permian-Triassic boundary and Early Triassic sedimentation in Western European basins: an overview. *J. Iber. Geol.*, 33, 2, 221-236.

- Brindley, G.W.; Brown, G. [1980] Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society. Monograph, London, 495 S.
- Brunauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. [1938] Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) [2011] Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung – Das 6. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung. Berlin, 134 S.
- Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) (Hrsg.): Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland unter Verwendung der Daten der AGEE-Stat, Stand 02/2015.
- Bureau, H.; Raepsaet, C.; Khodja, H.; Carraro, A.; Aubaud, C. [2009] Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (ERDA). *Geochem. Et Cosm. Acta*, 73, 3311-3322.
- Buzek, F.; Onderka, V.; Vančura, P.; Wolf I. [1994] Carbon isotope study of methane production in a town gas storage reservoir. *Fuel*, 73, 5, 747-752.
- Carden, P.O.; Paterson, L. [1979] Physical, chemical and energy aspects of underground hydrogen storage. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 4, 599-569.
- Cheng, L.; Rief, S.; Wiegmann, A. [2013] GeoDict 2012 FlowDict Tutorial, Predicting Fluid, Math2Market, Kaiserslautern.
- Conte, M.; Iacobazzi, A.; Ronchetti, M.; Vellone R. [2001] Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. *J. Power Sources*, 100, 171-187.
- Corbett, P.; Anggraeni, S.; Bowen, D. [1999] The use of the probe permeameter in carbonates-addressing the problems of permeability support and stationarity. *Log Analyst*, 40, 5, 316-326.
- Crotogino, F.; Hamelmann, R. [2007] Wasserstoff-Speicherung in Salzkavernen zur Glättung des Windstromangebots. BB und Kompetenzzentrum für Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie, FH Lübeck, Germany.
- Crozier, T.E.; Yamamoto, S. [1974] Solubility of Hydrogen in Water, Seawater and NaCl Solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 19, 3, 242-244.
- Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. [1997] *Rock-Forming Minerals Volume 1A: Orthosilicates*. 2nd edition, Geological Society, London, 936 S.
- Deutrich, T. [1993] Tonmineral-Diagenese in Rotliegend-Sandsteinen des Norddeutschen Beckens. Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 179 S.
- Dott, R.H. [1964] Wacke, greywacke and matrix-what approach to immature sandstone classification? *J. Sedimentary Petrology*, 34, 625-632.
- Duan, Z.; Li, D. [2008] Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O–CO₂–NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250 °C, 1 to 1000 bar with NaCl

- concentrations up to saturation of halite. *Geochem. Et Cosm. Acta*, 72, 20, 5128-5145.
- Ehrenberg, S.N. [1989] Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones: Discussion, Compaction and porosity evolution of Pliocene sandstones, Ventura Basin, California. Discussion. *AAPG Bulletin*, 73, 1274-1276.
- Ellenberg, J. [1970]: Lithologische Spezialaufnahme des sedimentären (postvulkanischen) Rotliegenden der Bohrung Peckensen 4/67 Teil I+II., Zentralinstitut Physik der Erde der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 57 S.
- Filomena, M.; Stollhofen, H. [2011] Ultrasonic logging across unconformities – outcrop and core logger sonic patterns of Early Triassic Middle Buntsandstein Hardeggen unconformity, southern Germany. *Sedim. Geol.*, 236, 185-196.
- Fischer, S.; Szzybalski, A.; Zimmer, M.; Kujawa, C.; Plessen, B.; Liebscher, A.; Moeller, F. [2014] N₂-CO₂ co-injection field test at the Ketzin pilot CO₂ storage site. *Energy Procedia*, 63, 2848-2854.
- Fischer, S.; Liebscher, A.; De Lucia, M.; Hecht, L. and the Ketzin Team [2013] Reactivity of sandstone and siltstone samples from the Ketzin pilot CO₂ storage site- Laboratory experiments and reactive geochemical modeling. *Environ. Earth Sc.*, 70, 8, 3687-3708.
- Fischer, C.; Dunkl, I.; Wijbrans, J.R.; von Eynatten, H.; Gaupp, R. [2012] Products and timing of diagenetic processes in Upper Rotliegend sandstones from Bebertal (North German basin, Parchim Formation, Flechtingen high, Germany). *Geol. Mag.*, 14 S, DOI: 10.1017/S0016756811001087.
- Fischer, C.; Gaupp, R.; Dimke, M.; Sill, O. [2007] A 3D High Resolution Model of Bounding Surfaces in Aeolian-Fluvial Deposits: An Outcrop Analogue Study from the Permian Rotliegend, Northern Germany. *J. Petr. Geol.*, 30, 3, 257-274.
- Foh, S.; Novil, M.; Rockar, E.; Randolph, P. [1979] Underground hydrogen storage. Final report. Brookhaven National Laboratory, Upton, New York; 145 S.
- Füchtbauer, H. [1988] Sedimente und Sedimentgesteine. *Sediment-Petrologie Teil 2*. Schweizerbart, Stuttgart, 1141 S.
- Gast, R.E. [1988] Rifting im Rotliegend Niedersachsens. *Die Geowissenschaften*, 4, 115-122.
- Gast, R.; Pasternak, M.; Piske, J.; Rasch, H.-J. [1998] Das Rotliegend im nordostdeutschen Raum: Regionale Übersicht, Stratigraphie, Fazies und Diagenese. In: Karnin, W.D.; Merkel, D.; Piske, J.; Schretzenmayer, S. (Eds.): *Geowissenschaftliche Ergebnisse der Kohlenwasserstoffexploration im Land Brandenburg und im Thüringer Becken in den Jahren 1991-1996 (Zechstein und Rotliegend)*. *Geol. Jb.*, A 149, 59-79.

- Gast, R.; Dusar, M.; Breitzkreuz, C.; Gaupp, R.; Schneider, J.W.; Stemmerik, L.; Geluk, M.; Geißler, M.; Kiersnowski, H.; Glennie, K.; Kabel, S.; Jones, N. [2010]: Rotliegend. In: Doornenbal, J.C.; Stevenson, A.G. (Eds.): Petroleum Geological Atlas of the Southern Permian Basin Area. EAGE Publications, Houten, 101-121.
- Gaupp, R. [1989] Lithofazies-Typen des Rotliegenden. BEB Erdgas Erdöl, Hannover, 120 S.
- Gaupp, R.; Matter, A.; Platt, J.; Ramseyer, K.; Walzebuck, J. [1993] Diagenesis and Fluvial Evolution of Deeply Buried Permian (Rotliegend) Gas Reservoirs, Northwest Germany. Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull., 77, 7, 1111-1128.
- Gaupp, R. [2003] The Permian megaplayas of Central Europe - Do we have recent analogs? XVth International Congress on Carboniferous and Permian Stratigraphy (ICC-P), Utrecht, 164-165.
- Gaupp, R.; Okkermann, J.A. [2011] Diagenesis and reservoir quality of Rotliegend sandstones in the northern Netherlands-a review. The Permian Rotliegend of The Netherlands, SEPM Special Publications, 98, 193-226.
- Geluk, M.C. [2005] Triassic. In: Wong, T.E.; Batjes, D.A.J.; De Jager, J. (Ed.): Geology and Mineral Resources of the Netherlands, Royal Dutch Academy of Sciences and Arts, Amsterdam.
- Geißler, M.; Breitzkreuz, C.; Kiersnowski, H. [2008] Late Paleozoic volcanism in the central part of the Southern Permian Basin (NE Germany, W Poland): facies distribution and volcano-topographic hiatus. Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.), 97, 973-989.
- Ginzburg, I.; d'Humières, D. [2003] Multireflection boundary conditions for lattice-Boltzmann models. Phys. Rev., E68.
- Glennie, K.W. [1998] Petroleum Geology of the North Sea: basic concepts and recent advances. Blackwell Science, Oxford, 636 S.
- Goodall, T.; North, C. P.; Glennie, K. W. [2000] Surface and subsurface sedimentary structures produced by salt crusts. Sedimentology, 47, 99-118.
- Hagström, M.T.; Lund, P.D.; Vanhanen, J.P. [1995] Metal hydride hydrogen storage for near-ambient temperature and atmospheric pressure applications, a PDSC study. Int. J. Hydrogen Energ., 20, 11, 897-909.
- Haldorsen, H.H. [1986] Simulator parameter assignment and the problem of scale in reservoir engineering. In: Lake, L.W; Carroll, H.B. (Eds.) Reservoir characterization. Academic Press, Orlando, 293-340.
- Hanke, C. [2015] Erläuterungen zu Wasserstoffisotopen und der Änderung des pH-Werts während statischen HPHT H₂-Experimenten. Mündliche Mitteilung vom 27.10.2015.
- Hansen, J.E.; Sato, M. [2001] Trends of measured climate forcing agents. Proc. Natl. Acad. Sci., 98, 14778-14783.

- Hartmann, B. [1997] Mobilität von Seltenen-Erd-Elementen (SEE) und deren Fixierung in Karbonatphasen am Beispiel von Rotliegend-Sandsteinen des Norddeutschen Beckens. Dissertation, Universität Mainz, Mainz, 116 S.
- Henkel, S.; Pudlo, D.; Werner, L.; Enzmann, F.; Reitenbach, V.; Albrecht, D.; Würdemann, H.; Heister, K.; Ganzer, L.; Gaupp, R. [2014] Mineral Reactions in the Geological Underground Induced by H₂ and CO₂ Injections. *Energy Procedia*, 63, 8026-8035.
- Hensen, E.J.M.; Tambach, T.J.; Blik, A.; Smit, B. [2001] Adsorption isotherms of water in Li-, Na-, and K-montmorillonite by molecular simulations. *J. Chem. Phys.*, 115, 7, 3322-3329.
- Herron, M.M. [1988] Geochemical Classification of Terrigenous Sands and Shales from Core or Log Data. *J. Sediment. Petrol.*, 58, 5, 820-829.
- Hill, R. [1963] Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. *J. of the Mechanics and Physics of Soils*, 11, 357-372.
- Hillier, S.; Fallick, A.E.; Matter, A. [1996] Origin of Pore-Lining Chlorite in the Aeolian Rotliegend of Northern Germany. *Clay Miner.*, 31, 153-171.
- Houseknecht, D.W. [1987] Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones. *AAPG Bulletin*, 71, 633-642.
- Hu, X.; Fan, M.; Towler, B.F.; Radosz, M.; Bell, D.A.; Plumb, O.A. [2011] Hydrogen Adsorption and Storage. In: *Coal Gasification and its Application*, 157-245.
- Hug, N. [2004] Sedimentgenese und Paläogeographie des höheren Zechstein bis zur Basis des Buntsandstein in der Hessischen Senke. *Geol. Abh. Hessen, Wiesbaden*, 113, 238 S.
- Huq, F.; Haderlein, S. B.; Cirpka, O. A.; Nowak, M.; Blum, P.; Grathwohl, P. [2015] Flow-through experiments on water-rock interactions in a sandstone caused by CO₂ injection at pressures and temperatures mimicking reservoir conditions. *Appl. Geochem.*, 58, 136-146.
- Hurst, A. [1993] Sedimentary flow units in hydrocarbon reservoirs: some shortcomings and a case for high resolution permeability data. In: Flint, S.; Bryant, I.D. (Eds.) *The geological modeling of hydrocarbon reservoirs and outcrop analogues. Special publication No. 15 of the international association of sedimentologists*, 191-204.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [2005] *Special Report Carbon Dioxide Capture and Storage - Technical Summary*. Cambridge University Press, Cambridge, 431 S.
- Jovanovic', Z.; Khan, F.; Enzmann, F.; Kersten, M. [2013] Simultaneous segmentation and beam-hardening correction in computed microtomography of rock cores. *Comput. Geosci.*, 56, 142-150.

- Kharaka, Y.K.; Thordsen, J.J.; Hovorka, S.D.; Nance, H.S.; Cole, D.R.; Phelps, T.J.; Knauss, K.G. [2009] Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: Geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. *Appl. Geochem.*, 24, 6, 1106-1112.
- Kharaka, Y.K.; Cole, D.R.; Thordsen, J.J.; Kakouros, E.; Nance, H.S. [2006] Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. *J. Geochem. Explor.*, 89, 183-186.
- Kim, F. H.; Penumadu, D.; Schulz, V. P.; Wiegmann, A. [2013] Pore Size Distribution and Soil Water Suction Curve from Micro-tomography Measurements and Real 3-D Digital Microstructure of a Compacted Granular Media by Using Direct Numerical Simulation Technique. *Multiphysical Testing of Soils and Shales*, Springer Series in Geomechanics and Geoengineering, 171-176.
- Kleditzsch, O. [2004] Beiträge zur Genese, Lithostratigraphie, Petrographie sowie Petrophysik sandiger Klastika des tieferen Oberrotliegend (II) der Altmark und benachbarter Regionen. Dissertation, Universität Freiberg, 426 S.
- Kohlhepp, B. [2012] Untersuchungen zu Fazies, Diagenese und Poren-/Mineralgrenzflächen an Rotliegend-Sandsteinen im Rahmen einer Analogstudie zur Wirkung von CO₂ auf Gasspeichersysteme. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 384 S.
- Krumbein, W.C.; Sloss, L.L. [1963] *Stratigraphy and Sedimentation*. Freeman, San Francisco, 660 S.
- Kutterolf, S. [2001] Die klastischen Sedimente der karbonen Hochwipfel- und Auernig-Formation der Ostkarawanken (Österreich, Slowenien): Sedimentologie, Geochemie und Provenanz. Dissertation, Universität Stuttgart, 173 S.
- Kühn, M.; Liebscher, A.; Martens, S.; Moeller, F.; Kempka, T.; Streibel, M. [2015] Safe operation of geological CO₂ storage using the example of the pilot site in Ketzin. In: Kuckshinrichs, W.; Hake, J.-F. (Eds.), *Carbon Capture, Storage and Use*, Cham, Springer International Publishing, 127-143.
- Kühn, M.; Münch, U. (Eds.) [2013] CO₂ Large-Scale Enhanced Gas Recovery in the Altmark Natural Gas Field - GEOTECHNOLOGIEN Science Report No. 19.
- Lai, P.; Moulton, K.; Krevor, S. [2015] Pore-scale heterogeneity in the mineral distribution and reactive surface area of porous rocks. *Chem. Geol.*, 411, 260-273.
- Legler, B. [2005] Faziesentwicklung im Südlichen Permbecken in Abhängigkeit von Tektonik, eustatischen Meeresspiegelschwankungen des Proto-Atlantiks und Klimavariabilität (Oberrotliegend, Nordwesteuropa). Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 108 S.
- Longiaru, S. [1987] Visual comparators for estimating the degree of sorting from plane and thin section. *J. Sediment. Petrol.*, 57, 791-794.

- Lüders, V.; Plessen, B.; Romer, R. L.; Weise, S. M.; Banks, D. A.; Hoth, P.; Dulski, P.; Schettler, G. [2010] Chemistry and isotopic composition of Rotliegend and Upper Carboniferous formation waters from North German Basin. *Chem. Geol.*, 276, 198-208.
- Lützner, H.; Kowalczyk, G. [2012] Stratigraphie von Deutschland X. Rotliegend der Innervariscischen Becken (Rotliegend Teil I: Innervariscische Becken). Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 61, 882 S.
- Macht, F.; Eusterhues, K.; Pronk, G.J.; Totsche, K.U. [2011] Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and -liquid (EGME) adsorption methods. *App. Clay Sci.*, 53, 20-26.
- MacKenzie, W.S.; Guilford, C. [1981] Atlas gesteinsbildender Minerale in Dünnschliffen. Enke, Stuttgart, 97 S.
- McBride, E. F. [1963] A classification of common sandstones. *J. Sediment. Petrol.*, 33, 664-669.
- McKinley, J.M.; Lloyd, C.D.; Ruffel, A.H. [2004] Use of variography in permeability characterization of visually homogeneous sandstone reservoir with examples from outcrop studies. *Math. Geol.*, 36, 7, 761-779.
- Miall, A. D. [1996] *The Geology of Fluvial Deposits: Sedimentary Facies, Basin Analysis and Petroleum Geology*. Springer, Berlin, 582 S.
- Moore, D.M.; Reynolds, R.C. [1997] *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, 400 S.
- Müller, E.P.; Dubsloff, H.; Eiserbeck, W.; Sallum, R. [1993] Zur Entwicklung der Erdöl- und Erdgasproduktion zwischen Ostsee und Thüringer Wald. *Geol. Jb.*, 131, 5-31.
- Myrntinen, A.; Jeandel, E.; Ukelis, O.; Becker, V.; van Geldern, R.; Blum, C.; Barth, J.A.C. [2012] Stable carbon isotope techniques to quantify CO₂ trapping under pre-equilibrium conditions and elevated pressures and temperatures. *Chem. Geol.*, 320/321, 46-53.
- Myrntinen, A.; Becker, V.; Mayer, B.; van Geldern, R.; Barth, J.A.C. [2015] Determining in situ pH values of pressurized fluids using stable carbon isotope techniques. *Chem. Geol.*, 391, 1-6.
- Nesbitt, H.W.; Young, G.M. [1982] Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- Nippa, M. [2015] *Perspektiven der Kohlenutzung in Deutschland – 2014*. Deutsches Energie-Rohstoff-Zentrum. Freie Universität Bozen, Italien.
- Noetinger, B. [1994] The effective permeability of a heterogeneous porous medium. *Transp. Porous Media*, 15, 99-127.
- Nordahl, K.; Ringrose, P.S. [2008] Identifying the Representative Elementary Volume für Permeability in Heterolithic Deposits Using Numerical Rock Models. *Math. Geosci.*, 40, 753-771.

- Ozarslan, A. [2012] Large-scale hydrogen energy storage in salt caverns. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37, 14265-14277.
- Pagel, M.; Barbin, V.; Blanc, P.; Ohnenstetter, D. [2000] *Cathodoluminescence in Geosciences*. Springer, Berlin, 514 S.
- Panfilov, M. [2010] Underground Storage of Hydrogen: In Situ Self-Organisation and Methane Generation. *Transp. Porous Media*, 85, 3, 841-865.
- Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J., [2013] Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, 6, A43, 497 S.
- Pasternak, M.; Brinkmann, S.; Messner, J.; Sedlacek, R. [2005] *Erdöl und Erdgas in der Bundesrepublik Deutschland*. Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung Referat Kohlenwasserstoffgeologie, 48 S.
- Paul, J.; Wemmer, K.; Ahrendt, H. [2008] Provenance of siliciclastic sediments (Permian to Jurassic) in the Central European Basin. *ZDGG*, 159, 4, 641-650.
- Pearce, J.K.; Law, A.C.K.; Dawson, G.K.W.; Golding, S.D. [2015] SO₂-CO₂ and pure CO₂ reactivity of ferroan carbonates at carbon storage conditions. *Chem. Geol.*, 411, 112-124.
- Pettijohn, F. J.; Potter, P. E.; Siever, R. [1987] *Sand and sandstone*. Springer, New York, 553 S.
- Pichler, M. [2013] Assessment of Hydrogen –Rock interactions during geological storage of CH₄-H₂ mixtures. Masterarbeit, Montanuniversität Leoben.
- Pichler, H.; Schmitt-Riegraf, C. [1993] *Gesteinsbildende Minerale im Dünnschliff*. Enke, Stuttgart, 233 S.
- Piper, D.Z. [1974] Rare earth elements in the sedimentary cycle: A summary. *Chem. Geol.*, 14, 4, 285-304.
- Pitzer, K.S.; Peiper, J.C.; Busey, R.H. [1984] Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 1-102.
- Plein, E. [1995] *Norddeutsches Rotliegendbecken, Rotliegend-Monographie Teil II.- Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, 183, Frankfurt a.M., 193 S.
- Pray, H.A.; Schweickert, C.E.; Minnich, B.H. [1952] Solubility of Hydrogen, Oxygen, Nitrogen and Helium in Water at Elevated Temperatures. *J. Ind. Eng. Chem.*, 44, 5, 1146-1151.
- Pruess, K.; Müller, N. [2009] Formation dry-out from CO₂ injection into saline aquifers: 1. Effects of solids precipitation and their mitigation. *Water Resour. Res.*, 45, 3, DOI: 10.1029/2008WR007101.
- Pudlo, D. [2015b] ICP-OES/MS Analysedaten von Rotliegendproben vor und nach CO₂ Experimenten unter spezifischen Reservoirbedingungen. Mündliche Mitteilung: 06.04.2015.

- Pudlo, D.; Henkel, S.; Reitenbach, V.; Albrecht, D.; Enzmann, F.; Heister, K.; Pronk, G.; Ganzer, L.; Gaupp, R. [2015] The chemical dissolution and physical migration of minerals induced during CO₂ laboratory experiments: their relevance for reservoir quality. *Environ. Earth Sc.*, 73, 11, 7029-7042.
- Pudlo, D.; Reitenbach, V.; Albrecht, D.; Ganzer, L.; Gernert, U.; Wienand, J.; Kohlhepp, B.; Gaupp, R. [2012] The impact of diagenetic fluid–rock reactions on Rotliegend sandstone composition and petrophysical properties (Altmark area, central Germany). *Environ. Earth Sci.*, 67, 369–384.
- Pudlo, D.; Gaupp, R.; Kohlhepp, B. [2011] Endbericht zum F&E Verbundvorhaben CLEAN, Förderkennzeichen: 03G0704G, 148 S.
- Pudlo, D.; Albrecht, D.; Ganzer, L.; Gaupp, R.; Kohlhepp, B.; Meyer, R.; Reitenbach, V.; Wienand, J. [2011] Petrophysical, Facies and Mineralogical-Geochemical Investigations of Rotliegend Sandstones from Altmark Natural Gas Field in Central Germany. *Energy Procedia*, 4, 4648-4655.
- Reitenbach, V.; Ganzer, L.; Albrecht, D.; Hagemann, B. [2015] Influence of added hydrogen on underground gas storage: a review of key issues. *Environ. Earth Sc.*, DOI: 10.1007/s12665-015-4176-2.
- Reitenbach, V.; Ganzer, L.; Albrecht, D. [2014] Einfluss von Wasserstoff auf Untergrundgasspeicher. *Forschungsbericht DGMK-752, TU Clausthal*, 82 S.
- Roscher, M. [2009] Environmental reconstruction of the Late Palaeozoic – numeric modelling and geological evidences. *Dissertation, Universität Freiberg*, 181.
- Röhling, H.G. [1991] A Lithostratigraphic Subdivision of the Lower Triassic in the Northwest German Lowlands and the German Sector of the North Sea, Based on Gamma-Ray and Sonic Logs. *Geol.- Jb.*, 119, 3-24.
- Saajanlehto, M.; Uusi-Kyyny, P.; Alopaeus, V. [2014] Hydrogen solubility in heavy oil systems: Experiments and modeling. *Fuel*, 137, 393-404.
- Schlumberger Business Consulting (SBC) Energy Institute [2013] *Technology Maturity Curve*.
- Schiller, M. [2013] Hydrogen energy storage: The Holy Grail for renewable energy grid integration. *Fuel Cells Bulletin*, 9, 12-15.
- Smith, M.M.; Wolery, T.J.; Carrol, S.A. [2013] Kinetics of chlorite dissolution at elevated temperatures and CO₂ conditions. *Chem. Geol.*, 347, 1-8.
- Schneider, J.W.; Gebhardt, U. [1993]: Litho- und Biofaziesmuster in intra- und extramontanen Senken des Rotliegend (Perm, Nord- und Ostdeutschland). *Geol. Jb.*, A131, 57-98.
- Scholle, P. A. [1979] *A Color Illustrated Guide to Constituents, Textures, Cements and Porosities of Sandstones and Associated Rocks. AAPG Memoir 28. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa*, 201 S.
- Schöner, R.; Gaupp, R. [2005] Contrasting red bed diagenesis: the Southern and northern margin of the Central European Basin. *Int. J. Earth. Sci.*, 94, 5, 897-916.

- Schretzenmayr, S. [1993] Bruchkinematik des Haldenslebener und Gardelegener Abbruchs (Scholle von Calvörde). Geol. Jahrbuch A 148, 219-238.
- Schwarz, J. O.; Enzmann, F. [2013] Simulation of Fluid Flow on Fractures and Implications for Reactive Transport Simulations. Transp. Porous. Med., 96, 501-525.
- STDK – Deutsche Stratigraphische Kommission (Editor; Coordination and Layout: Menning, M.; Hendrich, A) [2012] Stratigraphic Table of Germany Compact. GFZ, Potsdam.
- Sharma, M.M.; Yortsos, Y.C. [1987] Fines migration in porous media. American Institute of Chemical Engineers, 33, 10, 1654-1662.
- Shukla, J.; Mohandas, V.P.; Kumar, A. [2008] Effect of pH on the Solubility of $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Aqueous NaCl Solutions and Physicochemical Solution Properties at 35°C. J. Chem. Eng. Data, 53, 2797-2800.
- Šmigiáň, P.; Greksák, M.; Kozánková, J.; Buzek, F.; Onderka, V.; Wolf, I. [1990] Methanogenic bacteria as a key factor involved in changes of town gas stored in an underground reservoir. FEMS Microbiology Ecology, 73, 221-224.
- Sterner, M.; Jentsch, M.; Holzhammer, U. [2011] Energiewirtschaftliche und ökologische Bewertung eines Windgas-Angebotes. Gutachten für Greenpeace Energy, Fraunhofer IWES Kassel.
- Stoll, A. [1981] Forschungsaufgabe Strukturentwicklung Mitteldeutsche Hauptabbrüche und Südrand Norddeutsch-Polnische Senke, Themen-Nr. 5.07.2019, Zur Feinstruktur des Saxons der westlichen Altmark unter besonderer Berücksichtigung einer N-S-Traversal (Gebiet Salzwedel, Gebiet Mellin). Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Physik der Erde (ZIPE), Bereich Geologie, Berlin, 38 S.
- Stollarz, P. [2015] <http://www.zeit.de/wirtschaft/unternehmen/2015-11/eon-aktieverlust-energiekonzern-rwe>. Aufgerufen: November, 2015.
- Stottmeister, L.; Poblozki, B. [1999] Die geologische Entwicklung der Altmark – eine Übersicht. Mitt. Geol. Sachsen-Anhalt, 5, 45-72.
- Stratigraphische Tabelle von Deutschland Kompakt (STDK 2012) [2012] Deutsche Stratigraphische Kommission (DSK) (Ed.).
- Szurlies, M.; Geluk, M.C.; Krijgsman, W.; Kurschner, W.M. [2012] The continental Permian-Triassic boundary in the Netherlands: Implications for the geomagnetic polarity time scale. Earth Planet. Sc. Lett., 317-318, 165-176.
- Thömmes, G.; Becker, J.; Junk, M.; Vaikuntam, A. K.; Kehrwald, D.; Klar, A.; Steiner, K.; Wiegmann, A. [2009] A lattice Boltzmann method for immiscible multiphase flow simulation using the level set method. J. Comput. Phys., 228, 4, 1139-1156.

- Tidwell, V.C.; Wilson, J.L. [2000] Heterogeneity, permeability patterns, and permeability upscaling: physical characterization of a block of Massillon Sandstone exhibiting nested scales of heterogeneity. *SPE Res. Eval. Eng.*, 3, 4, 283-291.
- Tidwell, V.C.; Wilson, J.L. [1999] Permeability upscaling measured on a block of Berea Sandstone: results and interpretation. *Math. Geol.*, 31, 7, 749-769.
- Torsaeter, O.; Abtahi, G. [2003] Experimental Reservoir Engineering Laboratory Workbook. Department of Petroleum engineering and Applied Geophysics, Norwegian University of Science and Technology, 102 S.
- Tucker, M. [1996] *Methoden der Sedimentologie*. Enke, Stuttgart, 366 S.
- Tucker, M. [1988] *Techniques in Sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 394 S.
- Van Weels, J.D.; Stephenson, R.A.; Ziegler, P.A.; Bayer, U.; McCann, T.; Dadlez, R.; Gaupp, R.; Narkiewicz, M.; Bitzer, F.; Scheck, M. [2000] On the Origin of the Southern Permian Basin, Central Europe. *Mar. Petrol. Geol.*, 17, 43-59.
- Voigt, T.; Gaupp, R.; Röhling, H.-G. [2011] Lake deposits of the Early Triassic Buntsandstein in Central Germany: Type localities of oolites and stromatolites. *Proceedings of the 5th International Limnogeological Congress (ILIC), Konstanz*, 191-211.
- Von Seckendorff, V. [2012] Der Magmatismus in und zwischen den spätvariscischen permokarbonen Sedimentbecken in Deutschland. *SDGG*, 61, 743-860.
- Weltje, G.J. [1994] Provenance and dispersal of sand-sized sediments. *Geologica Ultraiectina*, 121, 208 S.
- Wentworth, C.K. [1922] A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *J. Geol.*, 30, 5, 377-392.
- Werner, L. [2014] Petrographic-mineralogical investigations on the diagenetic evolution of Buntsandstein deposits of potential gas reservoir sandstones in the Emsland area (Lower Saxony), Master Thesis, FSU Jena, Jena, 91 S.
- Wiegmann, A. [2007] Computation of the permeability of porous materials from their microstructure by FFF-Stokes, *Berichte des Fraunhofer ITWM*, Nr. 129.
- Wiegmann, A.; Glatt, E.; Becker, J.; Westerteiger, R. [2013] PoroDict Tutorial, Calculating pore structure characteristics with PoroDict. *Math2Market*, Kaiserslautern.
- Wimmenauer, W., [1984] Das prävariscische Kristallin im Schwarzwald. *Fortschr. Miner. Beih.*, 62, 69-86.
- Wirth, J. [2008] Erdgas und Erdöl. In: Bachmann, G.H., Ehling, B., Eichner, R., Schwab, M. (Eds.): *Geologie von Sachsen-Anhalt*. Schweizerbart, Stuttgart, 25-34.

- 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. *Chem. Geol.*, 271, 153-164.
- Yamabe, J.; Nishimura, S. [2011] Nanoscale fracture analysis by atomic force microscopy of EPDM rubber due to high-pressure hydrogen decompression. *Journal of Material Science*, 46, 2300-2307.
- Yamabe, J.; Nishimura, S. [2009] Influence of fillers on hydrogen penetration properties and blister fracture of rubber composites for O-ring exposed to high-pressure hydrogen gas. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 34, 4, 1977-1989.
- Ziegler, P.A. [1990] *Geological Atlas of Western and Central Europe*. Shell, The Hague, 239 S.

Anhang

Tabelle A1: Geochemie (ICP-MS/OES) Daten.

Probe	Al (ICP-OES)	As (ICP-MS)	Ba (ICP-MS)	Ca (ICP-OES)	Co (ICP-MS)	Cr (ICP-MS)	Cu (ICP-MS)	Fe (ICP-OES)	K (ICP-OES)	Li (ICP-MS)	Mg (ICP-OES)	Ni (ICP-MS)	Mn (ICP-OES)	Na (ICP-OES)
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
A1-1	21627,00	2,72	144,40	59614,00	1,14	12,45	3,72	5346,00	7584,00	22,16	1257,00	3,62	675,00	10591,00
A1-2	81522,00	30,50	403,40	7342,00	11,77	59,25	6,60	48377,00	37320,00	113,16	15077,00	33,90	433,00	8077,00
A1-3	24227,00	4,50	290,20	51445,00	1,63	8,18	8,43	7129,00	8716,00	29,70	1725,00	4,70	820,00	11850,00
A1-4	24116,00	6,40	227,70	67508,00	5,41	8,01	61,50	10650,00	11665,00	45,30	4455,00	12,60	1639,00	6538,00
A1-5	24878,00	3,70	287,00	51008,00	4,43	3,19	40,11	7453,00	12254,00	43,12	3619,00	9,60	1698,00	8065,00
A1-6	23951,00	5,30	307,00	69081,00	3,54	1,84	13,38	5796,00	14089,00	35,00	3348,00	7,80	2840,00	6619,00
A1-7	23791,00	2,40	217,00	62061,00	1,81	5,29	2,94	6010,00	12718,00	26,51	1670,00	4,64	1199,00	9168,00
A1-8	22141,00	3,79	238,00	81198,00	2,34	5,85	4,20	7816,00	11231,00	26,19	1990,00	5,80	1377,00	8461,00
A1-9	22132,00	2,30	200,30	76165,00	1,22	8,04	8,35	4624,00	12278,00	23,82	1584,00	3,13	1538,00	8869,00
A1-10	23165,00	2,09	1339,00	60474,00	1,48	4,86	3,72	3510,00	10965,00	27,20	1939,00	3,80	2979,00	9375,00
A1-11	21420,00	1,19	2499,30	12319,00	0,69	2,26	1,72	1647,00	10771,00	23,45	635,00	2,08	556,00	9422,00
A1-12	32480,00	3,00	419,00	15959,00	4,01	4,08	4,75	8563,00	19079,00	48,40	3693,00	9,10	647,00	9428,00
A1-13	26763,00	2,24	1848,30	8619,00	2,01	3,12	2,99	2662,00	13725,00	22,74	1197,00	3,69	171,00	11785,00
A1-14	21168,00	1,84	225,80	86826,00	1,29	1,87	2,19	1355,00	12429,00	11,50	597,00	2,21	18,00	8150,00
A1-15	26405,00	4,53	767,80	16345,00	2,78	3,65	3,21	2923,00	16790,00	30,00	1372,00	4,55	819,00	9965,00
A1-16	23054,00	2,70	838,00	45160,00	1,46	1,55	2,39	1761,00	14559,00	21,38	790,00	2,71	1101,00	9454,00
A1-17	28491,00	3,70	1209,00	13090,00	3,19	1,91	5,30	2771,00	16156,00	21,62	1246,00	4,60	478,00	11309,00
A1-18	26691,00	5,30	1822,00	17028,00	2,34	1,20	10,57	2090,00	15264,00	21,70	957,00	4,00	708,00	11118,00
A1-19	19251,00	0,08	251,40	84050,00	4,51	10,08	3,05	1606,00	12112,00	18,94	676,00	4,26	63,00	6705,00
A1-20	23818,00	0,08	1399,30	48940,00	2,87	12,12	1,05	2231,00	13097,00	29,13	983,00	2,76	1245,00	9583,00
A1-21	22560,00	5,10	270,00	95622,00	2,40	2,30	5,77	6838,00	13013,00	32,75	2179,00	6,80	2891,00	7513,00
A1-22	22855,00	1,44	294,40	64960,00	2,88	5,54	1,66	3821,00	12904,00	32,18	2330,00	7,16	113,00	7532,00
A1-23	29964,00	2,15	836,00	22955,00	2,34	15,40	3,06	5785,00	16270,00	39,70	2739,00	7,27	665,00	9183,00
A1-24	27000,00	2,01	339,00	39047,00	3,08	7,10	2,77	7278,00	15635,00	45,12	3149,00	8,70	106,00	6908,00
A1-25	33085,00	3,07	643,00	14253,00	4,89	8,50	7,10	10102,00	17772,00	57,06	4742,00	12,20	469,00	9080,00
A1-26	27516,00	3,14	758,80	25766,00	3,21	6,77	2,62	6881,00	15786,00	42,58	3247,00	7,44	286,00	9742,00
A1-27	28209,00	3,70	3667,00	4238,00	3,92	5,20	4,42	6120,00	15911,00	41,98	3240,00	6,62	180,00	10548,00
A1-28	20017,00	2,53	2256,80	54807,00	1,68	2,27	2,69	2570,00	14128,00	25,82	1240,00	3,00	301,00	6625,00
A1-29	28675,00	3,96	2467,00	3526,00	4,52	4,76	2,13	6282,00	16296,00	44,04	3431,00	7,36	150,00	11286,00
A1-30	27595,00	5,04	2187,70	58922,00	1,34	2,35	<0.08	2663,00	24314,00	38,80	1202,00	2,43	83,00	6664,00
A1-31	28050,00	3,59	7478,30	13443,00	3,91	5,29	1,00	6560,00	15618,00	45,51	3381,00	6,21	200,00	10307,00
A1-32	19260,00	3,49	299,00	85890,00	0,95	4,47	13,00	3300,00	12224,00	16,24	594,00	2,00	265,00	6608,00
A1-33	21080,00	4,10	285,60	73409,00	1,28	2,57	4,17	3969,00	12913,00	24,80	972,00	3,97	359,00	6864,00
A1-34	20601,00	3,83	280,80	100777,00	1,18	2,30	28,04	3128,00	12609,00	18,32	929,00	3,43	2934,00	7083,00
A1-35	16581,00	1,27	243,00	105218,00	0,79	5,20	5,38	1532,00	9704,00	16,40	600,00	2,17	173,00	6436,00
A1-36	19630,00	2,90	4972,00	51927,00	1,24	11,90	4,54	3166,00	11338,00	29,50	754,00	3,14	1431,00	7435,00
A1-37	20563,00	2,30	7682,00	53084,00	1,63	<0.05	6,00	1798,00	12249,00	18,00	737,00	2,35	1458,00	7311,00
A1-38	19144,00	2,30	190,70	79841,00	1,25	2,20	50,90	4716,00	9149,00	15,49	822,00	2,60	26,00	8252,00
A1-39	18579,00	2,37	302,20	95026,00	0,62	3,59	26,97	1544,00	12609,00	13,93	503,00	1,75	33,00	6218,00

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	P (ICP-OES)	Pb (ICP-MS)	Sr (ICP-MS)	Ti (ICP-OES)	V (ICP-MS)	Zn (ICP-MS)	Sc (MS)	Y (ICP-MS)	Cd (ICP-MS)	Sm (ICP-MS)	Cs (ICP-MS)	La (ICP-MS)	Ce (ICP-MS)	Pr (ICP-MS)	Nd (ICP-MS)
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
A1-1	170,00	3,90	232,80	1007,00	18,05	6,13	n.b.	6,83	0,04	1,63	1,06	5,40	13,80	1,86	7,97
A1-2	565,60	16,13	81,50	5151,00	115,00	55,92	n.b.	16,07	0,15	3,51	42,11	28,23	54,60	5,44	19,59
A1-3	247,00	4,92	221,00	1526,00	25,00	9,70	2,92	9,50	0,12	2,11	1,45	7,20	17,42	2,36	10,07
A1-4	190,00	6,21	139,00	814,00	19,00	21,20	2,57	22,10	0,06	5,41	2,82	14,67	42,90	5,92	25,20
A1-5	200,00	4,72	103,00	563,00	12,67	18,60	2,80	20,00	0,04	5,13	2,14	14,40	40,70	5,62	23,77
A1-6	174,00	4,87	84,30	482,00	11,30	14,50	2,19	42,89	0,05	11,38	2,23	31,01	106,70	11,80	50,70
A1-7	185,00	5,31	239,00	751,00	13,00	9,87	2,07	8,29	0,07	2,09	1,96	5,66	15,40	2,24	9,67
A1-8	199,00	4,82	288,90	946,00	20,74	10,10	2,61	17,50	0,10	4,02	1,81	8,71	25,10	3,88	17,40
A1-9	150,00	2,90	368,60	657,00	11,93	4,84	n.b.	9,04	0,05	2,43	1,40	7,27	20,48	2,75	11,89
A1-10	157,00	4,76	165,00	503,00	12,57	7,50	2,13	14,90	0,04	3,42	1,68	6,69	19,60	3,05	13,92
A1-11	142,80	3,07	189,00	512,00	8,83	4,01	n.b.	4,11	0,04	0,98	1,16	3,42	8,51	1,17	5,00
A1-12	245,00	13,42	85,70	703,00	18,40	19,20	2,78	6,87	0,06	2,15	3,06	8,50	21,30	2,90	11,87
A1-13	187,60	3,71	140,10	597,00	11,50	7,40	n.b.	3,85	0,04	1,07	1,03	4,11	10,45	1,36	5,58
A1-14	174,30	4,31	670,80	387,00	6,12	3,32	n.b.	3,35	0,02	0,86	0,75	3,83	9,23	1,17	4,76
A1-15	218,80	4,10	73,40	849,00	13,83	6,05	n.b.	6,99	0,08	2,02	1,24	7,96	22,32	2,93	11,97
A1-16	160,70	3,92	208,50	400,00	8,12	3,54	n.b.	6,07	0,04	1,71	0,90	5,83	15,96	2,15	9,08
A1-17	191,00	5,39	88,40	498,00	10,90	7,80	1,58	5,08	0,05	1,36	1,11	4,93	12,50	1,68	6,91
A1-18	179,00	5,35	104,00	451,00	9,50	6,04	1,98	5,16	0,04	1,39	1,14	4,99	12,80	1,68	7,06
A1-19	135,50	0,06	471,00	453,00	0,82	4,82	n.b.	11,01	3,22	0,71	0,03	2,42	6,06	0,84	3,57
A1-20	155,20	0,12	238,10	566,00	1,42	6,49	n.b.	3,17	12,66	3,60	0,05	5,28	16,82	2,88	13,90
A1-21	169,00	5,27	141,00	520,00	10,38	13,90	2,09	32,90	0,05	9,23	2,17	10,15	43,30	8,23	40,20
A1-22	154,60	5,76	349,80	347,00	9,01	15,26	n.b.	3,19	0,03	0,69	1,50	3,33	6,69	0,83	3,42
A1-23	192,00	7,47	109,40	1017,00	20,50	14,60	2,84	8,08	0,08	1,74	2,46	4,99	12,75	1,78	7,80
A1-24	220,00	6,16	385,00	781,00	16,00	17,83	2,08	5,04	0,08	1,08	2,81	5,53	11,30	1,39	5,68
A1-25	210,00	6,95	71,00	916,00	23,20	25,60	3,17	6,96	0,08	1,61	2,85	7,23	16,00	2,03	8,34
A1-26	201,60	4,66	156,10	808,00	22,98	17,11	n.b.	5,73	0,06	1,39	1,95	6,13	13,64	1,73	7,23
A1-27	198,00	8,25	208,00	650,00	14,40	20,20	1,92	4,71	0,09	1,28	1,22	5,60	11,87	1,58	6,52
A1-28	162,80	4,00	784,90	397,00	7,53	7,38	n.b.	5,46	0,03	1,73	1,08	6,26	15,56	2,14	9,16
A1-29	204,70	6,13	154,00	915,00	16,51	19,15	n.b.	4,76	0,06	1,19	1,27	6,21	12,38	1,57	6,41
A1-30	184,60	3,41	350,10	483,00	11,31	8,28	n.b.	7,83	0,05	2,98	2,34	12,02	30,36	4,26	17,44
A1-31	204,80	6,48	423,60	676,00	18,44	20,01	n.b.	4,95	0,04	1,38	1,19	6,04	13,06	1,76	7,30
A1-32	146,00	5,80	487,00	479,00	10,90	5,20	1,10	4,47	0,06	1,09	1,77	2,68	7,30	1,09	4,77
A1-33	153,00	5,70	689,00	401,00	9,80	6,00	1,35	4,13	0,03	1,08	2,44	3,76	8,51	1,21	5,15
A1-34	154,90	5,17	231,00	400,00	11,05	4,73	n.b.	16,96	0,04	2,99	2,03	11,46	34,03	4,26	16,72
A1-35	123,00	3,30	701,00	453,00	13,90	3,40	0,68	2,45	0,02	0,49	1,40	1,61	3,83	0,51	2,26
A1-36	216,00	4,36	389,00	1853,00	14,80	16,50	1,54	11,04	0,19	2,74	1,36	4,44	15,31	2,38	11,40
A1-37	187,00	4,48	1131,00	472,00	9,80	5,20	1,16	8,94	0,02	2,53	1,37	4,13	14,02	2,19	10,44
A1-38	164,00	4,14	605,50	587,00	10,53	5,20	0,67	2,65	0,04	0,69	1,22	2,84	6,21	0,78	3,35
A1-39	145,30	5,58	731,00	275,00	7,84	3,67	0,81	2,32	0,03	0,50	1,46	1,78	4,41	0,57	2,42

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Eu (ICP-MS) µg/g	Tb (ICP-MS) µg/g	Gd (ICP-MS) µg/g	Dy (ICP-MS) µg/g	Ho (ICP-MS) µg/g	Er (ICP-MS) µg/g	Tm (ICP-MS) µg/g	Yb (ICP-MS) µg/g	Lu (ICP-MS) µg/g	Th (ICP-MS) µg/g	U (ICP-MS) µg/g
A1-1	0,36	0,21	1,46	1,26	0,24	0,70	0,10	0,68	0,10	1,84	0,93
A1-2	0,67	0,47	3,05	3,17	0,67	2,12	0,32	2,20	0,34	16,14	4,96
A1-3	0,49	0,28	1,92	1,73	0,34	0,97	0,14	0,96	0,15	2,82	1,29
A1-4	1,45	0,73	5,10	4,08	0,71	1,78	0,22	1,28	0,17	3,18	1,02
A1-5	1,34	0,67	4,77	3,80	0,66	1,69	0,20	1,25	0,16	2,10	0,70
A1-6	2,99	1,43	11,18	7,64	1,27	2,87	0,30	1,64	0,20	2,02	0,66
A1-7	0,50	0,27	1,82	1,61	0,31	0,83	0,12	0,81	0,12	2,66	0,92
A1-8	1,06	0,56	3,73	3,35	0,60	1,62	0,21	1,37	0,20	2,30	0,84
A1-9	0,55	0,30	2,13	1,78	0,33	0,91	0,12	0,81	0,12	2,55	0,95
A1-10	0,94	0,52	3,29	3,12	0,57	1,50	0,20	1,32	0,18	1,48	0,87
A1-11	0,25	0,13	0,87	0,81	0,16	0,47	0,07	0,48	0,07	1,21	0,60
A1-12	0,44	0,22	1,60	1,34	0,27	0,79	0,12	0,80	0,12	3,47	1,27
A1-13	0,21	0,12	0,87	0,76	0,15	0,47	0,07	0,50	0,08	2,00	0,75
A1-14	0,19	0,10	0,72	0,63	0,13	0,40	0,06	0,40	0,06	1,66	0,52
A1-15	0,37	0,21	1,50	1,32	0,27	0,85	0,12	0,89	0,14	3,75	1,38
A1-16	0,36	0,20	1,37	1,20	0,23	0,68	0,10	0,67	0,10	2,11	0,70
A1-17	0,30	0,16	1,08	1,00	0,20	0,60	0,09	0,62	0,09	2,38	0,76
A1-18	0,30	0,16	1,15	1,00	0,20	0,59	0,09	0,59	0,09	2,28	0,70
A1-19	0,17	0,09	0,58	0,58	0,12	0,38	0,05	0,39	0,06	4,42	1,81
A1-20	0,90	0,46	3,39	2,52	0,43	1,10	0,13	0,86	0,12	4,41	2,03
A1-21	2,30	1,17	8,10	6,25	1,10	2,69	0,34	2,03	0,27	2,01	0,64
A1-22	0,19	0,10	0,61	0,58	0,12	0,36	0,05	0,36	0,05	1,39	0,48
A1-23	0,45	0,24	1,59	1,51	0,30	0,88	0,13	0,88	0,13	3,09	1,02
A1-24	0,27	0,15	0,94	0,93	0,20	0,61	0,09	0,65	0,10	2,86	0,86
A1-25	0,37	0,20	1,32	1,28	0,26	0,80	0,12	0,84	0,12	3,33	1,04
A1-26	0,31	0,17	1,16	1,06	0,22	0,67	0,10	0,69	0,11	2,43	0,82
A1-27	0,26	0,14	1,00	0,91	0,19	0,59	0,08	0,62	0,09	2,64	0,87
A1-28	0,32	0,18	1,33	1,07	0,21	0,63	0,09	0,62	0,09	2,60	0,95
A1-29	0,27	0,14	0,98	0,89	0,19	0,58	0,09	0,64	0,10	2,19	0,86
A1-30	0,49	0,25	1,93	1,55	0,31	0,95	0,14	1,01	0,15	7,51	2,21
A1-31	0,25	0,16	1,10	0,97	0,19	0,60	0,09	0,61	0,09	2,66	0,83
A1-32	0,31	0,14	0,97	0,85	0,16	0,47	0,06	0,43	0,06	1,52	0,60
A1-33	0,29	0,13	0,93	0,77	0,15	0,44	0,06	0,40	0,06	1,74	0,57
A1-34	0,74	0,40	2,75	2,53	0,50	1,43	0,20	1,36	0,19	1,36	0,49
A1-35	0,14	0,07	0,49	0,45	0,09	0,29	0,04	0,30	0,05	<0.03	1,19
A1-36	0,66	0,37	2,63	2,19	0,40	1,13	0,15	1,06	0,16	1,35	1,03
A1-37	0,59	0,33	2,39	1,84	0,32	0,84	0,11	0,71	0,10	<0.03	0,58
A1-38	0,17	0,09	0,61	0,52	0,10	0,34	0,05	0,36	0,06	<0.03	0,65
A1-39	0,15	0,07	0,46	0,42	0,09	0,27	0,04	0,28	0,04	1,30	0,45

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Al (ICP-OES)	As (ICP-MS)	Ba (ICP-MS)	Ca (ICP-OES)	Co (ICP-MS)	Cr (ICP-MS)	Cu (ICP-MS)	Fe (ICP-OES)	K (ICP-OES)	Li (ICP-MS)	Mg (ICP-OES)	Ni (ICP-MS)	Mn (ICP-OES)	Na (ICP-OES)
n.b.	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
A1-40	18579,00	2,37	302,20	95026,00	0,62	3,59	26,97	1544,00	12609,00	13,93	503,00	1,75	33,00	6218,00
A1-41	28379,00	1,97	2938,60	9514,00	3,90	2,17	7,36	3390,00	19016,00	26,07	1398,00	7,12	362,00	9647,00
A1-42	26981,00	1,86	7150,00	13986,00	5,58	1,83	15,10	3239,00	17697,00	26,85	1352,00	7,06	486,00	10712,00
A1-43	28634,00	2,89	2218,00	9629,00	2,28	2,79	13,90	4001,00	17619,00	31,41	1598,00	8,30	394,00	9829,00
A1-44	24253,00	1,93	2926,40	39841,00	2,00	1,25	3,27	2485,00	15625,00	24,72	1073,00	5,89	752,00	9116,00
A1-45	16518,00	4,43	227,00	100068,00	1,08	1,86	1,94	3600,00	10387,00	18,38	835,00	4,48	1662,00	4886,00
A1-46	18673,00	4,83	279,70	91112,00	0,89	5,23	2,56	3584,00	11474,00	17,29	689,00	3,04	147,00	6671,00
A1-47	29073,00	8,40	378,00	59901,00	2,42	5,72	2,78	9004,00	18199,00	34,40	2343,00	8,43	645,00	7146,00
A1-48	29250,00	3,43	3325,80	25949,00	1,85	2,14	5,40	5227,00	16481,00	35,15	1534,00	5,42	1228,00	10103,00
A1-49	27870,00	2,63	10755,00	3073,00	1,82	2,70	6,29	4036,00	18923,00	28,90	1357,00	5,56	149,00	10255,00
A1-50	26726,00	2,80	3632,00	14813,00	4,70	6,59	18,20	7982,00	17682,00	39,50	2162,00	9,55	297,00	9195,00
A1-51	20404,00	2,55	2735,10	59664,00	0,93	3,27	38,31	3223,00	12768,00	22,46	703,00	2,59	75,00	7278,00
A1-52	29567,00	3,31	5265,20	6429,00	4,18	3,87	4,10	6496,00	18574,00	38,65	2125,00	8,74	230,00	9290,00
A1-13	26763,00	2,24	1848,30	8619,00	2,01	3,12	2,99	2662,00	13725,00	22,74	1197,00	3,69	171,00	11785,00
A1-13_ Ex_CO2	28422,00	1,68	635,00	15978,00	3,64	4,01	4,40	3816,00	13825,00	29,50	1673,00	14,30	683,00	12441,00
A1-23	29964,00	2,15	836,00	22955,00	2,34	15,40	3,06	5785,00	16270,00	39,70	2739,00	7,27	665,00	9183,00
A1-23_ Ex_CO2	27080,00	1,60	710,20	19294,00	1,30	3,07	7,10	3399,00	14088,00	33,50	1425,00	6,00	534,00	11400,00
A1-25	33085,00	3,07	643,00	14253,00	4,89	8,50	7,10	10102,00	17772,00	57,06	4742,00	12,20	469,00	9080,00
A1-25_ Ex_CO2	32917,00	2,30	695,00	12609,00	4,19	5,80	15,88	9444,00	18091,00	47,20	4231,00	17,20	425,00	9205,00
A1-26	27516,00	3,14	758,80	25766,00	3,21	6,77	2,62	6881,00	15786,00	42,58	3247,00	7,44	286,00	9742,00
A1-26_ Ex_CO2	33982,00	2,68	386,00	8715,00	3,90	8,00	2,53	9349,00	17906,00	46,80	4103,00	16,26	222,00	10307,00
A1-34	20601,00	3,83	280,80	100777,00	1,18	2,30	28,04	3128,00	12609,00	18,32	929,00	3,43	2934,00	7083,00
A1-34_ Ex_CO2	25421,00	4,60	292,30	71711,00	1,82	3,60	18,80	5613,00	15124,00	24,20	1446,00	7,60	1060,00	8193,00
A1-39	19144,00	2,30	190,70	79841,00	1,25	2,20	50,90	4716,00	9149,00	15,49	822,00	2,60	26,00	8252,00
A1-39_ Ex_CO2	19398,00	1,70	304,80	86407,00	0,54	1,95	27,98	1494,00	13402,00	13,53	497,00	2,32	47,00	6481,00
A1-43	28634,00	2,89	2218,00	9629,00	2,28	2,79	13,90	4001,00	17619,00	31,41	1598,00	8,30	394,00	9829,00
A1-43_ Ex_CO2	28992,00	1,80	4420,00	10471,00	2,25	1,68	20,60	3498,00	18775,00	25,50	1345,00	11,20	345,00	9387,00
A1-47	29073,00	8,40	378,00	59901,00	2,42	5,72	2,78	9004,00	18199,00	34,40	2343,00	8,43	645,00	7146,00
A1-47_ Ex_CO2	37175,00	12,20	436,00	45826,00	3,14	10,50	7,10	13600,00	22464,00	34,79	3374,00	16,30	693,00	7301,00
A1-49	27870,00	2,63	10755,00	3073,00	1,82	2,70	6,29	4036,00	18923,00	28,90	1357,00	5,56	149,00	10255,00
A1-49_ Ex_CO2	26881,00	2,06	7062,00	2428,00	1,70	3,60	3,82	3422,00	18501,00	26,10	1167,00	11,30	106,00	8414,00
A1-12	32480,00	3,00	419,00	15959,00	4,01	4,08	4,75	8563,00	19079,00	48,40	3693,00	9,10	647,00	9428,00
A1-12_ Ex_H2	30232,00	1,72	493,50	20622,00	3,11	4,02	2,30	6433,00	15731,00	33,80	2551,00	10,10	675,00	10825,00
A1-15	26405,00	4,53	767,80	16345,00	2,78	3,65	3,21	2923,00	16790,00	30,00	1372,00	4,55	819,00	9965,00
A1-15_ Ex_H2	27014,00	3,10	460,00	14912,00	2,79	2,07	2,77	3149,00	17086,00	29,10	1368,00	6,30	574,00	9490,00
A2-1	20546,00	1,64	972,00	57450,00	0,98	2,11	1,96	2121,00	10945,00	26,20	1780,00	2,79	1605,00	8497,00
A2-2	21236,00	2,24	181,00	65247,00	1,14	3,95	3,56	1962,00	11067,00	23,11	1168,00	3,43	173,00	7962,00
A2-3	27037,00	5,40	496,30	22055,00	8,30	2,48	23,50	4853,00	15194,00	57,80	3323,00	15,90	929,00	7535,00
A2-4	18271,00	4,60	266,40	91086,00	1,73	4,47	3,50	5369,00	9925,00	20,70	2702,00	5,47	1039,00	4882,00

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	P (ICP-OES)	Pb (ICP-MS)	Sr (ICP-MS)	Ti (ICP-OES)	V (ICP-MS)	Zn (ICP-MS)	Sc (MS)	Y (ICP-MS)	Cd (ICP-MS)	Sm (ICP-MS)	Cs (ICP-MS)	La (ICP-MS)	Ce (ICP-MS)	Pr (ICP-MS)	Nd (ICP-MS)
n.b.	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
A1-40	145,30	5,58	731,00	275,00	7,84	3,67	0,81	2,32	0,03	0,50	1,46	1,78	4,41	0,57	2,42
A1-41	204,50	6,55	179,50	494,00	13,44	9,44	n.b.	4,81	0,08	0,99	1,80	3,57	8,39	1,08	4,65
A1-42	171,60	6,60	348,20	517,00	13,89	9,55	n.b.	4,59	0,09	1,02	1,64	3,34	8,08	1,06	4,63
A1-43	187,00	6,84	153,60	671,00	16,04	12,60	1,91	4,85	0,06	1,05	1,91	3,56	8,20	1,11	4,80
A1-44	154,80	6,30	288,30	378,00	11,19	7,33	n.b.	5,41	0,06	1,17	1,57	3,27	8,54	1,17	5,20
A1-45	100,90	4,89	289,60	434,00	7,52	4,53	n.b.	13,12	0,02	3,12	1,95	6,02	22,17	3,22	14,27
A1-46	130,20	5,28	798,60	401,00	7,37	4,12	n.b.	3,91	0,04	1,43	1,78	5,06	13,72	1,73	7,28
A1-47	205,00	8,79	356,00	849,00	19,20	15,21	2,55	7,05	0,04	1,61	5,84	5,15	13,00	1,78	7,41
A1-48	213,00	6,74	242,90	596,00	15,08	10,76	n.b.	8,31	0,04	2,42	3,00	8,41	21,19	2,84	11,94
A1-49	196,00	6,59	477,00	629,00	12,50	14,60	1,87	5,05	0,09	1,46	1,94	5,47	12,71	1,70	7,13
A1-50	202,00	7,47	263,40	995,00	19,70	18,10	2,29	7,02	0,12	1,49	2,26	6,14	13,60	1,77	7,24
A1-51	140,90	5,17	1400,00	466,00	11,02	6,24	n.b.	4,17	0,05	0,84	1,52	3,61	7,76	1,01	4,13
A1-52	190,60	8,47	298,00	581,00	18,28	16,82	n.b.	5,66	0,06	1,71	2,32	6,97	15,38	2,09	8,76
A1-13	187,60	3,71	140,10	597,00	11,50	7,40	n.b.	3,85	0,04	1,07	1,03	4,11	10,45	1,36	5,58
A1-13_Ex_CO2	210,00	4,81	71,30	931,00	13,37	10,80	2,06	5,64	0,12	1,54	1,04	4,87	12,94	1,82	7,59
A1-23	192,00	7,47	109,40	1017,00	20,50	14,60	2,84	8,08	0,08	1,74	2,46	4,99	12,75	1,78	7,80
A1-23_Ex-CO2	179,00	4,67	107,10	576,00	9,40	11,00	1,60	6,10	0,08	1,45	1,27	4,00	10,02	1,45	6,28
A1-25	210,00	6,95	71,00	916,00	23,20	25,60	3,17	6,96	0,08	1,61	2,85	7,23	16,00	2,03	8,34
A1-25_Ex_CO2	206,00	5,28	68,50	893,00	20,30	29,00	2,70	6,75	0,10	1,47	1,95	6,63	14,40	1,84	7,46
A1-26	201,60	4,66	156,10	808,00	22,98	17,11	n.b.	5,73	0,06	1,39	1,95	6,13	13,64	1,73	7,23
A1-26_Ex_CO2	213,00	4,62	51,90	983,00	25,70	24,32	2,96	6,06	0,10	1,50	2,24	6,99	15,00	1,93	8,07
A1-34	154,90	5,17	231,00	400,00	11,05	4,73	n.b.	16,96	0,04	2,99	2,03	11,46	34,03	4,26	16,72
A1-34_Ex_CO2	160,00	5,45	415,00	519,00	15,30	11,00	1,74	9,40	0,04	1,82	2,27	7,60	19,13	2,55	10,01
A1-39	164,00	4,14	605,50	587,00	10,53	5,20	0,67	2,65	0,04	0,69	1,22	2,84	6,21	0,78	3,35
A1-39_Ex_CO2	124,00	4,52	612,00	344,00	8,10	6,10	1,01	2,88	0,04	0,54	1,29	2,05	4,85	0,64	2,65
A1-43	187,00	6,84	153,60	671,00	16,04	12,60	1,91	4,85	0,06	1,05	1,91	3,56	8,20	1,11	4,80
A1-43_Ex_CO2	158,00	5,79	255,00	428,00	12,60	10,90	1,76	4,72	0,05	1,04	1,72	3,74	8,74	1,17	4,90
A1-47	205,00	8,79	356,00	849,00	19,20	15,21	2,55	7,05	0,04	1,61	5,84	5,15	13,00	1,78	7,41
A1-47_Ex_CO2	239,00	7,94	237,00	1153,00	30,40	31,90	3,60	8,80	0,07	1,82	5,64	6,20	15,13	2,04	8,15
A1-49	196,00	6,59	477,00	629,00	12,50	14,60	1,87	5,05	0,09	1,46	1,94	5,47	12,71	1,70	7,13
A1-49_Ex_CO2	192,00	5,91	326,50	562,00	11,10	13,10	1,74	4,75	0,06	1,43	1,70	5,56	13,10	1,74	7,16
A1-12	245,00	13,42	85,70	703,00	18,40	19,20	2,78	6,87	0,06	2,15	3,06	8,50	21,30	2,90	11,87
A1-12_Ex_H2	199,00	4,67	102,10	643,00	17,90	14,30	2,41	6,03	0,07	1,67	1,41	6,77	15,60	2,07	8,44
A1-15	218,80	4,10	73,40	849,00	13,83	6,05	n.b.	6,99	0,08	2,02	1,24	7,96	22,32	2,93	11,97
A1-15_Ex_H2	221,00	3,83	59,40	745,00	12,40	8,30	2,01	7,31	0,13	2,01	1,22	8,33	22,34	2,97	11,58
A2-1	158,00	4,75	353,00	515,00	9,26	4,70	1,83	6,06	0,05	1,70	1,45	5,11	12,31	1,79	7,90
A2-2	197,90	3,27	429,20	542,00	9,66	4,08	1,08	3,33	0,04	0,93	2,00	5,36	10,42	1,21	4,79
A2-3	198,00	6,39	76,10	489,00	11,20	16,38	1,80	5,28	0,06	1,24	1,60	5,99	12,37	1,49	6,21
A2-4	174,00	3,56	359,00	712,00	15,50	8,80	1,93	11,83	0,04	2,77	2,44	7,30	19,10	2,84	12,80

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Eu (ICP-MS)	Tb (ICP-MS)	Gd (ICP-MS)	Dy (ICP-MS)	Ho (ICP-MS)	Er (ICP-MS)	Tm (ICP-MS)	Yb (ICP-MS)	Lu (ICP-MS)	Th (ICP-MS)	U (ICP-MS)
n.b.	µg/g	µg/g									
A1-40	0,15	0,07	0,46	0,42	0,09	0,27	0,04	0,28	0,04	1,30	0,45
A1-41	0,26	0,14	0,95	0,87	0,18	0,53	0,08	0,54	0,08	2,14	0,84
A1-42	0,30	0,14	0,92	0,84	0,17	0,49	0,07	0,49	0,08	1,74	0,58
A1-43	0,27	0,14	0,93	0,88	0,18	0,54	0,08	0,55	0,08	2,50	0,77
A1-44	0,31	0,17	1,12	0,98	0,19	0,54	0,08	0,50	0,07	1,39	0,56
A1-45	0,77	0,41	2,96	2,30	0,41	1,02	0,12	0,76	0,10	1,08	0,47
A1-46	0,35	0,15	1,18	0,80	0,15	0,41	0,06	0,38	0,05	1,26	0,52
A1-47	0,43	0,24	1,49	1,41	0,27	0,76	0,11	0,73	0,11	2,84	1,24
A1-48	0,59	0,30	2,15	1,71	0,31	0,83	0,12	0,78	0,11	2,05	0,87
A1-49	0,29	0,16	1,17	0,95	0,19	0,57	0,08	0,59	0,09	2,34	1,07
A1-50	0,35	0,21	1,31	1,32	0,27	0,84	0,12	0,87	0,13	3,50	1,41
A1-51	0,22	0,12	0,76	0,76	0,16	0,50	0,07	0,53	0,08	1,77	0,92
A1-52	0,39	0,19	1,44	1,11	0,21	0,63	0,09	0,63	0,09	2,43	0,94
A1-13	0,21	0,12	0,87	0,76	0,15	0,47	0,07	0,50	0,08	2,00	0,75
A1-13_Ex_CO2	0,34	0,18	1,23	1,07	0,22	0,66	0,10	0,68	0,11	2,50	0,97
A1-23	0,45	0,24	1,59	1,51	0,30	0,88	0,13	0,88	0,13	3,09	1,02
A1-23_Ex-CO2	0,38	0,20	1,27	1,20	0,24	0,66	0,09	0,59	0,09	2,13	0,62
A1-25	0,37	0,20	1,32	1,28	0,26	0,80	0,12	0,84	0,12	3,33	1,04
A1-25_Ex_CO2	0,35	0,20	1,25	1,26	0,26	0,80	0,12	0,81	0,12	2,80	0,95
A1-26	0,31	0,17	1,16	1,06	0,22	0,67	0,10	0,69	0,11	2,43	0,82
A1-26_Ex_CO2	0,32	0,18	1,17	1,14	0,24	0,74	0,11	0,78	0,12	2,98	1,08
A1-34	0,74	0,40	2,75	2,53	0,50	1,43	0,20	1,36	0,19	1,36	0,49
A1-34_Ex_CO2	0,49	0,25	1,68	1,59	0,32	0,93	0,13	0,85	0,12	2,05	0,69
A1-39	0,17	0,09	0,61	0,52	0,10	0,34	0,05	0,36	0,06	<0.03	0,65
A1-39_Ex_CO2	0,17	0,08	0,50	0,50	0,11	0,35	0,05	0,35	0,06	1,71	0,54
A1-43	0,27	0,14	0,93	0,88	0,18	0,54	0,08	0,55	0,08	2,50	0,77
A1-43_Ex_CO2	0,19	0,14	0,95	0,90	0,18	0,54	0,08	0,52	0,08	2,58	0,72
A1-47	0,43	0,24	1,49	1,41	0,27	0,76	0,11	0,73	0,11	2,84	1,24
A1-47_Ex_CO2	0,49	0,30	1,78	1,84	0,35	1,03	0,15	0,98	0,14	4,02	1,68
A1-49	0,29	0,16	1,17	0,95	0,19	0,57	0,08	0,59	0,09	2,34	1,07
A1-49_Ex_CO2	0,32	0,16	1,20	0,91	0,18	0,54	0,08	0,55	0,09	2,31	0,97
A1-12	0,44	0,22	1,60	1,34	0,27	0,79	0,12	0,80	0,12	3,47	1,27
A1-12_Ex_H2	0,39	0,20	1,32	1,16	0,22	0,69	0,10	0,67	0,10	2,49	0,90
A1-15	0,37	0,21	1,50	1,32	0,27	0,85	0,12	0,89	0,14	3,75	1,38
A1-15_Ex_H2	0,38	0,22	1,45	1,38	0,28	0,88	0,13	0,89	0,15	4,35	1,36
A2-1	0,40	0,22	1,52	1,24	0,23	0,62	0,08	0,52	0,08	1,58	0,57
A2-2	0,22	0,11	0,82	0,68	0,13	0,38	0,06	0,38	0,06	1,49	0,50
A2-3	0,26	0,17	1,13	0,98	0,20	0,59	0,09	0,58	0,09	2,86	0,70
A2-4	0,69	0,37	2,54	2,17	0,40	1,11	0,15	0,93	0,13	1,46	0,57

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Al (ICP-OES)	As (ICP-MS)	Ba (ICP-MS)	Ca (ICP-OES)	Co (ICP-MS)	Cr (ICP-MS)	Cu (ICP-MS)	Fe (ICP-OES)	K (ICP-OES)	Li (ICP-MS)	Mg (ICP-OES)	Ni (ICP-MS)	Mn (ICP-OES)	Na (ICP-OES)
n.b.	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
A2-5	26707,00	4,50	6288,00	16159,00	1,68	4,92	6,60	2477,00	14721,00	25,40	1136,00	3,40	223,00	11013,00
A2-6	24134,00	4,00	6507,00	28307,00	2,78	3,61	11,70	2128,00	13028,00	25,35	984,00	3,18	346,00	10040,00
A2-7	24611,00	5,52	4992,00	30860,00	3,25	5,20	12,00	2911,00	12374,00	25,22	1298,00	4,97	743,00	9734,00
A2-8	22825,00	4,10	5369,00	33260,00	1,89	3,60	7,25	1838,00	11462,00	25,90	847,00	3,20	683,00	9351,00
A2-9	27493,00	1,70	878,00	10263,00	1,41	3,29	21,17	3417,00	14427,00	22,61	1411,00	3,81	415,00	11340,00
A2-10	26706,00	2,30	1109,00	11744,00	2,02	2,60	26,90	3140,00	14180,00	20,00	1241,00	3,35	471,00	10501,00
A2-11	30073,00	3,10	436,00	28403,00	2,16	5,10	5,61	5528,00	13722,00	31,78	1986,00	6,45	688,00	12369,00
A2-12	24286,00	2,60	1689,00	62423,00	1,22	0,91	6,60	2063,00	13391,00	21,80	868,00	3,03	339,00	9743,00
A2-13	19662,00	11,00	597,00	72558,00	3,68	1,11	540,60	1287,00	13469,00	20,25	529,00	3,54	1339,00	6424,00
A2-14	19720,00	10,63	1007,20	57381,00	3,39	1,46	5,01	1618,00	12802,00	19,79	647,00	5,11	46,00	6563,00
A2-15	27727,00	4,56	8415,70	14270,00	2,65	7,49	4,57	4712,00	17221,00	27,66	1808,00	5,50	310,00	9653,00
A2-1	20546,00	1,64	972,00	57450,00	0,98	2,11	1,96	2121,00	10945,00	26,20	1780,00	2,79	1605,00	8497,00
A2-1_Ex_CO2	21110,00	1,53	1066,00	52009,00	0,87	3,30	2,26	2027,00	10999,00	26,80	1641,00	3,80	1467,00	8887,00
A2-2	21236,00	2,24	181,00	65247,00	1,14	3,95	3,56	1962,00	11067,00	23,11	1168,00	3,43	173,00	7962,00
A2-2_Ex_CO2	33515,00	3,29	207,80	30774,00	2,28	5,15	5,60	4885,00	17320,00	29,69	3122,00	9,90	453,00	9438,00
A2-3	27037,00	5,40	496,30	22055,00	8,30	2,48	23,50	4853,00	15194,00	57,80	3323,00	15,90	929,00	7535,00
A2-3_Ex_CO2	27685,00	2,00	296,00	16591,00	5,07	4,19	3,21	4888,00	15847,00	55,40	3180,00	18,40	724,00	7806,00
A2-5	26707,00	4,50	6288,00	16159,00	1,68	4,92	6,60	2477,00	14721,00	25,40	1136,00	3,40	223,00	11013,00
A2-5_Ex_CO2	24957,00	2,00	6147,00	16577,00	1,21	4,43	4,10	2027,00	14217,00	26,50	918,00	3,40	265,00	10286,00
A2-6	24134,00	4,00	6507,00	28307,00	2,78	3,61	11,70	2128,00	13028,00	25,35	984,00	3,18	346,00	10040,00
A2-6_Ex_CO2	23987,00	1,81	6777,00	29965,00	1,10	10,10	2,37	2120,00	13269,00	24,21	892,00	3,87	395,00	9562,00
A2-7	24611,00	5,52	4992,00	30860,00	3,25	5,20	12,00	2911,00	12374,00	25,22	1298,00	4,97	743,00	9734,00
A2-7_Ex_CO2	24220,00	2,20	4214,00	35131,00	1,32	11,90	3,36	2426,00	12429,00	22,50	1005,00	3,60	676,00	10093,00
A2-8	22825,00	4,10	5369,00	33260,00	1,89	3,60	7,25	1838,00	11462,00	25,90	847,00	3,20	683,00	9351,00
A2-8_Ex_CO2	23486,00	2,30	4741,00	22208,00	1,03	9,25	2,79	1833,00	12017,00	24,70	792,00	3,53	563,00	9800,00
A2-9	27493,00	1,70	878,00	10263,00	1,41	3,29	21,17	3417,00	14427,00	22,61	1411,00	3,81	415,00	11340,00
A2-9_Ex_CO2	26703,00	1,20	609,80	12457,00	1,02	3,32	13,78	3191,00	14920,00	18,67	1173,00	4,50	544,00	10917,00
A2-11	30073,00	3,10	436,00	28403,00	2,16	5,10	5,61	5528,00	13722,00	31,78	1986,00	6,45	688,00	12369,00
A2-11_Ex_CO2	26838,00	1,70	537,00	15174,00	0,79	12,98	2,89	2686,00	13814,00	25,30	956,00	3,94	512,00	12312,00
A2-1	20546,00	1,64	972,00	57450,00	0,98	2,11	1,96	2121,00	10945,00	26,20	1780,00	2,79	1605,00	8497,00
A2-1_Ex_H2	20279,00	1,50	1334,00	50777,00	0,98	2,34	2,70	1945,00	11159,00	26,98	1453,00	3,40	1274,00	7987,00
A2-6	24134,00	4,00	6507,00	28307,00	2,78	3,61	11,70	2128,00	13028,00	25,35	984,00	3,18	346,00	10040,00
A2-6_Ex_H2	24905,00	2,90	5921,00	20626,00	2,13	3,19	2,65	2423,00	13368,00	27,00	1053,00	4,66	513,00	10285,00
A2-14	19720,00	10,63	1007,20	57381,00	3,39	1,46	5,01	1618,00	12802,00	19,79	647,00	5,11	46,00	6563,00
A2-14_Ex_H2	28006,00	3,20	7421,00	7439,00	2,48	2,90	3,20	3921,00	18759,00	29,97	1532,00	7,20	214,00	9300,00
A3-1	19495,00	1,12	364,00	26652,00	0,54	12,26	1,42	2084,70	10020,00	23,26	1491,00	1,87	326,19	8592,00
A3-2	39936,00	4,70	1841,00	50124,00	4,02	23,10	5,40	14906,00	12240,00	38,83	6757,00	11,45	1054,00	17093,00
A3-3	27916,00	4,30	754,00	20096,00	3,54	5,27	4,71	8558,00	13311,00	37,40	8608,00	7,07	1103,00	10431,00
A3-4	25284,00	4,40	498,00	23299,00	3,90	10,60	5,70	5667,00	12903,00	32,40	5355,10	5,30	856,00	9757,00

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	P (ICP-OES)	Pb (ICP-MS)	Sr (ICP-MS)	Ti (ICP-OES)	V (ICP-MS)	Zn (ICP-MS)	Sc (MS)	Y (ICP-MS)	Cd (ICP-MS)	Sm (ICP-MS)	Cs (ICP-MS)	La (ICP-MS)	Ce (ICP-MS)	Pr (ICP-MS)	Nd (ICP-MS)
n.b.	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
A2-5	218,00	5,40	363,00	724,00	13,29	11,81	1,47	4,23	0,07	1,00	1,15	6,14	11,90	1,33	5,17
A2-6	195,00	4,39	376,90	570,00	12,10	8,90	1,56	3,94	0,06	0,96	1,16	4,28	8,90	1,14	4,68
A2-7	200,00	4,74	346,00	1001,00	20,00	10,84	2,15	5,51	0,10	1,16	1,54	4,60	9,44	1,26	5,35
A2-8	170,00	4,00	421,00	704,00	14,50	8,10	1,85	5,57	0,07	1,24	1,56	4,04	8,68	1,22	5,30
A2-9	199,00	4,05	80,70	760,00	15,51	11,80	1,90	4,31	0,06	1,11	1,35	4,80	11,33	1,46	5,93
A2-10	204,00	3,60	95,00	729,00	16,60	10,90	2,04	4,24	0,06	1,11	1,10	4,75	10,90	1,41	5,65
A2-11	285,00	4,59	125,60	1276,00	21,18	14,97	2,95	8,09	0,15	2,04	1,83	9,23	21,20	2,73	10,82
A2-12	148,00	4,72	351,00	415,00	8,83	7,90	1,36	6,38	0,05	1,56	1,47	4,27	11,06	1,64	7,10
A2-13	132,00	5,25	221,00	301,00	5,76	6,40	1,41	21,50	0,04	5,30	1,28	7,38	25,40	4,44	21,70
A2-14	158,50	3,95	158,50	378,00	4,95	5,14	0,88	3,27	0,03	0,87	1,04	3,82	8,96	1,16	4,72
A2-15	213,40	9,38	213,40	469,00	10,12	12,26	1,44	4,70	0,07	1,29	1,47	5,42	12,32	1,58	6,59
A2-1	158,00	4,75	353,00	515,00	9,26	4,70	1,83	6,06	0,05	1,70	1,45	5,11	12,31	1,79	7,90
A2-1_ Ex_CO2	151,00	3,05	335,00	639,00	9,52	5,00	1,59	6,39	0,07	1,73	1,08	5,53	12,90	1,83	7,98
A2-2	197,90	3,27	429,20	542,00	9,66	4,08	1,08	3,33	0,04	0,93	2,00	5,36	10,42	1,21	4,79
A2-2_ Ex_CO2	243,00	3,46	188,00	816,00	22,03	12,30	2,91	5,50	0,06	1,56	3,19	9,98	19,60	2,32	8,61
A2-3	198,00	6,39	76,10	489,00	11,20	16,38	1,80	5,28	0,06	1,24	1,60	5,99	12,37	1,49	6,21
A2-3_ Ex_CO2	164,00	3,44	57,40	469,00	11,70	14,67	1,78	4,78	0,05	1,13	1,43	5,43	10,90	1,39	5,85
A2-5	218,00	5,40	363,00	724,00	13,29	11,81	1,47	4,23	0,07	1,00	1,15	6,14	11,90	1,33	5,17
A2-5_ Ex_CO2	195,00	3,45	358,00	647,00	11,52	8,40	1,69	4,25	0,07	1,05	1,09	4,47	9,70	1,26	5,19
A2-6	195,00	4,39	376,90	570,00	12,10	8,90	1,56	3,94	0,06	0,96	1,16	4,28	8,90	1,14	4,68
A2-6_ Ex_CO2	170,00	3,07	446,00	567,00	11,80	8,54	1,62	4,14	0,06	1,01	1,08	4,19	8,83	1,17	4,85
A2-7	200,00	4,74	346,00	1001,00	20,00	10,84	2,15	5,51	0,10	1,16	1,54	4,60	9,44	1,26	5,35
A2-7_ Ex_CO2	181,00	2,86	400,00	994,00	17,30	8,16	1,89	5,30	0,16	1,24	1,06	3,98	8,60	1,17	5,20
A2-8	170,00	4,00	421,00	704,00	14,50	8,10	1,85	5,57	0,07	1,24	1,56	4,04	8,68	1,22	5,30
A2-8_ Ex_CO2	171,00	2,92	328,00	867,00	14,00	6,40	1,73	5,05	0,13	1,23	1,02	4,15	8,86	1,20	5,30
A2-9	199,00	4,05	80,70	760,00	15,51	11,80	1,90	4,31	0,06	1,11	1,35	4,80	11,33	1,46	5,93
A2-9_ Ex_CO2	171,60	3,13	74,40	560,00	12,84	7,70	1,80	4,11	0,05	1,11	0,95	4,45	10,61	1,37	5,75
A2-11	285,00	4,59	125,60	1276,00	21,18	14,97	2,95	8,09	0,15	2,04	1,83	9,23	21,20	2,73	10,82
A2-11_ Ex_CO2	221,00	3,28	81,60	725,00	10,90	7,50	1,94	5,61	0,09	1,52	1,01	6,74	15,31	1,97	7,81
A2-1	158,00	4,75	353,00	515,00	9,26	4,70	1,83	6,06	0,05	1,70	1,45	5,11	12,31	1,79	7,90
A2-1_ Ex_H2	144,00	3,40	344,00	481,00	9,48	3,80	1,49	6,68	0,06	1,81	1,01	5,31	12,71	1,83	7,97
A2-6	195,00	4,39	376,90	570,00	12,10	8,90	1,56	3,94	0,06	0,96	1,16	4,28	8,90	1,14	4,68
A2-6_ Ex_H2	166,00	3,53	394,00	657,00	12,20	8,80	1,68	5,08	0,11	1,16	1,05	4,70	9,84	1,30	5,40
A2-14	158,50	3,95	158,50	378,00	4,95	5,14	0,88	3,27	0,03	0,87	1,04	3,82	8,96	1,16	4,72
A2-14_ Ex_H2	167,00	5,54	577,00	457,00	9,44	15,10	1,64	5,84	0,06	1,64	1,42	6,72	15,10	2,00	8,12
A3-1	119,00	4,36	184,00	596,00	9,65	3,60	1,17	3,79	0,07	0,93	1,23	3,99	7,71	0,99	4,05
A3-2	446,00	4,81	286,00	2881,00	37,80	19,75	4,68	17,94	0,23	4,85	5,01	20,10	43,84	5,67	23,50
A3-3	176,00	5,75	96,00	973,40	19,04	20,10	2,40	8,10	0,08	1,98	2,69	7,52	17,13	2,23	9,42
A3-4	173,00	5,94	151,00	629,00	11,65	14,00	1,75	5,94	0,07	1,69	2,13	5,80	13,05	1,71	7,56

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Eu (ICP-MS)	Tb (ICP-MS)	Gd (ICP-MS)	Dy (ICP-MS)	Ho (ICP-MS)	Er (ICP-MS)	Tm (ICP-MS)	Yb (ICP-MS)	Lu (ICP-MS)	Th (ICP-MS)	U (ICP-MS)
n.b.	µg/g	µg/g									
A2-5	0,19	0,12	0,87	0,79	0,16	0,50	0,08	0,54	0,09	2,12	0,77
A2-6	0,18	0,12	0,82	0,75	0,15	0,45	0,07	0,47	0,07	2,10	0,70
A2-7	0,26	0,17	1,14	1,05	0,21	0,62	0,09	0,64	0,10	2,56	0,90
A2-8	0,27	0,17	1,14	1,06	0,21	0,62	0,09	0,59	0,09	2,08	0,74
A2-9	0,26	0,14	0,94	0,86	0,17	0,54	0,08	0,57	0,09	2,53	0,80
A2-10	0,26	0,13	0,91	0,84	0,17	0,51	0,08	0,54	0,08	2,37	0,76
A2-11	0,45	0,25	1,70	1,57	0,31	0,94	0,14	1,05	0,17	3,55	1,28
A2-12	0,39	0,19	1,34	1,14	0,22	0,60	0,08	0,56	0,08	1,62	0,45
A2-13	1,43	0,71	4,97	3,88	0,68	1,69	0,20	1,27	0,17	1,58	0,40
A2-14	0,18	0,10	0,69	0,62	0,13	0,39	0,06	0,40	0,06	2,12	0,53
A2-15	0,20	0,15	1,05	0,91	0,18	0,54	0,08	0,54	0,08	2,90	0,72
A2-1	0,40	0,22	1,52	1,24	0,23	0,62	0,08	0,52	0,08	1,58	0,57
A2-1_Ex_CO2	0,39	0,23	1,53	1,34	0,26	0,67	0,09	0,58	0,09	1,73	0,63
A2-2	0,22	0,11	0,82	0,68	0,13	0,38	0,06	0,38	0,06	1,49	0,50
A2-2_Ex_CO2	0,34	0,19	1,19	1,13	0,22	0,65	0,10	0,64	0,10	2,92	0,89
A2-3	0,26	0,17	1,13	0,98	0,20	0,59	0,09	0,58	0,09	2,86	0,70
A2-3_Ex_CO2	0,24	0,15	1,01	0,92	0,18	0,54	0,08	0,52	0,08	2,28	0,72
A2-5	0,19	0,12	0,87	0,79	0,16	0,50	0,08	0,54	0,09	2,12	0,77
A2-5_Ex_CO2	0,19	0,13	0,90	0,83	0,17	0,51	0,08	0,54	0,09	2,37	0,84
A2-6	0,18	0,12	0,82	0,75	0,15	0,45	0,07	0,47	0,07	2,10	0,70
A2-6_Ex_CO2	0,16	0,13	0,89	0,81	0,17	0,48	0,07	0,49	0,08	1,91	0,73
A2-7	0,26	0,17	1,14	1,05	0,21	0,62	0,09	0,64	0,10	2,56	0,90
A2-7_Ex_CO2	0,22	0,17	1,06	1,00	0,21	0,60	0,09	0,63	0,10	2,17	0,94
A2-8	0,27	0,17	1,14	1,06	0,21	0,62	0,09	0,59	0,09	2,08	0,74
A2-8_Ex_CO2	0,23	0,17	1,08	0,99	0,20	0,58	0,08	0,60	0,09	1,96	0,84
A2-9	0,26	0,14	0,94	0,86	0,17	0,54	0,08	0,57	0,09	2,53	0,80
A2-9_Ex_CO2	0,25	0,14	0,89	0,84	0,17	0,50	0,07	0,51	0,08	1,97	0,78
A2-11	0,45	0,25	1,70	1,57	0,31	0,94	0,14	1,05	0,17	3,55	1,28
A2-11_Ex_CO2	0,35	0,19	1,22	1,17	0,23	0,68	0,10	0,70	0,11	2,34	0,91
A2-1	0,40	0,22	1,52	1,24	0,23	0,62	0,08	0,52	0,08	1,58	0,57
A2-1_Ex_H2	0,44	0,23	1,51	1,32	0,24	0,65	0,09	0,55	0,09	1,66	0,58
A2-6	0,18	0,12	0,82	0,75	0,15	0,45	0,07	0,47	0,07	2,10	0,70
A2-6_Ex_H2	0,31	0,16	0,99	0,94	0,19	0,58	0,08	0,58	0,10	2,29	0,81
A2-14	0,18	0,10	0,69	0,62	0,13	0,39	0,06	0,40	0,06	2,12	0,53
A2-14_Ex_H2	0,39	0,18	1,21	1,10	0,21	0,66	0,10	0,63	0,11	3,41	0,88
A3-1	0,28	0,13	0,89	0,75	0,14	0,41	0,06	0,42	0,06	1,66	0,72
A3-2	0,94	0,62	4,23	3,59	0,71	1,98	0,29	1,91	0,29	8,20	2,43
A3-3	0,45	0,27	1,74	1,71	0,33	0,94	0,13	0,88	0,13	2,63	1,05
A3-4	0,38	0,22	1,48	1,27	0,23	0,65	0,09	0,62	0,09	2,18	0,84

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Al (ICP-OES)	As (ICP-MS)	Ba (ICP-MS)	Ca (ICP-OES)	Co (ICP-MS)	Cr (ICP-MS)	Cu (ICP-MS)	Fe (ICP-OES)	K (ICP-OES)	Li (ICP-MS)	Mg (ICP-OES)	Ni (ICP-MS)	Mn (ICP-OES)	Na (ICP-OES)
n.b.	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
A3-5	26440,00	2,70	1328,00	4245,00	1,89	7,22	6,90	4924,00	14491,00	37,40	3059,00	4,90	403,00	9406,00
A3-6	31499,00	3,70	1245,60	4442,02	3,06	5,20	5,60	8173,00	15889,00	47,40	4405,00	8,30	414,00	9868,00
A3-7	28442,00	2,70	1418,00	8251,00	10,74	6,40	14,10	5720,00	17064,00	36,00	2933,00	6,09	409,00	9394,00
A3-8	27816,00	2,60	936,00	4988,00	5,18	5,30	5,80	5085,00	16518,00	31,60	2542,00	5,80	233,00	9243,00
A3-9	23617,00	2,50	275,00	56159,00	2,41	5,10	1,94	5301,00	13597,00	31,90	2591,00	6,50	79,00	7705,00
A3-10	23477,00	2,80	290,00	49607,00	2,29	6,00	2,58	5208,00	13418,00	32,00	2506,00	6,40	61,30	7751,00
A3-11	25219,00	2,90	1646,70	62546,00	2,23	12,80	2,52	7277,00	13900,00	37,88	3617,00	8,00	965,90	8136,00
A3-12	20192,00	3,66	2012,00	53431,00	2,44	5,90	2,34	2888,00	11713,00	23,60	1213,60	4,64	244,90	7455,00
A3-13	27148,00	2,11	486,80	3422,00	0,73	7,92	8,25	4179,00	16481,00	18,70	690,00	2,85	82,30	9505,00
A3-14	36077,00	5,06	310,00	5611,00	2,08	11,28	6,84	12744,00	22809,00	35,85	2119,00	7,12	221,50	7723,00
A3-15	31576,00	3,00	362,00	8761,00	1,81	9,00	4,50	6116,00	20868,00	30,90	1572,60	4,70	344,00	7972,00
A3-16	40472,00	7,50	357,00	6424,00	2,41	18,90	13,90	14660,00	26871,00	45,70	2278,00	7,57	268,00	8503,00
A3-17	27740,00	2,60	355,00	5090,00	0,68	2,59	4,44	3499,00	17587,00	25,30	721,00	2,42	204,00	9923,00
A3-18	30863,00	4,00	365,80	10922,00	0,80	3,05	5,19	5222,00	22285,50	29,70	891,10	2,82	427,00	9379,00
A3-19	36981,00	5,40	300,00	15557,00	1,86	23,90	5,20	11531,40	19200,00	40,00	2060,80	6,00	469,00	11808,00
A3-20	33814,00	8,40	267,90	27770,00	1,91	17,40	31,96	13803,00	19769,00	34,57	1908,00	5,40	892,00	9570,00
A3-21	29976,00	3,10	524,00	1702,00	1,04	7,96	35,80	5676,00	18657,00	42,20	1160,00	3,36	83,38	9537,00
A3-22	31631,00	3,50	236,40	30872,00	1,46	23,50	4,53	7458,00	16211,00	32,60	1591,00	4,44	864,00	11275,00
A3-23	40571,00	6,90	290,00	6085,00	3,13	23,90	5,55	18763,00	24137,00	41,40	3030,00	8,90	232,40	7946,00
A3-24	37468,00	5,66	280,00	10310,00	2,62	15,40	4,75	14136,00	21129,00	37,60	2427,90	7,22	389,00	9873,00
A3-25	29908,00	2,50	354,00	979,00	1,67	2,78	5,32	7179,00	19034,00	32,70	1375,00	3,08	66,96	8507,00
A3-26	35811,00	3,70	346,00	6165,00	2,22	5,90	6,16	12683,00	23687,00	48,98	1916,00	5,40	256,00	8707,00
A3-27	41645,00	6,90	316,00	5631,00	2,91	13,30	6,24	15320,00	27838,00	42,60	2729,00	9,10	240,00	7915,00
A3-28	39297,00	5,60	341,00	9423,00	2,46	7,38	8,22	13235,00	26370,00	50,40	2257,00	7,64	364,00	9065,00
A3-29	38750,00	5,00	364,00	1570,00	2,46	10,80	7,80	13086,00	25487,00	50,10	1997,00	7,30	111,10	9745,00
A3-30	29165,00	2,40	376,00	15644,00	1,72	2,96	3,60	6300,00	19857,00	25,00	1356,30	5,50	531,00	6957,00
A3-31	29852,00	2,33	326,00	12572,00	2,36	2,95	8,50	9010,00	19762,00	39,50	1460,00	7,00	508,00	7529,00
B1-1	3806,00	0,70	91,60	105599,00	0,04	0,31	0,90	2,58	794,00	2932,00	11,46	1820,30	395,00	28,79
B1-2	19942,00	1,80	276,00	42950,00	0,09	2,11	3,57	3,09	5617,00	13537,00	25,34	9061,00	4575,00	305,00
B1-3	21022,00	1,30	436,60	17143,00	0,11	0,61	1,57	2,63	3114,00	17940,00	12,39	7148,00	830,00	105,60
B1-4	15932,00	1,69	387,00	38612,00	0,12	1,69	1,63	4,10	2887,00	14820,00	12,00	7198,00	979,00	99,00
B1-5	23460,00	1,41	404,30	28486,00	0,21	0,92	2,90	2,72	2298,00	17246,00	12,10	8453,00	946,60	98,90
B1-6	22305,00	1,80	424,00	24861,00	0,13	0,98	2,24	3,70	3196,00	17599,00	12,36	12754,00	1209,00	114,00

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	P (ICP-OES)	Pb (ICP-MS)	Sr (ICP-MS)	Ti (ICP-OES)	V (ICP-MS)	Zn (ICP-MS)	Sc (MS)	Y (ICP-MS)	Cd (ICP-MS)	Sm (ICP-MS)	Cs (ICP-MS)	La (ICP-MS)	Ce (ICP-MS)	Pr (ICP-MS)	Nd (ICP-MS)
n.b.	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
A3-5	187,00	5,27	88,20	585,00	12,33	13,90	1,49	4,77	0,07	0,90	1,95	6,13	10,76	1,24	4,59
A3-6	199,00	5,36	94,00	673,00	15,25	22,77	1,87	5,82	0,07	1,04	3,55	6,62	11,94	1,41	5,34
A3-7	163,00	6,23	112,00	411,00	8,70	24,20	1,57	6,08	0,06	1,48	1,44	6,44	12,20	1,57	6,51
A3-8	165,00	7,15	88,16	379,10	9,20	18,50	1,50	4,62	0,06	1,06	1,37	7,09	12,18	1,43	5,44
A3-9	152,00	7,22	395,00	356,00	8,24	19,81	1,29	3,16	0,06	0,62	1,73	5,49	8,88	0,98	3,54
A3-10	152,00	7,18	307,00	392,00	8,60	19,90	1,24	3,23	0,06	0,63	1,78	5,81	9,13	1,00	3,57
A3-11	209,00	5,38	419,00	627,50	14,79	23,54	1,76	12,08	0,06	3,74	2,17	6,79	19,26	3,05	14,74
A3-12	144,00	3,69	495,00	472,00	9,28	8,60	1,35	4,06	0,04	1,09	1,35	4,03	8,92	1,13	4,77
A3-13	212,00	5,00	65,40	649,00	7,50	7,60	1,76	5,63	0,07	1,99	2,31	11,80	20,10	2,71	10,70
A3-14	318,00	7,27	67,56	1417,80	12,41	21,60	3,34	12,53	0,15	2,39	6,32	13,94	22,53	2,93	11,49
A3-15	215,00	7,74	71,20	765,00	8,30	14,44	2,34	13,61	0,07	2,87	5,55	17,80	27,72	3,56	13,94
A3-16	340,00	9,98	61,36	1990,30	15,70	25,90	3,52	14,74	0,18	2,82	8,08	15,30	26,10	3,31	13,30
A3-17	226,00	5,54	64,77	458,00	4,53	8,77	1,70	6,59	0,05	1,53	2,64	9,90	14,88	1,87	7,22
A3-18	281,00	6,03	66,10	632,00	5,50	9,95	2,08	10,04	0,06	1,79	3,47	11,24	15,75	1,94	7,61
A3-19	324,00	9,41	70,50	2306,40	17,80	22,64	3,34	11,80	0,27	2,57	6,81	13,34	23,40	3,00	11,98
A3-20	345,00	10,16	71,40	2814,00	19,00	20,90	4,11	16,13	0,43	2,85	5,63	13,66	23,70	3,13	12,50
A3-21	254,10	8,03	72,30	1012,00	8,28	14,90	2,50	8,70	0,07	1,78	4,44	9,47	15,57	1,99	7,90
A3-22	259,00	6,60	65,10	1522,00	12,56	15,23	3,49	12,20	0,21	2,00	4,36	9,42	15,74	2,09	8,18
A3-23	382,00	7,13	51,90	2607,00	18,39	36,20	4,61	13,44	0,31	3,19	8,26	19,82	34,24	4,00	15,22
A3-24	325,00	7,48	58,20	2030,00	15,10	26,60	4,06	13,60	0,23	3,60	6,54	23,50	38,50	4,53	17,05
A3-25	239,00	7,93	55,80	672,00	6,82	16,10	2,12	7,81	0,07	2,02	4,37	13,70	21,20	2,46	9,39
A3-26	299,00	7,64	51,00	1220,00	9,50	33,28	2,86	10,02	0,11	2,07	6,16	10,27	18,20	2,19	8,80
A3-27	358,00	8,02	52,90	1917,00	13,40	29,00	3,86	13,88	0,22	3,26	8,59	20,70	36,40	4,06	15,45
A3-28	297,10	8,92	52,60	1551,00	11,09	28,90	3,12	14,53	0,17	3,18	7,25	18,60	32,60	3,72	14,40
A3-29	281,00	8,30	60,00	1337,50	10,20	31,00	2,93	17,50	0,15	2,93	6,26	17,63	30,63	3,41	13,30
A3-30	194,00	6,27	56,70	444,00	5,62	16,60	2,50	11,20	0,07	1,69	4,48	7,70	14,42	1,65	6,86
A3-31	210,00	5,12	46,50	465,00	5,41	22,40	2,26	10,34	0,08	1,67	4,00	7,11	13,51	1,61	6,70
B1-1	0,71	109,00	2,33	1094,00	87,90	4,40	4,78	0,44	2,35	0,67	0,43	2,65	4,94	0,75	3,10
B1-2	6,02	273,00	8,39	172,00	633,20	17,10	24,10	2,27	8,27	2,13	2,29	8,32	16,67	2,48	10,10
B1-3	1,80	282,00	12,03	92,30	466,80	9,33	65,00	1,30	7,87	1,82	1,86	5,93	10,52	1,90	8,03
B1-4	3,30	318,00	12,78	171,00	379,00	5,92	15,60	1,08	9,84	2,59	1,59	8,50	12,70	2,71	11,50
B1-5	3,13	362,00	10,62	175,00	739,10	6,40	25,60	1,79	11,56	2,74	1,82	9,66	16,32	2,99	12,61
B1-6	3,19	347,00	13,25	127,00	503,00	13,10	108,20	1,51	10,10	2,59	1,88	8,30	13,20	2,63	11,30

Tabelle A1: Fortsetzung

Probe	Eu (ICP-MS)	Tb (ICP-MS)	Gd (ICP-MS)	Dy (ICP-MS)	Ho (ICP-MS)	Er (ICP-MS)	Tm (ICP-MS)	Yb (ICP-MS)	Lu (ICP-MS)	Th (ICP-MS)	U (ICP-MS)
n.b.	µg/g	µg/g									
A3-5	0,22	0,14	0,82	0,95	0,19	0,57	0,08	0,56	0,08	2,23	0,73
A3-6	0,25	0,17	0,98	1,14	0,23	0,69	0,10	0,69	0,10	2,45	0,86
A3-7	0,36	0,21	1,33	1,30	0,24	0,66	0,09	0,65	0,09	2,54	0,72
A3-8	0,26	0,15	0,95	0,93	0,18	0,53	0,08	0,50	0,07	2,18	0,68
A3-9	0,17	0,09	0,57	0,59	0,12	0,38	0,06	0,41	0,06	1,83	0,55
A3-10	0,18	0,09	0,58	0,60	0,13	0,40	0,06	0,41	0,06	1,85	0,59
A3-11	0,86	0,47	3,17	2,66	0,47	1,22	0,16	1,06	0,15	2,68	1,20
A3-12	0,25	0,14	0,99	0,84	0,16	0,44	0,06	0,43	0,07	1,83	0,55
A3-13	0,42	0,20	1,56	1,06	0,21	0,60	0,09	0,59	0,09	2,58	1,83
A3-14	0,44	0,41	2,45	2,46	0,48	1,30	0,18	1,16	0,18	5,21	3,18
A3-15	0,57	0,46	2,88	2,84	0,51	1,30	0,16	1,01	0,14	2,75	2,07
A3-16	0,48	0,47	2,82	2,89	0,56	1,58	0,21	1,41	0,21	6,82	4,71
A3-17	0,29	0,22	1,45	1,30	0,26	0,72	0,11	0,69	0,11	3,27	1,57
A3-18	0,33	0,34	1,88	2,05	0,41	1,11	0,16	1,01	0,15	5,13	2,78
A3-19	0,44	0,37	2,39	2,35	0,47	1,41	0,21	1,49	0,23	6,65	4,50
A3-20	0,49	0,51	2,91	3,24	0,67	1,93	0,29	2,05	0,33	7,77	5,74
A3-21	0,32	0,29	1,72	1,81	0,36	1,02	0,15	0,88	0,14	3,76	2,95
A3-22	0,37	0,40	2,19	2,52	0,51	1,44	0,21	1,46	0,22	3,66	2,43
A3-23	0,47	0,44	2,92	2,64	0,54	1,59	0,24	1,67	0,27	7,49	4,26
A3-24	0,56	0,49	3,28	2,79	0,54	1,52	0,22	1,46	0,23	5,60	3,16
A3-25	0,36	0,28	1,83	1,64	0,31	0,89	0,12	0,78	0,11	2,94	1,60
A3-26	0,32	0,32	1,97	2,09	0,40	1,18	0,17	1,15	0,17	5,23	3,53
A3-27	0,47	0,48	3,05	2,81	0,56	1,60	0,24	1,62	0,25	7,77	3,84
A3-28	0,46	0,48	2,96	2,99	0,58	1,63	0,23	1,55	0,24	6,75	3,81
A3-29	0,43	0,55	2,99	3,57	0,69	1,86	0,24	1,47	0,20	5,73	3,56
A3-30	0,30	0,33	1,72	2,08	0,42	1,28	0,19	1,34	0,20	2,61	1,52
A3-31	0,27	0,32	1,70	2,03	0,41	1,17	0,17	1,21	0,17	3,38	2,21
B1-1	0,14	0,08	0,54	0,46	0,09	0,24	0,03	0,20	0,03	1,07	0,69
B1-2	0,49	0,28	1,88	1,62	0,31	0,86	0,12	0,76	0,12	2,84	1,35
B1-3	0,53	0,26	1,71	1,52	0,29	0,82	0,11	0,75	0,12	1,88	1,05
B1-4	0,67	0,35	2,43	1,98	0,37	0,97	0,13	0,86	0,13	1,98	1,07
B1-5	0,71	0,38	2,50	2,23	0,43	1,22	0,18	1,12	0,18	2,81	1,62
B1-6	0,69	0,35	2,36	1,99	0,38	1,03	0,14	0,88	0,14	2,15	1,06

Tabelle A2: RFA Analysen von 31 ausgewählten Proben

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	TiO ₂	Summe
Probe	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
B1-RFA1	7,12	14,38	1,83	1,92	1,76	0,07	2,30	0,14	68,77	0,75	0,39	99,43
B1-RFA2	7,66	5,28	0,70	2,29	1,08	0,03	2,52	0,10	78,06	1,66	0,23	99,61
B1-RFA3	7,36	12,07	2,22	1,81	4,00	0,09	2,35	0,19	66,30	2,51	0,59	99,49
B1-RFA4	15,32	2,95	6,83	3,77	3,70	0,07	3,23	0,15	62,84	0,05	0,84	99,75
B1-RFA5	4,30	33,88	1,25	1,48	1,09	0,13	1,42	0,12	55,29	0,05	0,32	99,33
B1-RFA6	7,06	24,77	1,60	2,00	1,48	0,10	1,96	0,15	59,81	0,30	0,50	99,73
B1-RFA7	15,58	4,06	7,14	3,89	3,97	0,07	3,16	0,16	60,91	0,03	0,89	99,86
A1+A2-RFA1	5,03	8,46	0,84	1,01	0,20	0,08	1,54	0,05	75,19	8,01	0,19	100,60
A1+A2-RFA2	4,79	11,58	0,25	1,48	0,13	0,01	0,93	0,03	63,83	17,35	0,08	100,46
A1+A2-RFA3	5,49	6,84	0,39	1,60	0,16	0,16	1,35	0,04	78,55	4,42	0,11	99,11
A1+A2-RFA4	5,24	9,09	0,58	1,65	0,42	0,01	1,13	0,03	66,66	14,90	0,07	99,78
A1+A2-RFA5	4,70	7,69	0,42	1,79	0,22	0,04	1,02	0,04	72,64	11,57	0,08	100,21
A1+A2-RFA6	6,32	8,19	0,41	2,90	0,21	0,01	0,97	0,05	70,41	11,00	0,09	100,56
A1+A2-RFA7	6,10	1,86	0,96	1,89	0,55	0,02	1,46	0,05	84,72	1,56	0,12	99,29
A1+A2-RFA8	6,39	1,22	0,60	2,20	0,20	0,04	1,37	0,04	86,93	0,40	0,09	99,48
A1+A2-RFA9	5,77	5,70	0,41	1,95	0,15	0,09	1,37	0,04	79,99	4,11	0,08	99,66
A1+A2-RFA10	4,30	14,33	0,62	1,32	0,18	0,22	0,75	0,03	64,88	13,72	0,08	100,43
A1+A2-RFA11	6,70	3,53	0,82	2,03	0,23	0,15	1,51	0,05	83,98	0,58	0,11	99,69
A1+A2-RFA12	4,67	7,87	0,43	1,50	0,12	0,01	1,04	0,04	69,10	14,97	0,08	99,83
A1+A2-RFA13	6,48	0,85	0,91	2,14	0,31	0,02	1,31	0,06	87,45	0,55	0,11	100,19
A3-RFA1	7,82	8,37	2,77	1,85	1,32	0,17	2,37	0,12	73,43	0,73	0,58	99,53
A3-RFA2	4,01	8,61	0,54	1,70	<Nwg.	0,04	1,19	0,05	80,14	3,34	0,10	99,72
A3-RFA3	4,84	0,48	0,66	2,17	<Nwg.	0,01	1,33	0,05	89,71	0,07	0,13	99,45
A3-RFA4	6,71	0,83	2,04	3,07	<Nwg.	0,04	1,09	0,08	85,63	0,03	0,29	99,81
A3-RFA5	4,48	0,76	0,61	2,37	<Nwg.	0,03	1,38	0,05	89,22	0,04	0,09	99,03
A3-RFA6	5,34	1,66	0,94	3,02	<Nwg.	0,07	1,29	0,07	87,13	0,04	0,13	99,69
A3-RFA7	6,32	4,32	2,32	2,79	<Nwg.	0,14	1,35	0,09	81,42	0,03	0,52	99,30
A3-RFA8	5,80	4,71	1,34	2,20	<Nwg.	0,13	1,56	0,07	83,67	0,03	0,30	99,81
A3-RFA9	7,71	0,90	3,00	3,22	0,26	0,04	1,12	0,09	82,30	0,03	0,47	99,14
A3-RFA10	6,59	1,55	2,28	2,79	0,11	0,06	1,33	0,08	84,11	0,03	0,36	99,29
A3-RFA11	7,86	0,84	2,48	3,75	0,19	0,04	1,10	0,08	82,88	0,03	0,36	99,61

Tabelle A3: Hydrochemieanalysen (ICP-MS/OES) vor und nach CO₂-/H₂-Experimenten

CO ₂ -Versuche													
Rotliegend	Bemerkung	elektr. Leitfähigkeit (1:10) µS/cm	pH-Wert	Chlorid mg/l	Sulfat [mg/l]	Ag (OES) mg/l	Al (MS) µg/l	As (MS) µg/l	B (MS) µg/l	Ba (MS) µg/l	Ca (OES) mg/l	Cd (MS) µg/l	Co (MS) µg/l
A-0	Ausgangsformationsfluid	45700	5,92	203797,9365	n.b.	2,02	<0.7	<5	<15	818	54269	6,4	63,9
A-1	Fluid nach den Experimenten	5100	7,27	15915,00	n.b.	<0.25	3,50	9,00	3680,00	91,00	4803,00	0,33	36,11
A-2	Fluid nach den Experimenten	7750	7,26	25340,00	n.b.	<0.25	<3	24,80	3939,00	156,00	7046,00	1,40	71,00
A-3	Fluid nach den Experimenten	3490	7,78	11023,00	n.b.	<0.25	<3	39,00	1238,00	798,00	3040,00	1,08	112,70
A-4	Fluid nach den Experimenten	9500	7,20	32047,00	n.b.	<0.25	<3	48,00	1338,00	11060,00	8644,00	1,76	126,00
A-5	Fluid nach den Experimenten	12810	6,95	44452,00	n.b.	<0.25	48,00	48,00	1625,00	15447,00	12242,00	2,60	84,00
A-6	Fluid nach den Experimenten	6790	6,71	22235,00	n.b.	<0.25	<3	<7	2332,00	606,00	6146,00	0,30	28,20
A-7	Fluid nach den Experimenten	5370	6,77	17539,00	n.b.	<0.25	<3	<7	2035,00	1662,00	4772,00	0,35	18,20
Buntsandstein													
B-0	Ausgangsformationsfluid	43850	5,59	n.b.	n.b.	<0.25	42,45	2,20	102,00	53,80	11850,00	275,00	14,00
B-1	nach 20h	47500	n.b.	n.b.	n.b.	<0.25	37,00	15,00	6498,00	1095,00	12187,00	165,95	206,00
B-2	nach 180h	48300	6,62	n.b.	n.b.	<0.25	30,30	75,00	29047,00	2661,00	12986,00	216,00	197,00
B-3	nach 350h	46800	6,62	n.b.	n.b.	<0.25	24,00	37,00	15850,00	2124,00	12422,00	101,30	150,00
B-4	nach 520h	45800	6,65	n.b.	n.b.	<0.25	38,30	36,00	8878,00	2239,00	12256,00	228,00	131,20
B-5	nach 620h	46600	6,38	n.b.	n.b.	<0.25	65,00	21,00	4763,00	1739,00	12396,00	91,90	103,00
B-6	nach 1032h	44400	6,43	n.b.	n.b.	<0.25	110,00	9,00	159,00	407,00	12073,00	3,70	18,24
H ₂ -Versuche													
Rotliegend		elektr. Leitfähigkeit (1:10) µS/cm	pH-Wert	Chlorid mg/l	Sulfat [mg/l]	Ag (OES) mg/l	Al (MS) µg/l	As (MS) µg/l	B (MS) µg/l	Ba (MS) µg/l	Ca (OES) mg/l	Cd (MS) µg/l	Co (MS) µg/l
AH-1-0	Ausgangsformationsfluid	51900	5,52	208531,00	n.b.	<0.25	23,80	<7	17,00	707,00	53241,00	9,40	52,00
AH-1-1	nach 312h	49900	3,37	198894,00	n.b.	<0.25	172,40	<7	786,00	16637,00	50398,00	20,00	152,60
AH-1-2	nach 528h	18170	4,47	64086,00	n.b.	<0.25	180,00	<7	1284,50	3808,00	16831,00	23,00	221,00
AH-1-3	nach 768h	16030	6,24	56080,00	n.b.	<0.25	41,00	<7	1972,00	3896,00	14729,00	3,90	45,00
AH-1-4	nach 984h	16180	6,84	57208,00	n.b.	<0.5	<3	<7	3004,50	3575,00	15568,00	2,90	39,40
AH-1-5	nach 1200h	16130	6,56	56491,00	n.b.	<0.5	34,00	19,30	3593,00	2362,00	15322,00	2,00	41,00
AH-1-6	nach 1200h	16880	6,70	59100,00	n.b.	<0.5	57,00	10,10	3894,00	2302,00	16425,00	2,30	42,80
AH-1-7	nach 1200h	17110	6,78	60256,00	n.b.	<0.5	17,00	<7	3883,00	2003,00	16624,00	1,10	34,00
AH-2-0	Ausgangsformationsfluid	45700	5,92	203797,94	<30	2,02	<0.7	<5	<15	818,00	54269,00	6,40	63,90
AH-2-1	nach 1218h	32700	6,98	138171,98	302,43	1,36	<0.7	435,00	872,00	21583,00	36666,00	5,70	45,00
AH-2-2	nach 1218h	32300	7,20	137333,71	397,85	11907,00	<0.7	425,00	901,00	19117,00	36395,40	5,80	46,00
AH-2-3	nach 1218h	38000	6,60	165049,33	275,97	12,50	<0.7	304,80	1103,00	23570,00	43966,00	6,00	56,00
AH-2-4	nach 1218h	41200	6,54	180535,44	427,01	50,00	<0.7	264,00	1219,00	13270,00	47923,00	8,00	62,00
AH-2-5	nach 1218h	39500	6,55	170059,32	342,61	9,10	<0.7	466,00	1119,00	19787,00	46092,00	7,14	58,00
AH-2-6	nach 1218h	39700	6,55	171647,42	441,63	8,30	<0.7	421,00	1089,00	23085,00	45944,00	7,60	58,00
AH-2-7	nach 1218h	32300	6,58	140649,76	256,57	2,10	<0.7	436,00	947,30	22213,00	36992,00	5,10	46,80
AH-2-8	nach 1218h	31800	6,73	138629,21	258,41	2,60	<0.7	389,00	938,00	21245,00	36261,00	6,40	45,75
AH-2-9	nach 1218h	32300	6,92	136432,01	278,92	96,00	<0.7	367,00	827,00	9033,00	35897,00	12,00	43,80
AH-2-10	nach 1218h	31900	6,90	135394,33	251,14	436,00	<0.7	408,00	873,00	8593,00	35982,00	5,00	49,00

Tabelle A3: Fortsetzung

CO2-Versuche		Cr (MS)	Cu (MS)	Fe (MS)	K (OES)	Li (MS)	Mg (OES)	Mn (MS)	Mo (OES)	Na (OES)	Ni (MS)	P (OES)	Pb (MS)	S (OES)	Si (OES)	Sn (OES)
Rotliegend	Bemerkung	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l
A-0	Ausgangsformationsfluid	<15	9,7	<0.1	6964	21	3,2691	0,021	13	65529	17	<1	55,4	7,5	<0.6	<3
A-1	Fluid nach den Experimenten	2,80	11,87	<3	496,00	98,00	6,89	6771,00	<0.5	5112,00	32,00	<1.5	<0.2	470,00	14,88	<1.5
A-2	Fluid nach den Experimenten	2,89	32,00	<3	821,00	143,00	13,80	11120,00	<0.5	8057,00	51,79	<1.5	<0.2	451,00	19,00	<1.5
A-3	Fluid nach den Experimenten	0,50	4,30	<3	301,00	486,00	35,70	3072,00	<0.5	3397,00	4766,00	1,63	<0.2	7,00	34,50	<1.5
A-4	Fluid nach den Experimenten	0,70	43,50	<3	1015,00	457,00	29,93	9516,00	<0.5	10165,00	59,22	<1.5	0,20	10,67	18,60	<1.5
A-5	Fluid nach den Experimenten	1,10	28,00	<3	1410,00	528,80	37,36	10660,00	<0.5	13292,00	25,40	<1.5	0,49	6,20	16,80	<1.5
A-6	Fluid nach den Experimenten	0,30	4,90	<3	683,00	66,00	3,58	8599,00	<0.5	7049,00	18,70	<1.5	<0.2	247,00	16,10	<1.5
A-7	Fluid nach den Experimenten	<0.2	4,00	<3	535,00	75,70	4,20	5681,00	<0.5	5529,00	27,00	<1.5	<0.2	54,00	14,00	<1.5
Buntsandstein																
B-0	Ausgangsformationsfluid	10,12	46,00	387,00	1518,00	27,00	1393,00	22,80	<0.4	101240,00	25,00	<1.5	209,00	<1.5	<0.5	<1.5
B-1	nach 20h	4,49	485,60	49,00	1601,00	584,00	1455,00	3270,00	<0.4	105620,00	10020,00	<1.5	2625,00	75,10	12,75	<1.5
B-2	nach 180h	3,80	511,00	46,00	1741,00	2330,00	1658,00	5998,00	<0.4	110688,00	8333,00	<1.5	8037,00	109,90	21,00	<1.5
B-3	nach 350h	2,40	205,00	27,00	1630,00	1688,00	1576,00	4091,00	<0.4	106092,00	5838,00	<1.5	5670,00	101,50	16,65	<1.5
B-4	nach 520h	1,90	291,00	113,00	1544,00	1248,00	1526,00	3385,00	<0.4	105169,00	4845,00	<1.5	4331,00	101,00	14,96	<1.5
B-5	nach 620h	5,50	271,00	407,80	1569,00	750,00	1515,00	2697,00	<0.4	105209,00	3554,00	<1.5	3558,00	92,00	11,30	<1.5
B-6	nach 1032h	9,00	27,90	207,00	1438,00	126,30	1404,00	873,00	<0.4	99138,00	76,00	<1.5	73,70	158,00	0,90	<1.5
H2-Versuche																
Rotliegend		Cr (MS)	Cu (MS)	Fe (MS)	K (OES)	Li (MS)	Mg (OES)	Mn (MS)	Mo (OES)	Na (OES)	Ni (MS)	P (OES)	Pb (MS)	S (OES)	Si (OES)	Sn (OES)
Rotliegend	Bemerkung	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l
AH-1-0	Ausgangsformationsfluid	1,70	15,00	82,10	6516,00	24,38	3,90	24,10	<0.5	62098,00	12,10	<1.5	61,80	3,00	<0.5	<1.5
AH-1-1	nach 312h	12,43	112,00	27287,00	6203,00	195,85	17,06	2711,00	<0.5	60690,00	3943,00	<1.5	717,50	42,00	3,80	<1.5
AH-1-2	nach 528h	288,00	10,40	73160,00	2015,00	140,00	9,20	5991,00	<0.5	20317,00	8228,00	<1.5	18,63	135,00	7,30	<1.5
AH-1-3	nach 768h	189,00	8,99	1693,00	1797,00	120,00	6,96	3284,00	<0.5	17782,00	537,00	<1.5	6,40	154,20	11,10	<1.5
AH-1-4	nach 984h	10,00	7,40	256,00	1897,00	146,00	8,23	3602,00	<1	19252,00	143,00	<3	1,30	166,00	12,91	<3
AH-1-5	nach 1200h	588,00	25,00	2084,00	1868,00	126,00	8,19	3723,00	<1	18674,00	292,00	<3	7,20	206,00	11,80	<3
AH-1-6	nach 1200h	118,60	228,00	425,00	2000,00	149,00	8,63	3822,00	<1	19477,00	753,00	<3	1,40	268,00	10,00	<3
AH-1-7	nach 1200h	5,00	107,00	30,00	2033,00	139,00	8,56	3684,00	<1	20272,00	160,95	<3	<0.2	266,10	8,61	<3
AH-2-0	Ausgangsformationsfluid	<15	9,70	<0.1	6964,00	21,00	3,27	0,02	13,00	65529,00	17,00	<1	55,40	7,50	<0.6	<3
AH-2-1	nach 1218h	<15	705,00	<0.1	4646,00	272,00	9,19	1,67	115,15	44442,00	18,20	<1	122,00	78,60	29,60	<3
AH-2-2	nach 1218h	<15	1088,00	<0.1	4615,00	282,85	8,90	0,42	110,00	43790,00	44,00	<1	264,00	87,00	21,60	<3
AH-2-3	nach 1218h	<15	113,00	<0.1	5567,00	332,20	11,03	1,59	136,00	53382,00	16,70	<1	328,50	113,00	19,80	<3
AH-2-4	nach 1218h	<15	470,50	<0.1	6155,00	375,00	12,90	1,62	157,00	58053,00	23,00	<1	700,40	107,00	17,39	<3
AH-2-5	nach 1218h	<15	638,40	<0.1	5806,00	334,85	11,44	1,67	136,90	55736,00	19,60	<1	103,90	102,00	17,11	<3
AH-2-6	nach 1218h	<15	234,60	<0.1	5836,00	334,00	11,24	1,93	141,00	55145,00	19,00	<1	108,00	118,02	17,56	<3
AH-2-7	nach 1218h	<15	104,80	<0.1	4694,00	291,00	9,24	1,65	118,00	44435,00	20,00	<1	149,90	79,00	26,00	<3
AH-2-8	nach 1218h	<15	66,00	<0.1	4579,00	280,00	9,09	1,63	116,00	43730,00	19,00	<1	186,00	78,00	25,34	<3
AH-2-9	nach 1218h	<15	3111,00	<0.1	4582,00	270,00	9,59	1,31	111,00	43506,00	16,00	<1	600,50	74,70	15,80	<3
AH-2-10	nach 1218h	<15	1887,00	<0.1	4603,00	276,00	9,19	0,95	111,45	44059,00	10,00	<1	29,10	74,00	17,90	<3

Tabelle A3: Fortsetzung

CO2-Versuche		Sr (OES)	Ti (MS)	V (MS)	Zn (MS)	Sc (MS)	Y (MS)	Cs (MS)	La (MS)	Ce (MS)	Pr (MS)	Nd (MS)	Sm (MS)	Eu (MS)	Tb (MS)	Gd (MS)	Dy (MS)	Ho (MS)
Rotliegend	Bemerkung	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
A-0	Ausgangsformationsfluid	15,29	<0.04	7	240	<6	0,7	1	0,5	0,7	0,19	<1	<0.3	<0.1	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
A-1	Fluid nach den Experimenten	5,16	<7	1,17	17,00	4,60	<0.2	3,27	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
A-2	Fluid nach den Experimenten	5,84	<7	1,80	18,40	5,69	<0.2	6,51	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
A-3	Fluid nach den Experimenten	2,99	8,00	18,30	6,30	9,00	<0.2	0,34	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
A-4	Fluid nach den Experimenten	4,65	<7	1,80	18,60	5,70	<0.2	5,30	0,21	<0.1	<0.1	<0.2	<0.3	0,30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
A-5	Fluid nach den Experimenten	6,03	<7	2,50	128,00	5,40	0,29	5,90	0,40	0,29	<0.1	0,23	<0.3	0,70	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
A-6	Fluid nach den Experimenten	4,41	<7	0,90	10,30	4,70	<0.2	1,17	<0.1	<0.1	<0.1	<0.2	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
A-7	Fluid nach den Experimenten	2,34	<7	0,70	10,40	3,99	<0.2	1,03	<0.1	0,12	<0.1	<0.2	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Buntsandstein																		
B-0	Ausgangsformationsfluid	1,84	115,00	11,84	1820,00	3,90	0,18	0,62	0,22	0,16	0,04	0,15	0,04	0,04	<0.01	0,04	0,02	<0.01
B-1	nach 20h	24,40	173,00	31,00	5578,00	8,59	0,22	34,20	0,18	0,10	0,03	0,11	0,04	0,03	<0.01	0,03	0,03	<0.01
B-2	nach 180h	84,20	245,00	72,70	23260,00	10,00	0,38	79,60	0,07	0,05	0,03	0,12	<0.02	0,11	<0.01	0,03	0,03	<0.01
B-3	nach 350h	61,10	247,00	72,00	14457,00	8,80	0,27	62,60	0,08	0,09	0,01	0,05	0,05	0,09	<0.01	0,03	0,01	<0.01
B-4	nach 520h	46,10	242,00	37,00	10285,00	8,30	0,31	48,90	0,12	0,11	0,03	0,13	0,06	0,10	<0.01	0,04	0,03	<0.01
B-5	nach 620h	29,40	240,00	15,00	5738,00	6,20	0,25	35,00	0,18	0,14	0,03	0,13	0,04	0,04	<0.01	0,03	0,02	<0.01
B-6	nach 1032h	13,20	40,00	15,00	1393,00	3,90	1,27	8,30	1,02	2,80	0,32	1,31	0,31	0,12	0,05	0,31	0,19	0,05
H2-Versuche																		
Rotliegend		Sr (OES)	Ti (MS)	V (MS)	Zn (MS)	Sc (MS)	Y (MS)	Cs (MS)	La (MS)	Ce (MS)	Pr (MS)	Nd (MS)	Sm (MS)	Eu (MS)	Tb (MS)	Gd (MS)	Dy (MS)	Ho (MS)
Rotliegend	Bemerkung	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
AH-1-0	Ausgangsformationsfluid	12,50	20,00	17,90	71,00	6,60	<0.2	1,23	0,30	0,28	0,11	0,30	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
AH-1-1	nach 312h	13,51	18,00	6,88	5764,00	8,00	1,54	112,00	1,52	1,65	0,43	1,70	0,32	0,66	<0.1	0,23	0,18	<0.1
AH-1-2	nach 528h	5,89	16,30	7,20	17417,00	3,90	1,40	60,90	1,46	1,88	0,36	1,70	0,36	0,21	<0.1	0,20	0,18	<0.1
AH-1-3	nach 768h	5,56	20,00	5,10	1935,00	4,60	0,34	54,17	0,20	0,30	<0.1	0,31	<0.3	0,20	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
AH-1-4	nach 984h	6,22	<7	1,50	1250,00	3,43	<0.2	56,80	<0.1	0,17	<0.1	0,22	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
AH-1-5	nach 1200h	6,48	<7	8,00	69,00	3,79	0,32	32,00	0,22	0,73	0,11	0,55	<0.3	0,13	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
AH-1-6	nach 1200h	7,41	<7	6,60	66,00	3,00	0,36	40,90	0,21	0,49	0,10	0,45	<0.3	0,11	<0.1	0,12	<0.1	<0.1
AH-1-7	nach 1200h	7,49	<7	5,00	34,90	2,70	<0.2	34,40	<0.1	0,26	0,11	0,23	<0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-0	Ausgangsformationsfluid	15,29	<0.04	7,00	240,00	<6	0,70	1,00	0,50	0,70	0,19	<1	<0.3	<0.1	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-1	nach 1218h	14,20	<0.04	11,90	452,00	10,00	<0.5	159,50	0,30	0,57	0,14	<1	<0.3	0,32	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-2	nach 1218h	14,20	<0.04	60,00	<22	6,70	<0.5	162,00	0,33	0,57	0,14	<1	<0.3	0,19	<0.2	0,21	<0.3	<0.1
AH-2-3	nach 1218h	17,30	<0.04	10,00	291,00	6,77	<0.5	397,70	<0.2	0,57	0,13	<1	<0.3	<0.1	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-4	nach 1218h	18,51	<0.04	12,00	241,00	<6	<0.5	288,00	<0.2	0,50	0,12	<1	<0.3	0,10	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-5	nach 1218h	17,94	<0.04	15,00	539,00	<6	<0.5	199,90	0,40	0,67	0,15	<1	<0.3	0,20	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-6	nach 1218h	18,00	<0.04	11,00	784,00	<6	0,70	185,00	0,60	0,69	0,18	1,02	<0.3	0,26	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-7	nach 1218h	14,38	<0.04	7,00	673,00	10,18	0,70	163,00	0,60	0,60	0,15	<1	<0.3	<0.1	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-8	nach 1218h	13,90	<0.04	9,00	383,30	8,00	<0.5	162,00	0,40	0,50	0,16	<1	<0.3	0,21	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-9	nach 1218h	13,84	<0.04	30,00	108,00	<6	0,56	163,00	0,40	0,72	0,20	<1	<0.3	0,12	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1
AH-2-10	nach 1218h	14,20	<0.04	31,00	84,00	<6	<0.5	169,00	0,28	0,54	0,12	<1	<0.3	0,10	<0.2	<0.2	<0.3	<0.1

Tabelle A3: Fortsetzung

CO2-Versuche							
		Er (MS)	Tm (MS)	Yb (MS)	Lu (MS)	Th (MS)	U (MS)
Rotliegend	Bemerkung	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
A-0	Ausgangsformationsfluid	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	0,28
A-1	Fluid nach den Experimenten	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	0,87
A-2	Fluid nach den Experimenten	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	1,25
A-3	Fluid nach den Experimenten	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05
A-4	Fluid nach den Experimenten	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	1,49
A-5	Fluid nach den Experimenten	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	1,39
A-6	Fluid nach den Experimenten	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	0,30
A-7	Fluid nach den Experimenten	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	0,27
Buntsandstein							
B-0	Ausgangsformationsfluid	0,03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	0,01
B-1	nach 20h	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	8,40
B-2	nach 180h	0,01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	12,20
B-3	nach 350h	0,01	<0.01	0,02	<0.01	<0.05	11,38
B-4	nach 520h	<0.01	<0.01	0,01	<0.01	<0.05	9,90
B-5	nach 620h	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	5,98
B-6	nach 1032h	0,09	0,02	0,09	0,02	0,17	1,13
H2-Versuche							
		Er (MS)	Tm (MS)	Yb (MS)	Lu (MS)	Th (MS)	U (MS)
Rotliegend		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
AH-1-0	Ausgangsformationsfluid	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	0,36
AH-1-1	nach 312h	0,15	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05
AH-1-2	nach 528h	0,11	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05
AH-1-3	nach 768h	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05
AH-1-4	nach 984h	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05
AH-1-5	nach 1200h	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	0,06
AH-1-6	nach 1200h	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	0,24
AH-1-7	nach 1200h	<0.1	<0.05	<0.1	<0.05	<0.1	0,10
AH-2-0	Ausgangsformationsfluid	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	0,28
AH-2-1	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-2	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-3	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-4	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-5	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-6	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-7	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-8	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-9	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1
AH-2-10	nach 1218h	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1

Tabelle A3: Fortsetzung

H2-Versuche		elektr. Leitfähigkeit (1:10)	pH-Wert	Chlorid	Sulfat	Ag (OES)	Al (MS)	As (MS)	B (MS)	Ba (MS)	Ca (OES)	Cd (MS)	Co (MS)
Rotliegend		µS/cm		mg/l	[mg/l]	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l
RR	vor Experiment	25	7,64	28,80	9,36	<0.05	<0.02	<0.5	<5	66,00	12,06	0,33	0,22
RRH	nach Experiment	4550	7,09	15986,31	49,19	0,15	<0.7	13,00	109,00	2637,00	4198,00	4,30	5,70
Buntsandstein													
BH-1-0	Ausgangsformationsfluid	45400	6,25	n.b.	n.b.	<0.25	33,00	1,90	17,00	184,00	12029,00	1,70	15,20
BH-1-1	nach 432h	40300	6,30	n.b.	n.b.	<0.25	29,00	1,10	3863,00	6428,00	10758,00	3,10	64,00
BH-1-2	nach 1032h	30800	6,83	n.b.	n.b.	<0.25	20,00	55,00	7860,00	5723,00	8063,00	2,30	24,00
BH-1-3	nach 1032h	45400	6,83	n.b.	n.b.	<0.25	1,00	54,00	8532,00	5869,00	9054,00	2,30	41,76
BH-1-4	nach 1032h	34200	6,5	n.b.	n.b.	<0.25	574,00	51,00	12560,00	7412,00	13031,00	3,10	42,60
BH-1-5	nach 1032h	35800	6,74	n.b.	n.b.	<0.25	154,00	66,00	8931,00	6032,50	9447,00	2,40	20,00
BH-1-6	nach 1032h	35800	6,81	n.b.	n.b.	<0.25	588,00	45,00	8918,00	6256,00	9414,00	2,40	16,80
RR	vor Experiment	27	7,45	n.b.	n.b.	<0.01	16,30	<1	8,40	62,80	12,00	0,25	0,44
RRH	nach Experiment	3340	7,33	n.b.	n.b.	<0.25	369,00	2,30	1142,00	615,00	756,00	1,44	3,80

H2-Versuche		Cr (MS)	Cu (MS)	Fe (MS)	K (OES)	Li (MS)	Mg (OES)	Mn (MS)	Mo (OES)	Na (OES)	Ni (MS)	P (OES)	Pb (MS)	S (OES)	Si (OES)	Sn (OES)
Rotliegend		µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l
RR	vor Experiment	<1	7,60	<0.004	0,63	1,37	4,82	0,01	<0.05	14,43	0,90	0,17	<0.3	2,99	2,14	<0.2
RRH	nach Experiment	<1	102,00	<0.1	512,00	36,20	4,71	0,65	46,00	5045,00	31,00	<1	22,40	14,90	6,17	<0.2
Buntsandstein																
BH-1-0	Ausgangsformationsfluid	2,20	13,80	147,00	1559,00	17,10	1432,00	52,45	<0.4	105154,00	8,00	<1.5	19,52	11,00	<0.5	<1.5
BH-1-1	nach 432h	3,70	35,80	195,00	1374,00	78,40	1249,00	744,00	<0.4	91629,00	1483,00	<1.5	224,00	128,00	11,00	<1.5
BH-1-2	nach 1032h	3,40	53,00	163,00	1018,70	59,20	966,00	535,00	<0.4	66545,00	18,50	<1.5	64,27	186,60	27,60	<1.5
BH-1-3	nach 1032h	1,80	86,77	118,00	1132,00	55,00	1056,00	533,80	<0.4	74184,00	11,00	<1.5	43,40	202,30	23,40	<1.5
BH-1-4	nach 1032h	15,00	10470,00	625,00	1702,60	86,00	1533,20	799,00	<0.4	109401,00	186,00	<1.5	2856,00	300,00	11,00	<1.5
BH-1-5	nach 1032h	2,00	35,50	<0.8	1181,00	59,80	1110,00	558,00	<0.4	78369,00	13,70	<1.5	20,27	217,00	22,30	<1.5
BH-1-6	nach 1032h	4,90	337,70	371,75	1188,00	60,00	1109,00	569,00	<0.4	78779,00	39,70	<1.5	230,00	240,50	18,19	<1.5
RR	vor Experiment	0,45	13,30	13,70	0,98	1,54	4,16	14,46	0,02	29,54	20,50	0,16	0,25	2,83	1,31	<0.06
RRH	nach Experiment	29,00	28,30	1025,00	92,00	9,00	101,50	374,00	<0.4	6299,00	49,10	<1.5	16,79	17,40	7,57	<1.5

Tabelle A3: Fortsetzung

H2-Versuche		Sr (OES)	Ti (MS)	V (MS)	Zn (MS)	Sc (MS)	Y (MS)	Cs (MS)	La (MS)	Ce (MS)	Pr (MS)	Nd (MS)	Sm (MS)	Eu (MS)	Tb (MS)	Gd (MS)	Dy (MS)	Ho (MS)
Rotliegend		mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
RR	vor Experiment	0,05	<0.002	<0.3	799,00	<0.8	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
RRH	nach Experiment	1,70	<0.04	<0.3	1042,00	1,05	0,11	20,30	<0.05	0,13	<0.05	0,12	0,06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Buntsandstein																		
BH-1-0	Ausgangsformationsfluid	3,77	182,90	4,90	47,00	2,03	0,09	0,27	0,09	0,12	0,03	0,12	<0.02	<0.01	<0.01	0,05	0,03	<0.01
BH-1-1	nach 432h	47,50	176,00	5,50	1391,00	4,70	0,29	8,70	0,22	0,09	0,02	0,10	0,06	0,21	<0.01	<0.02	0,02	<0.01
BH-1-2	nach 1032h	51,26	159,10	35,70	876,00	8,50	0,36	6,90	0,19	0,21	0,05	0,11	0,09	0,22	<0.01	0,06	0,02	<0.01
BH-1-3	nach 1032h	55,40	137,00	47,80	848,20	7,20	0,36	4,59	0,28	0,32	0,06	0,17	0,10	0,16	<0.01	0,04	0,03	<0.01
BH-1-4	nach 1032h	81,30	204,00	354,00	1148,00	5,66	1,68	7,35	1,22	1,90	0,43	1,80	0,39	0,28	0,04	0,34	0,33	0,05
BH-1-5	nach 1032h	59,75	140,00	12,70	518,00	7,37	0,52	3,30	0,37	0,67	0,08	0,40	0,13	0,17	0,01	0,08	0,07	<0.01
BH-1-6	nach 1032h	59,37	146,00	35,00	1334,00	6,70	0,90	4,80	0,70	1,13	0,22	0,90	0,24	0,33	0,02	0,19	0,15	0,02
RR	vor Experiment	0,06	6,60	0,25	366,00	0,35	<0.05	0,04	<0.03	<0.02	<0.01	<0.05	<0.02	<0.01	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01
RRH	nach Experiment	4,36	21,02	1,07	1127,00	2,12	<0.05	0,77	0,04	0,04	<0.01	<0.05	<0.02	0,02	<0.01	<0.02	<0.01	<0.01

H2-Versuche		Er (MS)	Tm (MS)	Yb (MS)	Lu (MS)	Th (MS)	U (MS)
Rotliegend		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
RR	vor Experiment	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05
RRH	nach Experiment	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.05
Buntsandstein							
BH-1-0	Ausgangsformationsfluid	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	0,08
BH-1-1	nach 432h	0,01	<0.01	0,02	0,01	<0.05	0,06
BH-1-2	nach 1032h	0,01	<0.01	0,02	<0.01	<0.05	0,51
BH-1-3	nach 1032h	<0.01	<0.01	0,01	0,01	<0.05	0,28
BH-1-4	nach 1032h	0,10	0,02	0,13	0,04	0,23	1,58
BH-1-5	nach 1032h	0,03	<0.01	0,05	<0.01	0,08	0,41
BH-1-6	nach 1032h	0,07	<0.01	0,05	0,02	0,14	1,43
RR	vor Experiment	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01
RRH	nach Experiment	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01

Tabelle A4: Zusammengefasste μ -CT Ergebnisse

Probe	Porosität	Permeabilität	Porenanzahl	Poren Oberfläche [m ²]	PSD			Tortuosität			Diffusivität		
	[%]	[mD]			D50	D10	D90	x	y	z	x	y	z
A1-16	12,50	570,28	1953,00	1,83E-03	46,81	24,63	77,93	28,36	12,59	13,47	0,46	1,03	0,97
A1-18	15,36	112,37	1502,00	2,07E-03	40,71	19,29	73,59	9,60	9,20	9,25	1,62	1,70	1,69
A2-5	8,56	198,35	4336,00	3,26E-03	n.b.	n.b.	n.b.	37,77	104,77	33,77	0,25	0,09	0,28
A2-12	2,55	9,56	2079,00	7,00E-04	43,40	19,93	76,29	3,07E+09	86,48	2,94E+09	1,27	0,05	1,33
B1-7a	15,71	356,62	3543,00	2,39E-03	33,56	16,36	53,13	n.b.	n.b.	n.b.	1,30	1,60	1,03
B1-7b	22,38	174,05	2947,00	3,79E-03	37,33	16,06	57,89	n.b.	n.b.	n.b.	3,53	2,17	3,78
B1-4a	22,57	390,33	1328,00	2,65E-03	55,13	26,42	92,74	n.b.	n.b.	n.b.	4,93	4,20	5,11
B1-4b	20,79	284,42	1894,00	2,54E-03	35,21	17,03	45,33	n.b.	n.b.	n.b.	2,63	3,85	3,65
nach CO2-Experiment													
A1-16_Ex_CO2	10,43	274,58	2326,00	1,73E-03	42,28	20,74	72,30	46,11	17,25	18,87	0,24	0,64	0,58
A1-18_Ex_CO2	17,93	190,91	2370,00	2,41E-03	48,65	25,24	80,24	6,89	6,92	6,63	2,63	2,62	2,73
nach H2-Experiment													
A1-16_Ex_H2	10,83	254,33	2498,00	1,67E-03	45,98	23,89	77,20	19,43	26,39	25,63	0,59	0,44	0,45
A2-12_Ex_H2	3,39	9,98	1949,00	8,23E-04	45,71	20,12	81,39	289,10	592,82	3,68E+09	0,02	0,01	0,00
B1-7a_Ex_H2	27,57	374,90	2354,00	2,97E-03	41,49	23,88	62,35	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B1-4a_Ex_H2	29,91	1359,23	556,00	2,79E-03	63,46	32,25	108,48	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A5: Petrophysik- und BET-Daten vor und nach CO₂-/H₂-Experimenten

Probe	Hg Porosität	He Porosität	N2 Permeabilität	BET	Probe	Hg Porosität	He Porosität	N2 Permeabilität	BET	Probe	Hg Porosität	He Porosität	N2 Permeabilität	BET
	[%]	[%]	[mD]	[m ² /g]		[%]	[%]	[mD]	[m ² /g]		[%]	[%]	[mD]	[m ² /g]
Bohrung A2					A2-16	n.b.	5,51	1,12	n.b.	A1-26	n.b.	10,56	0,93	1,543
A2-1a	n.b.	6,12	3,11	1,042	A2-17a	n.b.	4,26	0,12	1,141	A1-26_CO2	n.b.	11,84	1,63	1,694
A2-1a_CO2	n.b.	7,57	3,69	0,925	A2-17a_H2	n.b.	n.b.	n.b.	1,111	A1-32	n.b.	2,53	0,06	n.b.
A2-1b	n.b.	6,98	8,49	n.b.	A2-17b	n.b.	3,55	0,09	n.b.	A1-33	n.b.	1,93	0,04	0,963
A2-1b_H2	n.b.	14,61	6,68	n.b.	A2-18a	n.b.	5,68	0,13	0,656	A1-33_CO2	n.b.	3,25	0,10	1,052
A2-2a	n.b.	4,65	0,02	2,938	A2-18a_H2	n.b.	n.b.	n.b.	0,888	A1-34	n.b.	2,36	0,19	n.b.
A2-2a_CO2	n.b.	5,90	0,05	2,746	A2-18b	n.b.	5,86	0,29	n.b.	A1-35	n.b.	2,65	0,04	0,786
A2-2a_H2	n.b.	n.b.	n.b.	3,544	A2-19	n.b.	8,86	11,96	n.b.	A1-35_CO2	n.b.	3,82	0,30	0,937
A2-2b	n.b.	3,58	0,02	n.b.	A2-19_H2	n.b.	12,23	9,15	n.b.	A1-43	n.b.	17,92	244,23	1,206
A2-3	n.b.	15,45	257,40	1,257	Bohrung A1					A1-43_CO2	n.b.	19,24	419,60	1,338
A2-3_CO2	n.b.	17,16	n.b.	1,599	A1-3b	n.b.	0,65	0,00	n.b.	A1-46	n.b.	4,44	0,06	0,808
A2-4a	n.b.	1,44	0,01	n.b.	A1-4a	n.b.	0,90	0,00	0,950	A1-46_CO2	n.b.	6,23	0,11	3,274
A2-4b	n.b.	1,05	0,04	n.b.	A1-4a_CO2	n.b.	n.b.	n.b.	1,360	A1-47	n.b.	2,47	0,05	n.b.
A2-5a	n.b.	10,94	61,12	0,749	A1-4b	n.b.	0,71	0,01	n.b.	A1-49	n.b.	20,22	444,47	0,838
A2-5a_CO2	n.b.	13,26	71,65	1,183	A1-5	n.b.	0,80	0,00	n.b.	A1-49_CO2	n.b.	n.b.	n.b.	1,700
A2-5b	n.b.	12,80	63,65	n.b.	A1-6	n.b.	0,76	0,01	n.b.	Bohrung A3				
A2-6a	n.b.	12,24	37,93	0,881	A1-7a	n.b.	1,87	0,01	n.b.	A3-2	n.b.	3,45	0,10	n.b.
A2-6a_CO2	n.b.	13,73	42,24	1,000	A1-7b	n.b.	2,19	0,01	n.b.	A3-3	n.b.	9,11	n.b.	1,268
A2-6b	n.b.	14,27	69,81	n.b.	A1-9	n.b.	3,45	0,03	0,661	A3-4	n.b.	9,77	n.b.	1,253
A2-6b_H2	n.b.	14,43	79,00	n.b.	A1-10	n.b.	1,39	0,00	n.b.	A3-7	n.b.	20,67	n.b.	1,143
A2-7a	n.b.	11,68	29,23	n.b.	A1-12a	n.b.	10,73	8,22	n.b.	A3-8	n.b.	21,94	n.b.	1,143
A2-7b	n.b.	10,36	22,58	0,720	A1-12a_H2	n.b.	12,27	10,76	n.b.	A3-9	n.b.	3,35	n.b.	1,160
A2-7b_CO2	n.b.	11,95	32,74	0,562	A1-12b	n.b.	1,25	0,00	n.b.	A3-10	n.b.	5,55	n.b.	1,160
A2-7b_H2	n.b.	10,10	29,61	0,735	A1-12c	n.b.	10,97	13,07	n.b.	A3-11	n.b.	5,07	n.b.	1,472
A2-8b	n.b.	9,13	10,33	0,846	A1-13	n.b.	12,07	32,02	0,389	A3-12	n.b.	8,18	8,07	n.b.
A2-8b_CO2	n.b.	10,65	12,29	1,178	A1-15a	n.b.	8,39	12,77	0,656	A3-13	n.b.	6,62	0,49	n.b.
A2-9	10,05	9,81	5,39	0,694	A1-15a_H2	n.b.	6,09	13,97	n.b.	A3-14	n.b.	2,47	0,01	1,759
A2-9_CO2	9,70	10,46	9,58	0,790	A1-15b	n.b.	8,39	12,77	0,660	A3-17	n.b.	5,35	0,32	n.b.
A2-9_H2	11,40	n.b.	n.b.	0,844	A1-16	12,62	12,51	161,32	1,101	A3-18	n.b.	8,34	3,06	n.b.
A2-10	n.b.	8,94	4,06	0,695	A1-16_CO2	14,69	n.b.	n.b.	n.b.	A3-19	n.b.	6,96	0,40	n.b.
A2-10_H2	n.b.	10,68	4,28	0,453	A1-18	9,50	14,73	160,02	0,604	A3-23	n.b.	5,61	0,00	n.b.
A2-11	n.b.	4,83	0,12	0,637	A1-21	n.b.	1,32	0,01	0,578	A3-24	n.b.	2,19	0,32	n.b.
As-11_CO2	n.b.	5,71	0,14	0,547	A1-23a	n.b.	10,97	4,73	1,955	A3-26	n.b.	4,50	n.b.	1,496
A2-12	n.b.	5,64	2,61	n.b.	A1-23a_CO2	n.b.	11,78	15,21	1,206	A3-28	n.b.	3,51	n.b.	1,985
A2-13	n.b.	4,90	0,19	n.b.	A1-23a_H2	n.b.	n.b.	n.b.	2,449	A3-29	n.b.	6,41	0,08	n.b.
A2-14	n.b.	17,30	288,78	n.b.	A1-23b	n.b.	10,71	4,46	n.b.	Bohrung B1				
A2-14_H2	n.b.	21,20	400,03	n.b.	A1-24	n.b.	1,99	0,14	n.b.	B1-1	n.b.	1,25	2,52	n.b.
A2-15a	n.b.	4,98	0,81	n.b.	A1-25	n.b.	10,70	2,08	1,496	B1-2	n.b.	10,78	9,05	n.b.
A2-15b	n.b.	8,86	11,96	n.b.	A1-25_CO2	n.b.	11,06	2,98	1,853	B1-4	n.b.	22,80	705,30	n.b.

Tabelle A5: Fortsetzung

Probe	Hg Porosität	He Porosität	N2 Permeabilität	BET
	[%]	[%]	[mD]	[m ² /g]
B1-6	n.b.	23,50	825,81	n.b.
B1-7	n.b.	21,49	251,93	n.b.
B1-8	n.b.	19,49	292,69	n.b.
B1-9	n.b.	22,39	3726,00	n.b.
B1-10	n.b.	22,94	1609,43	n.b.
B1-10_H2	n.b.	28,75	1384,18	n.b.
B1-11	n.b.	20,19	1273,89	n.b.
B1-11_H2	n.b.	21,11	1073,59	n.b.
B1-12	n.b.	22,95	573,44	n.b.
B1-12_H2	n.b.	24,53	559,20	n.b.
B1-13	n.b.	21,61	304,62	n.b.
B1-13_H2	n.b.	20,19	239,23	n.b.
B1-14	n.b.	22,69	556,92	n.b.
B1-14_H2	n.b.	23,53	461,84	n.b.

Tabelle A6: Mikrosondenanalysen vor und nach CO₂-Experimenten

Probe	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	FeO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SiO ₂	MgO	SO ₃	BaO	CO ₂
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
A1-16_1	16,71	1,18	0,00	2,13	5,48	0,95	0,04	54,88	1,88	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_10	21,71	0,15	0,01	20,17	1,02	0,06	0,01	32,29	12,61	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_11	20,37	0,17	0,07	18,66	0,23	0,02	0,00	29,05	15,89	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_12	21,13	0,15	0,07	21,33	0,94	0,04	0,02	30,97	13,18	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_13	n.b.	n.b.	2,63	0,29	n.b.	48,99	n.b.	n.b.	0,11	0,03	0,00	44,00
A1-16_14	n.b.	n.b.	2,49	0,36	n.b.	49,14	n.b.	n.b.	0,13	0,04	0,00	44,00
A1-16_15	n.b.	n.b.	0,00	0,02	n.b.	39,61	n.b.	n.b.	0,02	59,64	0,00	n.b.
A1-16_16	n.b.	n.b.	0,06	0,06	n.b.	39,55	n.b.	n.b.	0,00	59,88	0,02	n.b.
A1-16_17	n.b.	n.b.	2,79	0,33	n.b.	48,87	n.b.	n.b.	0,10	0,03	0,01	44,00
A1-16_18	n.b.	n.b.	0,02	0,00	n.b.	39,26	n.b.	n.b.	0,00	59,08	0,05	n.b.
A1-16_2	19,36	1,22	0,00	2,19	7,29	0,95	0,05	45,51	1,80	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_3	5,10	0,46	0,03	0,57	1,55	0,06	0,01	87,59	0,66	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_4	22,93	0,45	0,02	2,28	7,19	0,32	0,33	48,92	1,98	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_5	16,36	0,23	0,06	17,93	0,91	0,05	0,01	43,47	10,34	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_6	14,22	0,16	0,02	12,99	0,56	0,00	0,05	57,27	8,89	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_7	18,91	0,18	0,08	21,32	0,52	0,08	0,03	32,21	14,06	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_8	18,54	0,16	0,04	21,64	0,23	0,03	0,03	26,02	14,69	n.b.	n.b.	n.b.
A1-16_9	22,74	0,64	0,02	6,31	6,20	0,51	0,36	42,88	3,92	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_1	28,33	0,13	0,03	2,43	8,47	0,01	0,28	57,31	1,45	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_10	14,24	0,15	0,08	15,75	0,72	0,07	0,06	30,94	9,30	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_11	17,08	0,25	0,12	16,94	1,35	0,08	0,00	41,26	10,13	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_12	15,23	0,27	0,20	20,35	0,75	0,14	0,05	54,15	8,27	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_13	16,94	0,36	0,05	2,39	6,26	0,18	0,06	66,57	1,95	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_14	7,10	0,27	0,02	0,89	2,59	0,17	0,22	95,55	0,89	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_15	17,19	0,21	0,00	2,07	6,09	0,30	0,10	54,00	2,27	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_16	18,83	0,17	0,09	20,00	1,31	0,12	0,04	34,76	8,18	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_17	20,01	0,12	0,12	21,40	0,29	0,08	0,00	37,97	13,70	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_18	15,96	0,30	0,11	17,90	0,73	0,21	0,06	42,75	10,56	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_19	15,93	0,21	0,18	15,27	1,65	0,16	0,02	40,16	8,00	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_2	18,66	0,16	0,41	24,37	0,72	0,04	0,02	38,98	11,39	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_20	17,71	0,41	0,03	2,28	6,42	0,24	0,03	61,75	2,39	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_21	15,90	0,47	0,06	1,74	5,72	0,37	0,05	74,75	2,02	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_22	19,08	0,26	0,06	2,95	6,35	0,21	0,05	59,46	2,70	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_23	13,90	0,11	0,16	16,76	0,41	0,10	0,00	31,62	9,86	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_24	16,18	0,36	0,06	4,26	5,36	0,31	0,09	65,62	2,12	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_25	22,50	0,27	0,01	4,06	6,78	0,13	0,12	61,54	3,77	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_26	21,18	0,17	0,19	20,63	1,51	0,08	0,04	41,60	11,91	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_27	14,75	0,35	0,08	6,18	4,03	0,26	0,07	44,45	3,33	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_28	13,20	0,44	0,08	3,78	4,15	0,38	0,08	60,95	1,94	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_29	17,46	0,11	0,55	20,30	0,91	0,23	0,02	42,70	10,05	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_3	17,39	0,16	0,05	2,68	9,11	0,19	0,04	67,79	2,21	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_30	17,16	0,39	0,06	7,47	4,94	1,34	0,11	59,90	4,33	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_31	18,10	0,42	0,10	15,99	3,02	1,24	0,08	51,56	8,05	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_32	13,42	0,32	0,05	6,55	2,91	1,89	0,08	77,28	4,26	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_33	17,10	0,31	0,18	17,69	1,48	0,64	0,03	40,33	9,27	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_34	17,75	0,49	0,09	4,59	6,13	0,86	0,09	57,17	2,90	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_35	13,89	0,16	0,09	18,20	0,29	0,21	0,00	29,96	9,53	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_36	21,61	0,44	0,07	5,65	6,53	0,13	0,06	57,77	3,51	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_37	20,53	0,34	0,06	5,72	6,82	0,12	0,01	57,75	3,50	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_38	16,39	0,22	0,10	16,70	2,14	0,15	0,01	39,62	8,55	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_39	n.b.	n.b.	0,00	0,01	n.b.	41,60	n.b.	n.b.	0,01	57,71	0,00	0,00
A1-23_4	18,28	0,09	0,18	18,46	0,28	0,00	0,00	36,21	17,99	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_40	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	41,42	n.b.	n.b.	0,00	58,14	0,05	0,00
A1-23_41	n.b.	n.b.	1,52	0,00	n.b.	51,74	n.b.	n.b.	0,04	0,01	0,08	44,00
A1-23_42	n.b.	n.b.	0,00	0,05	n.b.	40,94	n.b.	n.b.	0,00	58,99	0,01	0,00
A1-23_43	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	40,63	n.b.	n.b.	0,00	59,07	0,00	0,00
A1-23_44	n.b.	n.b.	0,00	0,01	n.b.	41,14	n.b.	n.b.	0,00	58,80	0,00	0,00
A1-23_45	n.b.	n.b.	0,04	0,00	n.b.	40,75	n.b.	n.b.	0,00	58,96	0,00	0,00
A1-23_46	n.b.	n.b.	0,01	0,00	n.b.	40,58	n.b.	n.b.	0,00	59,06	0,11	0,00
A1-23_47	n.b.	n.b.	2,57	0,00	n.b.	50,96	n.b.	n.b.	0,14	0,01	0,00	44,00
A1-23_48	n.b.	n.b.	4,92	1,48	n.b.	48,51	n.b.	n.b.	0,06	0,00	0,00	44,00
A1-23_49	n.b.	n.b.	2,68	0,38	n.b.	51,57	n.b.	n.b.	0,61	0,00	0,00	44,00
A1-23_5	18,00	0,16	0,15	21,10	0,97	0,04	0,00	37,60	10,48	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_50	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	40,69	n.b.	n.b.	0,01	59,21	0,00	0,00
A1-23_51	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	40,77	n.b.	n.b.	0,00	59,08	0,00	0,00

Tabelle A6: Fortsetzung

Probe	Al2O3 [%]	Na2O [%]	MnO [%]	FeO [%]	K2O [%]	CaO [%]	TiO2 [%]	SiO2 [%]	MgO [%]	SO3 [%]	BaO [%]	CO2 [%]
A1-23_52	n.b.	n.b.	1,48	0,00	n.b.	50,03	n.b.	n.b.	0,11	0,02	0,05	44,00
A1-23_53	n.b.	n.b.	0,00	0,01	n.b.	40,74	n.b.	n.b.	0,00	58,83	0,06	0,00
A1-23_54	n.b.	n.b.	0,00	0,03	n.b.	0,00	n.b.	n.b.	0,00	34,68	62,22	0,00
A1-23_6	16,00	0,17	0,14	17,45	1,49	0,01	0,02	38,35	9,21	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_7	17,79	0,28	0,06	3,23	7,73	0,12	0,00	56,73	2,73	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_8	19,07	0,32	0,04	2,87	7,35	0,29	0,26	57,33	2,63	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_9	16,65	0,76	0,20	18,04	1,24	0,14	0,02	51,97	9,59	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_1	6,43	2,75	0,08	10,89	1,13	0,98	0,39	12,09	8,47	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_10	21,32	2,25	0,01	10,42	3,37	2,07	0,08	38,90	7,37	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_11	27,17	0,30	0,07	2,57	5,85	0,82	0,24	47,59	1,90	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_12	25,66	0,09	0,03	3,00	5,63	0,83	0,08	57,74	1,80	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_13	25,17	0,17	0,02	2,37	6,09	1,69	0,12	52,40	2,51	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_14	21,54	0,59	0,02	4,76	5,12	1,38	0,07	49,90	3,77	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_15	21,21	2,45	0,03	4,18	5,57	1,03	0,15	47,35	2,11	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_16	23,47	0,32	0,02	4,12	5,54	1,48	0,65	54,01	2,21	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_17	23,66	0,47	0,00	2,11	5,49	2,20	0,01	49,12	2,28	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_18	18,63	0,21	0,03	2,33	5,23	1,36	0,04	61,51	1,88	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_19	20,98	0,71	0,05	3,16	5,78	1,31	0,14	42,08	2,64	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_2	20,77	1,57	0,05	4,80	5,64	2,18	0,08	40,55	4,13	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_20	24,00	5,94	0,02	3,00	6,29	0,93	0,06	49,88	2,70	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_21	18,03	2,73	0,01	2,07	4,98	1,19	0,04	35,17	1,58	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_22	24,53	1,15	0,04	1,51	6,93	0,72	0,12	43,48	1,74	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_23	21,31	3,56	0,05	4,69	5,81	1,39	0,23	43,61	3,43	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_24	24,81	0,40	0,08	4,30	5,13	0,97	0,08	47,89	2,92	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_25	25,74	0,26	0,07	4,44	6,08	0,25	0,15	54,62	2,25	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_26	19,83	1,15	0,02	2,51	6,67	0,91	0,03	50,74	2,55	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_27	19,55	3,04	0,00	8,65	3,59	1,97	0,01	35,74	5,37	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_28	19,87	1,51	0,02	2,47	6,19	2,41	0,02	38,57	2,33	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_29	17,65	1,36	0,08	17,30	1,37	1,69	0,03	27,18	10,09	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_3	23,29	0,25	0,05	5,09	6,17	1,24	0,05	47,06	4,67	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_30	23,47	1,33	0,00	3,37	5,87	1,15	0,14	48,35	2,83	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_31	8,75	0,18	0,02	0,92	2,72	1,94	0,09	55,60	0,87	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_32	9,18	0,86	0,00	2,85	6,81	1,48	0,08	20,26	3,16	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_33	4,87	0,02	0,05	0,30	1,31	0,41	0,04	84,67	0,61	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_34	29,44	0,70	0,00	3,22	7,19	0,13	0,32	44,33	1,07	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_35	24,41	0,14	0,02	5,68	8,31	0,28	0,36	51,67	3,30	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_36	21,28	0,07	0,17	13,58	3,68	0,90	0,19	37,58	9,34	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_37	27,83	0,07	0,01	2,56	6,15	0,38	0,20	53,93	3,17	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_38	20,67	1,67	0,06	5,86	6,29	0,98	0,73	51,20	4,40	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_39	20,81	0,09	0,35	24,25	0,31	0,16	0,04	29,09	11,08	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_4	21,15	0,50	0,10	13,74	3,87	1,85	0,03	36,09	8,07	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_40	22,99	0,19	0,08	2,69	6,03	0,98	0,22	49,80	2,88	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_41	n.b.	n.b.	2,10	0,00	n.b.	51,89	n.b.	n.b.	0,00	0,20	0,01	44,00
A1-23_CO2_42	n.b.	n.b.	1,69	0,07	n.b.	49,66	n.b.	n.b.	0,00	0,05	0,01	44,00
A1-23_CO2_43	n.b.	n.b.	2,67	0,61	n.b.	48,51	n.b.	n.b.	0,00	0,45	0,01	44,00
A1-23_CO2_44	n.b.	n.b.	1,78	0,20	n.b.	51,37	n.b.	n.b.	0,00	0,17	0,00	44,00
A1-23_CO2_45	n.b.	n.b.	4,05	0,00	n.b.	50,01	n.b.	n.b.	0,07	0,12	0,02	44,00
A1-23_CO2_46	n.b.	n.b.	2,40	0,00	n.b.	54,71	n.b.	n.b.	0,00	0,34	0,02	44,00
A1-23_CO2_47	n.b.	n.b.	1,58	0,04	n.b.	52,98	n.b.	n.b.	0,05	0,13	0,00	44,00
A1-23_CO2_5	27,55	0,71	0,03	2,01	6,92	0,37	0,12	51,50	2,83	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_6	23,98	0,17	0,08	4,17	6,13	1,59	0,78	46,45	2,88	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_7	26,42	0,29	0,01	2,74	6,24	0,74	0,01	58,51	2,76	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_8	20,68	1,58	0,14	18,74	0,70	0,90	0,04	29,22	11,52	n.b.	n.b.	n.b.
A1-23_CO2_9	24,30	0,29	0,10	2,84	5,26	3,84	0,10	45,86	3,12	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_1	19,55	1,41	0,00	2,78	5,50	0,32	0,02	47,19	2,22	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_10	22,49	0,74	0,04	1,98	6,19	2,27	0,07	50,86	1,60	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_11	26,70	0,18	0,05	2,60	7,71	0,28	0,72	51,12	2,57	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_12	23,65	0,13	0,05	7,30	5,86	0,60	0,08	44,98	5,18	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_13	19,58	0,11	0,02	12,07	2,61	0,83	0,04	32,57	8,04	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_14	23,87	0,26	0,04	2,68	7,43	0,30	0,23	50,12	2,93	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_15	2,58	0,14	0,03	0,13	0,72	0,20	0,00	91,43	0,31	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_16	25,66	0,19	0,02	3,29	7,38	0,28	0,01	50,83	2,96	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_17	22,61	0,10	0,04	10,48	4,87	0,94	0,02	40,25	6,42	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_18	23,65	0,28	0,00	3,09	7,36	0,36	0,01	46,90	2,96	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_19	24,98	0,18	0,00	2,84	7,45	0,25	0,01	51,67	3,20	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A6: Fortsetzung

Probe	Al2O3	Na2O	MnO	FeO	K2O	CaO	TiO2	SiO2	MgO	SO3	BaO	CO2
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
A2-2_2	25,40	0,13	0,01	5,02	6,02	0,19	0,07	51,35	3,95	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_20	27,46	0,15	0,06	3,97	7,60	0,10	0,36	46,17	2,86	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_21	22,55	0,34	0,00	2,99	7,27	0,40	0,27	53,68	2,57	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_22	23,32	0,78	0,05	3,03	6,77	0,35	0,37	50,82	2,83	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_23	25,72	0,12	0,03	3,48	7,33	0,24	0,08	51,74	2,90	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_24	26,09	0,20	0,01	2,99	7,73	0,27	0,06	53,34	2,66	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_25	23,27	1,11	0,03	2,55	6,29	1,06	0,06	49,10	2,02	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_26	21,99	0,48	0,00	2,55	6,54	0,28	0,09	56,91	2,38	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_27	22,75	0,15	0,00	2,92	6,55	2,76	0,09	47,33	2,67	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_28	27,31	0,13	0,03	3,22	8,38	0,10	0,20	49,11	2,30	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_29	25,79	0,14	0,00	2,83	6,48	0,44	0,21	51,34	2,52	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_3	25,01	0,23	0,02	4,00	7,22	0,18	0,13	51,02	2,71	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_30	21,96	0,13	0,02	16,57	2,63	0,16	0,05	44,79	9,22	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_31	21,36	0,22	0,01	2,20	5,96	0,24	0,01	53,09	1,86	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_32	3,21	0,30	0,00	0,35	0,23	18,52	0,02	20,91	0,21	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_33	21,94	5,45	0,00	1,31	3,01	0,15	0,00	63,97	1,32	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_34	23,12	0,71	0,00	2,43	8,02	1,36	0,06	44,59	2,79	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_35	19,38	1,55	0,01	0,39	11,12	0,29	0,03	72,84	0,01	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_36	27,06	0,12	0,05	3,48	8,12	0,11	0,86	50,65	2,33	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_37	24,67	0,12	0,03	2,98	7,52	0,14	0,09	51,23	2,50	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_38	n.b.	n.b.	0,00	0,04	n.b.	40,51	n.b.	n.b.	0,00	58,46	0,13	0,00
A2-2_39	n.b.	n.b.	0,00	0,02	n.b.	40,34	n.b.	n.b.	0,00	57,76	0,00	0,00
A2-2_4	24,70	0,33	0,04	2,80	7,44	0,25	0,07	51,56	2,52	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_40	n.b.	n.b.	0,02	0,02	n.b.	40,05	n.b.	n.b.	0,01	58,05	0,00	0,00
A2-2_41	n.b.	n.b.	1,51	0,14	n.b.	50,75	n.b.	n.b.	0,11	0,01	0,00	44,00
A2-2_42	n.b.	n.b.	0,00	0,02	n.b.	40,12	n.b.	n.b.	0,01	58,46	0,09	0,00
A2-2_43	n.b.	n.b.	0,00	0,04	n.b.	40,43	n.b.	n.b.	0,01	58,82	0,01	0,00
A2-2_44	n.b.	n.b.	0,06	0,04	n.b.	40,62	n.b.	n.b.	0,02	58,24	0,00	0,00
A2-2_45	n.b.	n.b.	0,00	0,06	n.b.	40,84	n.b.	n.b.	0,00	58,68	0,00	0,00
A2-2_46	n.b.	n.b.	0,00	0,05	n.b.	40,23	n.b.	n.b.	0,01	58,11	0,00	0,00
A2-2_47	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	40,91	n.b.	n.b.	0,01	58,29	0,00	0,00
A2-2_48	n.b.	n.b.	0,03	0,00	n.b.	40,17	n.b.	n.b.	0,02	56,75	0,00	0,00
A2-2_49	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	41,31	n.b.	n.b.	0,01	58,05	0,00	0,00
A2-2_5	17,02	0,32	0,08	16,50	0,75	0,15	0,00	30,60	11,68	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_50	n.b.	n.b.	0,00	0,01	n.b.	40,44	n.b.	n.b.	0,00	58,45	0,00	0,00
A2-2_51	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	40,57	n.b.	n.b.	0,01	57,90	0,00	0,00
A2-2_52	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	40,95	n.b.	n.b.	0,03	57,95	0,00	0,00
A2-2_53	n.b.	n.b.	0,00	0,05	n.b.	40,43	n.b.	n.b.	0,00	58,40	0,00	0,00
A2-2_54	n.b.	n.b.	2,42	2,62	n.b.	40,08	n.b.	n.b.	7,51	0,03	0,06	44,00
A2-2_55	n.b.	n.b.	2,51	4,53	n.b.	28,44	n.b.	n.b.	16,01	0,00	0,00	44,00
A2-2_56	n.b.	n.b.	0,00	0,02	n.b.	40,85	n.b.	n.b.	0,01	58,00	0,00	0,00
A2-2_57	n.b.	n.b.	1,96	0,25	n.b.	50,69	n.b.	n.b.	0,14	0,03	0,00	44,00
A2-2_58	n.b.	n.b.	1,82	6,52	n.b.	28,88	n.b.	n.b.	15,14	0,00	0,00	44,00
A2-2_6	18,90	0,54	0,03	15,45	1,05	0,09	0,00	34,98	11,06	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_7	24,94	0,15	0,08	3,22	7,38	0,41	0,09	47,92	2,31	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_8	23,45	0,54	0,02	7,80	6,97	0,36	1,66	48,68	5,49	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_9	25,71	0,25	0,05	2,72	7,86	0,40	0,10	49,69	2,93	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_1	19,10	0,53	0,04	2,26	5,86	0,20	0,21	36,02	1,99	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_10	20,67	0,26	0,03	2,41	5,95	0,44	0,12	41,77	2,29	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_11	19,30	0,44	0,00	2,27	5,42	0,47	0,05	44,10	1,77	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_12	21,96	0,24	0,00	3,14	6,28	0,18	0,13	48,32	2,39	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_13	22,41	0,15	0,02	2,93	6,91	0,24	0,07	49,50	1,98	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_14	26,00	0,16	0,05	3,07	7,44	0,06	0,08	49,75	1,92	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_15	17,80	0,06	0,01	2,12	4,82	0,50	0,01	63,96	1,65	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_16	22,16	0,06	0,01	3,26	6,23	0,59	0,04	44,51	3,20	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_17	22,48	0,12	0,05	2,78	5,98	0,60	0,03	44,14	2,69	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_18	22,44	0,06	0,00	2,43	5,53	0,39	0,06	60,36	2,13	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_19	30,00	0,17	0,00	1,38	7,47	0,28	0,18	52,76	1,60	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_2	17,06	1,00	0,02	1,57	4,69	0,21	0,10	69,69	1,73	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_20	25,60	0,38	0,00	8,28	7,30	0,38	1,73	48,62	3,47	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_21	20,49	0,15	0,01	2,03	6,71	0,78	0,05	40,60	1,68	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_22	20,93	0,11	0,02	2,68	6,69	0,63	0,09	45,74	2,25	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_23	25,38	0,10	0,02	2,27	6,51	0,61	0,05	51,24	2,24	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_24	24,59	0,07	0,00	1,13	5,84	0,13	0,12	63,88	1,04	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_25	11,60	0,29	0,02	0,81	2,91	23,19	0,06	25,51	1,07	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A6: Fortsetzung

Probe	Al2O3	Na2O	MnO	FeO	K2O	CaO	TiO2	SiO2	MgO	SO3	BaO	CO2
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
A2-2_CO2_26	26,16	0,11	0,00	3,76	6,88	0,32	0,09	45,29	2,83	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_27	24,53	0,23	0,05	5,13	4,98	0,13	0,07	55,14	2,17	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_28	22,41	0,42	0,02	2,65	6,32	0,70	0,04	49,31	2,28	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_29	16,92	0,31	0,00	1,88	4,15	0,74	0,06	66,83	1,45	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_3	22,67	0,26	0,04	2,40	6,86	0,26	0,02	44,33	2,23	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_30	22,25	0,88	0,03	2,65	6,01	0,64	0,04	48,44	2,22	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_31	23,90	0,26	0,00	2,52	7,12	0,73	0,11	45,55	1,89	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_32	23,71	0,11	0,06	20,78	0,67	0,17	0,00	29,96	12,28	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_33	33,20	0,27	0,06	0,99	7,64	0,10	0,03	48,51	1,26	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_34	22,89	0,28	0,00	2,57	6,44	0,65	0,04	47,74	2,32	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_35	22,29	0,31	0,00	2,78	7,14	0,49	0,10	48,66	2,10	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_36	15,51	5,57	0,03	6,89	3,00	3,11	0,04	27,48	4,82	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_37	18,95	0,19	0,02	4,36	4,23	6,80	0,02	37,96	2,71	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_38	21,49	0,87	0,06	17,86	1,00	0,29	0,04	30,71	13,37	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_39	22,10	0,72	0,07	10,72	0,82	0,33	0,01	30,82	14,64	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_4	23,53	0,25	0,03	2,14	7,72	0,08	0,06	47,95	2,51	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_40	n.b.	n.b.	0,00	0,02	n.b.	39,40	n.b.	n.b.	0,00	0,00	58,42	0,00
A2-2_CO2_41	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	36,35	n.b.	n.b.	0,00	0,00	54,28	0,00
A2-2_CO2_42	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	38,27	n.b.	n.b.	0,00	0,01	57,71	0,35
A2-2_CO2_43	n.b.	n.b.	0,01	0,00	n.b.	38,07	n.b.	n.b.	0,00	0,00	58,03	0,00
A2-2_CO2_44	n.b.	n.b.	0,00	0,03	n.b.	34,57	n.b.	n.b.	0,00	0,00	53,72	0,00
A2-2_CO2_45	n.b.	n.b.	0,00	0,06	n.b.	33,63	n.b.	n.b.	0,01	0,00	51,22	0,10
A2-2_CO2_46	n.b.	n.b.	0,00	0,03	n.b.	37,40	n.b.	n.b.	0,00	0,00	56,32	0,00
A2-2_CO2_47	n.b.	n.b.	0,01	0,00	n.b.	33,52	n.b.	n.b.	0,01	0,00	49,07	0,00
A2-2_CO2_48	n.b.	n.b.	0,02	0,00	n.b.	34,61	n.b.	n.b.	0,00	0,01	52,69	0,00
A2-2_CO2_49	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	34,24	n.b.	n.b.	0,05	0,00	53,97	0,00
A2-2_CO2_5	18,98	0,61	0,07	11,43	2,93	0,12	0,02	32,20	7,31	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_50	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	34,16	n.b.	n.b.	0,00	0,00	53,47	0,05
A2-2_CO2_51	n.b.	n.b.	0,03	0,01	n.b.	36,33	n.b.	n.b.	0,00	0,00	54,77	0,00
A2-2_CO2_52	n.b.	n.b.	0,04	0,00	n.b.	36,07	n.b.	n.b.	0,02	0,00	54,07	0,00
A2-2_CO2_53	n.b.	n.b.	0,00	0,03	n.b.	38,89	n.b.	n.b.	0,00	0,00	57,92	0,00
A2-2_CO2_54	n.b.	n.b.	0,03	0,00	n.b.	31,75	n.b.	n.b.	0,02	0,00	49,21	0,00
A2-2_CO2_55	n.b.	n.b.	0,00	0,05	n.b.	34,14	n.b.	n.b.	0,00	0,00	52,41	0,00
A2-2_CO2_56	n.b.	n.b.	0,00	0,08	n.b.	34,67	n.b.	n.b.	0,00	0,01	52,83	0,00
A2-2_CO2_57	n.b.	n.b.	0,00	0,01	n.b.	31,28	n.b.	n.b.	0,00	0,00	48,33	0,00
A2-2_CO2_58	n.b.	n.b.	0,08	0,02	n.b.	37,71	n.b.	n.b.	0,00	0,00	57,11	0,00
A2-2_CO2_59	n.b.	n.b.	0,00	0,01	n.b.	38,26	n.b.	n.b.	0,00	0,00	57,25	0,00
A2-2_CO2_6	21,57	0,62	0,02	3,73	5,28	0,09	0,00	46,39	2,52	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_7	13,42	0,83	0,02	1,66	4,32	0,45	0,08	28,16	1,51	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_8	19,09	0,46	0,03	7,55	3,88	0,16	0,13	38,29	7,22	n.b.	n.b.	n.b.
A2-2_CO2_9	4,23	0,87	0,00	3,04	0,48	20,90	0,01	33,95	3,17	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_1	11,33	0,28	0,03	12,81	0,77	0,31	0,07	36,46	5,00	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_10	9,36	0,79	0,10	10,03	0,83	1,27	0,09	52,47	3,85	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_11	11,35	0,45	0,03	4,40	3,13	0,15	0,02	44,96	2,50	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_12	n.b.	n.b.	0,04	0,07	n.b.	0,01	n.b.	n.b.	0,00	35,37	61,76	n.b.
A2-5_13	n.b.	n.b.	0,06	0,00	n.b.	0,03	n.b.	n.b.	0,00	35,42	63,05	n.b.
A2-5_14	n.b.	n.b.	0,00	0,03	n.b.	38,27	n.b.	n.b.	0,02	58,60	0,12	n.b.
A2-5_15	n.b.	n.b.	0,00	0,01	n.b.	39,27	n.b.	n.b.	0,01	59,16	0,01	n.b.
A2-5_16	n.b.	n.b.	0,05	0,00	n.b.	39,17	n.b.	n.b.	0,00	58,70	0,00	n.b.
A2-5_17	n.b.	n.b.	0,02	0,02	n.b.	0,06	n.b.	n.b.	0,02	35,37	62,07	n.b.
A2-5_18	n.b.	n.b.	0,00	0,00	n.b.	38,98	n.b.	n.b.	0,01	58,60	0,00	n.b.
A2-5_2	9,80	0,47	0,09	11,06	1,23	0,29	0,10	20,50	4,25	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_3	1,32	0,06	0,00	0,14	0,49	0,00	0,00	99,61	0,01	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_4	27,00	0,33	0,05	1,29	7,93	0,04	0,10	55,85	1,06	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_5	32,92	0,42	0,32	0,34	8,84	0,00	0,02	47,99	0,30	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_6	29,62	1,36	0,19	1,51	7,62	0,03	0,04	53,32	0,48	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_7	29,44	0,73	0,59	0,52	7,47	0,02	0,01	43,35	0,53	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_8	16,58	0,28	0,05	10,62	2,56	0,09	0,02	47,90	5,57	n.b.	n.b.	n.b.
A2-5_9	21,80	0,35	0,00	8,52	4,41	0,07	0,00	41,53	4,63	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_1	23,52	0,07	0,04	3,87	6,83	0,08	0,02	58,42	1,89	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_10	20,46	0,05	0,18	39,64	0,22	0,00	0,02	25,37	2,59	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_11	20,77	0,04	0,21	32,98	2,24	0,02	0,41	29,80	2,98	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_12	26,30	0,10	0,08	4,77	6,68	0,07	0,22	53,91	2,19	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_13	n.b.	n.b.	1,59	0,21	n.b.	51,83	n.b.	n.b.	0,06	0,00	0,00	44,00
A3-23_14	n.b.	n.b.	1,34	0,12	n.b.	53,67	n.b.	n.b.	0,06	0,00	0,00	44,00

Tabelle A6: Fortsetzung

	Al2O3	Na2O	MnO	FeO	K2O	CaO	TiO2	SiO2	MgO	SO3	BaO	CO2
Probe	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
A3-23_15	n.b.	n.b.	2,69	0,78	n.b.	36,40	n.b.	n.b.	0,09	0,02	0,00	44,00
A3-23_16	n.b.	n.b.	0,47	4,50	n.b.	19,09	n.b.	n.b.	1,25	0,01	0,00	44,00
A3-23_17	n.b.	n.b.	1,54	0,10	n.b.	50,73	n.b.	n.b.	0,14	0,02	0,01	44,00
A3-23_18	n.b.	n.b.	0,14	0,59	n.b.	43,32	n.b.	n.b.	0,48	0,01	0,01	44,00
A3-23_19	n.b.	n.b.	0,83	0,04	n.b.	37,02	n.b.	n.b.	0,08	0,00	0,02	44,00
A3-23_2	22,82	0,08	0,21	17,15	4,62	0,07	0,05	40,64	6,15	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_20	n.b.	n.b.	2,25	0,44	n.b.	49,61	n.b.	n.b.	0,13	0,01	0,00	44,00
A3-23_21	n.b.	n.b.	3,28	0,51	n.b.	48,58	n.b.	n.b.	0,13	0,01	0,11	44,00
A3-23_3	20,30	0,02	0,22	40,22	0,09	0,00	0,01	24,09	2,11	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_4	19,24	0,04	0,18	38,86	0,18	0,00	0,00	23,35	2,19	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_5	18,04	0,04	0,12	33,46	0,89	0,00	0,02	42,66	1,90	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_6	24,68	0,48	0,03	4,08	7,74	0,09	0,08	49,89	1,90	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_7	22,88	0,11	0,04	2,74	6,25	0,10	0,06	51,99	1,48	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_8	21,66	0,81	0,02	2,42	5,83	0,10	0,11	50,32	1,56	n.b.	n.b.	n.b.
A3-23_9	20,78	0,02	0,32	37,01	0,02	0,00	0,05	25,27	4,19	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_1	25,96	0,07	0,04	4,67	9,25	0,25	0,19	61,37	2,13	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_10	19,96	0,03	0,23	40,01	0,09	0,00	0,02	23,78	2,03	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_11	20,77	0,02	0,33	37,72	0,00	0,01	0,00	24,01	3,98	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_12	20,86	0,00	0,08	41,46	0,00	0,00	0,02	23,46	1,47	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_13	21,02	0,01	0,29	36,61	0,01	0,00	0,00	24,42	4,28	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_14	21,13	0,04	0,10	41,65	0,00	0,00	0,01	24,36	1,25	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_15	26,71	0,10	0,03	5,64	6,96	0,17	0,11	51,91	2,09	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_16	20,71	0,06	0,42	38,77	0,40	0,00	0,00	24,91	1,99	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_17	20,75	0,03	0,42	36,72	0,01	0,00	0,04	24,13	4,35	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_18	20,80	0,01	0,08	41,29	0,03	0,00	0,03	23,07	1,35	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_19	20,58	0,00	0,18	39,03	0,01	0,02	0,02	23,74	3,02	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_2	19,52	0,10	0,14	40,84	0,03	0,00	0,02	28,60	1,60	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_20	20,87	0,07	0,33	37,02	0,00	0,00	0,02	24,12	4,41	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_21	21,45	0,03	0,35	37,36	0,00	0,00	0,03	24,03	4,24	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_22	20,23	0,02	0,30	37,18	0,00	0,00	0,07	23,82	4,94	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_23	20,28	0,04	0,17	42,07	0,00	0,00	0,06	23,27	1,60	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_24	24,79	0,08	0,06	5,19	8,06	0,13	0,02	50,73	1,91	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_25	21,16	0,04	0,18	40,00	0,04	0,00	0,03	24,10	3,62	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_26	20,28	0,05	0,39	36,60	0,00	0,00	0,00	23,62	4,22	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_27	21,54	0,03	0,00	41,89	0,01	0,00	0,01	23,18	0,74	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_28	24,58	0,17	0,07	3,86	7,34	0,38	0,11	53,96	2,68	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_29	20,60	0,04	0,15	40,36	0,03	0,00	0,00	23,36	1,79	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_3	20,07	0,05	0,18	38,39	0,04	0,00	0,00	29,13	3,48	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_30	19,69	0,05	0,20	41,49	0,19	0,00	0,00	23,44	1,81	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_31	21,15	0,00	0,43	37,00	0,05	0,00	0,02	23,65	4,04	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_32	26,71	0,28	0,05	3,86	7,18	0,27	0,02	54,46	2,40	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_33	16,78	0,04	0,18	32,37	0,66	0,05	0,02	21,20	1,23	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_34	20,71	0,06	0,33	37,84	0,02	0,02	0,02	23,92	3,78	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_35	20,18	0,00	0,12	41,09	0,00	0,00	0,05	23,23	1,38	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_36	21,51	0,03	0,16	35,95	1,39	0,03	0,00	30,52	1,49	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_37	20,75	0,01	0,46	37,32	0,00	0,00	0,04	24,15	4,53	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_38	20,76	0,03	0,35	37,81	0,03	0,03	0,03	24,29	4,48	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_39	20,87	0,04	0,18	34,93	1,48	0,00	0,04	33,29	2,19	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_4	23,82	0,37	0,06	3,10	9,17	0,87	0,06	62,84	2,60	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_40	20,77	0,02	0,37	38,26	0,00	0,00	0,03	22,96	3,54	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_41	25,05	0,06	0,04	5,43	7,32	0,10	0,01	51,55	2,26	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_42	20,39	0,00	0,09	41,59	0,06	0,00	0,02	23,69	1,41	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_43	20,59	0,00	0,24	37,47	0,08	0,00	0,02	24,69	4,43	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_44	n.b.	n.b.	1,49	0,00	n.b.	53,26	n.b.	n.b.	0,06	0,00	0,00	44,00
A3-32_45	n.b.	n.b.	1,16	0,01	n.b.	50,83	n.b.	n.b.	0,05	0,03	0,00	44,00
A3-32_46	n.b.	n.b.	0,89	0,00	n.b.	51,60	n.b.	n.b.	0,04	0,01	0,03	44,00
A3-32_47	n.b.	n.b.	2,28	0,44	n.b.	51,85	n.b.	n.b.	0,13	0,00	0,00	44,00
A3-32_48	n.b.	n.b.	1,55	0,00	n.b.	49,65	n.b.	n.b.	0,04	0,02	0,00	44,00
A3-32_49	n.b.	n.b.	3,15	0,00	n.b.	49,21	n.b.	n.b.	0,14	0,01	0,00	44,00
A3-32_5	24,70	0,11	0,06	5,25	9,25	0,14	0,10	61,25	2,17	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_50	n.b.	n.b.	1,22	0,04	n.b.	51,68	n.b.	n.b.	0,06	0,00	0,06	44,00
A3-32_51	n.b.	n.b.	0,60	0,00	n.b.	51,45	n.b.	n.b.	0,09	0,00	0,00	44,00
A3-32_52	n.b.	n.b.	0,04	0,05	n.b.	53,15	n.b.	n.b.	0,12	0,02	0,00	44,00
A3-32_53	n.b.	n.b.	3,48	0,00	n.b.	52,23	n.b.	n.b.	0,13	0,00	0,00	44,00
A3-32_54	n.b.	n.b.	1,78	0,00	n.b.	50,37	n.b.	n.b.	0,05	0,00	0,05	44,00

Tabelle A6: Fortsetzung

Probe	Al2O3 [%]	Na2O [%]	MnO [%]	FeO [%]	K2O [%]	CaO [%]	TiO2 [%]	SiO2 [%]	MgO [%]	SO3 [%]	BaO [%]	CO2 [%]
A3-32_55	n.b.	n.b.	2,13	0,00	n.b.	49,73	n.b.	n.b.	0,05	0,03	0,05	44,00
A3-32_56	n.b.	n.b.	2,79	0,00	n.b.	51,73	n.b.	n.b.	0,37	0,00	0,00	44,00
A3-32_57	n.b.	n.b.	1,36	0,01	n.b.	53,05	n.b.	n.b.	0,08	0,00	0,00	44,00
A3-32_58	n.b.	n.b.	1,76	0,03	n.b.	52,08	n.b.	n.b.	0,11	0,00	0,00	44,00
A3-32_59	n.b.	n.b.	0,02	0,00	n.b.	53,22	n.b.	n.b.	0,06	0,00	0,00	44,00
A3-32_6	19,95	0,09	0,10	41,58	0,10	0,06	0,05	28,24	1,28	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_60	n.b.	n.b.	1,57	0,02	n.b.	52,13	n.b.	n.b.	0,10	0,02	0,01	44,00
A3-32_61	n.b.	n.b.	3,22	0,00	n.b.	48,45	n.b.	n.b.	0,14	0,03	0,08	44,00
A3-32_62	n.b.	n.b.	1,96	0,00	n.b.	50,22	n.b.	n.b.	0,04	0,01	0,00	44,00
A3-32_63	n.b.	n.b.	1,08	0,00	n.b.	50,72	n.b.	n.b.	0,04	0,02	0,00	44,00
A3-32_64	n.b.	n.b.	1,59	0,00	n.b.	49,99	n.b.	n.b.	0,14	0,00	0,00	44,00
A3-32_65	n.b.	n.b.	1,79	0,00	n.b.	50,41	n.b.	n.b.	0,10	0,02	0,00	44,00
A3-32_7	19,87	0,16	0,31	37,86	0,21	0,04	0,00	29,39	3,86	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_8	24,47	0,06	0,01	4,13	7,98	0,03	0,00	53,43	1,55	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_9	20,33	0,03	0,26	39,81	0,46	0,00	0,04	25,47	1,82	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_1	22,69	0,03	0,02	4,03	6,95	2,20	0,08	41,11	1,22	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_10	20,54	0,01	0,39	36,46	0,03	0,32	0,00	24,26	4,43	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_11	20,37	0,00	0,18	39,07	0,04	0,31	0,02	23,52	2,17	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_12	20,02	0,02	0,15	39,98	0,45	0,70	0,01	24,00	1,61	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_13	20,22	0,01	0,16	38,55	0,05	0,53	0,01	23,23	2,30	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_14	20,19	0,01	0,09	38,96	0,14	0,87	0,02	23,00	2,03	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_15	21,01	0,18	0,28	37,23	0,12	1,02	0,02	23,91	3,36	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_16	20,13	0,01	0,12	40,92	0,11	0,57	0,00	23,01	1,30	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_17	24,35	0,06	0,07	4,03	7,29	0,59	0,09	40,92	1,81	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_18	23,36	0,05	0,07	6,37	7,11	3,91	0,06	44,43	1,59	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_19	20,56	0,06	0,06	40,48	0,09	0,65	0,03	23,64	1,56	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_20	23,26	0,02	0,02	5,57	5,96	2,85	0,07	45,03	1,36	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_21	20,94	0,02	0,35	37,07	0,09	0,29	0,01	24,04	3,78	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_22	20,26	0,02	0,21	38,24	0,03	0,31	0,02	23,43	3,45	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_23	21,29	0,12	0,30	32,05	0,97	0,76	0,01	25,52	4,24	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_24	21,65	0,02	0,22	21,19	2,39	0,83	0,03	34,41	3,36	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_25	20,66	0,02	0,06	43,29	0,02	0,12	0,04	23,38	1,07	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_26	21,55	0,03	0,27	37,98	0,07	0,26	0,05	24,07	3,77	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_27	30,28	0,22	0,00	2,06	7,78	0,15	0,22	53,03	1,49	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_28	20,03	0,05	0,28	38,12	0,30	0,55	0,04	24,63	1,99	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_29	20,53	0,11	0,30	33,50	0,16	0,69	0,01	23,46	4,98	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_30	23,48	0,05	0,04	4,49	6,38	2,46	0,00	48,47	1,57	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_31	20,69	0,04	0,23	39,37	0,27	0,46	0,00	24,56	1,63	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_32	21,05	0,03	0,33	37,78	0,06	0,61	0,00	23,89	4,26	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_33	20,49	0,01	0,08	41,38	0,07	0,65	0,01	22,99	1,17	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_34	20,80	0,02	0,39	37,10	0,10	0,77	0,00	23,48	3,96	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_35	19,86	0,01	0,13	40,53	0,10	0,53	0,01	23,61	1,28	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_36	19,93	0,04	0,30	36,19	0,09	0,51	0,01	22,79	4,31	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_37	20,22	0,05	0,31	36,19	0,17	1,25	0,05	24,06	4,39	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_38	20,44	0,06	0,19	38,05	0,07	0,28	0,02	22,98	3,23	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_39	19,53	0,53	0,33	34,96	0,04	0,47	0,00	23,03	5,44	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_40	20,82	0,02	0,22	40,42	0,06	0,48	0,01	23,83	1,39	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_41	20,89	0,07	0,27	36,49	0,11	0,69	0,00	23,88	4,24	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_42	20,75	0,03	0,27	36,46	0,13	0,81	0,02	24,00	4,36	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_43	21,90	0,04	0,07	3,30	4,31	2,03	0,08	59,01	1,94	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_44	20,85	0,01	0,12	41,43	0,09	0,44	0,02	23,65	1,17	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_45	21,02	0,02	0,34	36,49	0,11	1,00	0,00	23,96	4,17	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_46	19,87	0,01	0,30	40,94	0,15	0,54	0,01	24,04	1,80	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_47	20,16	0,01	0,21	38,67	0,12	0,55	0,05	24,42	2,65	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_48	20,41	0,20	0,38	36,60	0,07	0,44	0,00	24,07	4,04	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_49	21,08	0,03	0,35	36,32	0,13	0,91	0,00	24,07	3,94	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_50	n.b.	n.b.	0,01	84,45	n.b.	0,10	n.b.	n.b.	0,00	0,01	0,00	0,00
A3-32_CO2_51	n.b.	n.b.	0,18	34,87	n.b.	0,33	n.b.	n.b.	0,03	3,57	0,01	0,00
A3-32_CO2_52	n.b.	n.b.	0,18	37,77	n.b.	0,47	n.b.	n.b.	0,04	1,67	0,00	0,00
A3-32_CO2_53	22,35	0,08	0,29	35,84	0,23	1,06	0,03	25,84	3,68	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_54	n.b.	n.b.	0,01	75,75	n.b.	0,15	n.b.	n.b.	0,08	0,00	0,02	0,00
A3-32_CO2_55	n.b.	n.b.	0,22	35,01	n.b.	0,37	n.b.	n.b.	0,00	3,11	0,00	0,00
A3-32_CO2_56	n.b.	n.b.	0,27	26,35	n.b.	0,58	n.b.	n.b.	0,03	12,59	0,01	0,00
A3-32_CO2_57	n.b.	n.b.	0,39	22,39	n.b.	0,57	n.b.	n.b.	0,02	14,05	0,00	0,00
A3-32_CO2_58	21,39	0,01	0,36	36,28	0,06	0,49	0,00	24,33	3,73	n.b.	n.b.	n.b.

Tabelle A6: Fortsetzung

	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MnO	FeO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	SiO ₂	MgO	SO ₃	BaO	CO ₂
Probe	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
A3-32_CO2_7	24,22	0,04	0,07	15,82	5,77	1,67	0,06	40,37	1,75	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_8	21,04	0,02	0,07	39,08	0,54	0,60	0,00	25,90	1,95	n.b.	n.b.	n.b.
A3-32_CO2_9	21,21	0,03	0,26	32,88	1,51	1,03	0,04	29,05	4,04	n.b.	n.b.	n.b.

Anhang VI-Zusammengefasste Petrographie und RFA

Tabelle A7: Zusammengefasste Petrographiedaten, die zusätzlich zu den genutzten Proben und Daten von KOHLHEPP (2012) und WERNER (2014) verwendet wurden.

	Quarz	Feldspat	Lithoklast	Zement	IGV	_{PC} Porosität	_{BA} Porosität		Quarz	Feldspat	Lithoklast	Zement	IGV	_{PC} Porosität	_{BA} Porosität
Probe	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	Probe	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
A3-10	48,00	16,66	5,99	25,98	26,98	1,33	2,06	A3-22	45,67	17,33	1,33	19,67	26,00	7,00	n.b.
A3-11	61,66	9,66	2,66	19,65	25,65	6,00	2,64	A3-23	44,00	18,67	6,00	17,67	19,00	1,33	0,03
A3-12	52,32	9,99	3,66	28,98	32,31	3,33	2,21	A3-24	50,67	12,67	7,67	13,67	14,33	0,67	0,07
A3-13	52,33	13,67	3,00	13,33	21,33	8,33	5,08	A3-25	63,33	13,33	2,99	7,99	14,32	7,33	4,37
A3-14	49,00	21,67	7,67	12,00	16,33	4,33	1,05	A3-26	55,66	6,33	7,32	16,65	19,31	2,99	0,39
A3-15	55,66	5,66	9,33	11,32	19,98	4,33	1,81	A3-27a	57,67	13,33	3,67	11,67	11,67	0,00	n.b.
A3-17	46,00	17,33	13,33	18,00	20,67	2,67	1,12	A3-27b	55,33	10,67	7,33	6,67	6,67	0,00	n.b.
A3-3	46,33	18,99	2,66	25,99	31,98	5,66	4,95	A3-28a	43,33	6,66	17,98	15,99	19,32	5,33	0,18
A3-38	45,67	13,33	12,00	18,00	22,33	4,33	1,2	A3-28b	43,33	7,33	14,66	21,33	26,66	0,00	0,01
A3-39	41,67	18,00	4,00	35,67	35,67	0,00	n.b.	A3-32	36,00	4,66	18,65	23,31	26,30	0,33	0,03
A3-40	42,33	18,67	4,00	35,00	35,00	0,00	n.b.	A3-33	50,00	16,67	0,33	27,00	28,33	1,33	n.b.
A3-41	36,67	10,00	3,00	7,67	16,00	0,00	n.b.	A3-34	50,67	15,00	4,00	16,00	17,00	1,00	n.b.
A3-42	48,67	15,00	1,67	23,00	31,33	7,33	n.b.	A3-35	49,00	16,00	5,67	13,67	17,00	3,33	n.b.
A3-43	47,00	13,67	2,00	31,67	33,33	1,67	n.b.	A3-36	55,67	12,00	5,00	10,33	16,33	6,00	n.b.
A3-44	40,67	13,00	0,00	40,33	40,33	0,00	n.b.	A3-37	51,67	15,67	3,67	9,00	18,00	9,00	n.b.
A3-45	50,67	13,33	2,00	11,67	22,00	10,67	n.b.	A3-48	49,33	16,67	2,33	12,33	23,67	11,33	n.b.
A3-46	54,67	17,67	1,67	21,00	22,33	1,33	n.b.	A3-49	42,67	7,67	0,67	32,33	32,33	0,00	n.b.
A3-47	50,00	24,67	3,33	5,00	14,00	9,00	n.b.	A3-50	55,67	13,00	2,67	1,33	10,67	9,33	n.b.
A3-4a	43,66	16,99	0,00	11,33	23,99	8,66	7,06	A3-51	47,33	10,00	13,67	12,33	12,67	0,33	n.b.
A3-4b	37,33	19,99	0,00	18,33	25,66	8,99	11,13	B1-10	39,00	18,67	1,00	24,33	25,33	1,67	n.b.
A3-52	38,00	6,67	1,00	45,67	45,67	0,00	n.b.	B1-11	34,33	18,67	1,33	12,33	30,33	18,00	n.b.
A3-53	41,67	18,00	4,00	35,67	35,67	0,00	n.b.	B1-2	49,33	16,00	0,67	17,33	18,67	1,33	n.b.
A3-54	43,67	16,00	1,33	38,67	38,67	0,00	n.b.	B1-4	50,33	11,00	1,67	11,33	32,67	21,33	n.b.
A3-55	45,67	16,33	1,00	30,00	30,00	0,00	n.b.	B1-5	45,67	12,33	1,67	9,00	35,67	26,67	n.b.
A3-7	50,65	18,33	0,99	3,33	19,99	18,32	20,06	B1-6	44,67	13,00	1,33	14,00	34,00	20,00	n.b.
A3-8	48,99	15,99	4,00	7,32	26,98	19,66	16,15	B1-9	36,67	10,33	1,00	31,67	34,00	2,33	n.b.
A3-9	57,33	12,99	1,99	22,65	24,65	2,66	1,68								

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 01.12.2015



.....
Steven Henkel

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Steven Henkel
Geburtsdatum und -ort	16. Juni 1984 in Zossen
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

SCHULBILDUNG

1997 – 2004	Kopernikus-Gymnasium Blankenfelde
1991 – 1997	Grundschule I Blankenfelde

STUDIUM

08/2012 – 03/2016	Promotionsstudent Abschluss: <i>Dr. rer. nat.</i> Friedrich-Schiller-Universität Jena Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät Institut für Geowissenschaften Lehrstuhl für Allgemeine und Historische Geologie Betreuer: Prof. Dr. Reinhard Gaupp und Dr. Dieter Pudlo
10/2007 – 07/2012	Geologiestudium, Friedrich-Schiller-Universität Jena Abschluss: <i>Diplomgeologe</i> <i>Diplomarbeitsthema: Die Beurteilung des Status und der Herkunft von Nitratkonzentrationen eines Buntsandsteinaquifers in einem landwirtschaftlich genutzten Gebiet.</i>

BERUFLICHER WERDEGANG

Seit 08/2012	<i>Wissenschaftlicher Mitarbeiter</i> Friedrich-Schiller-Universität Jena Institut für Geowissenschaften Lehrstuhl für Allgemeine und Historische Geologie
08/2004 – 01/2007	Duale Berufsausbildung zum Medizinischen Fachangestellten Abschluss: <i>Arzthelfer</i> OSZ Johanna Just, Potsdam Dr. med. Maria Weber, FÄ für HNO-Heilkunde, Potsdam

AUSLANDSERFAHRUNG

02/2007 – 07/2007 *Landwirtschaftliche Hilfskraft und Au-pair*
Cork, Irland

PRAKTISCHE ERFAHRUNGEN

12/2015 IEAGHG Summer School, University of Western Australia,
Perth, Australien

01/2011 – 07/2012 *Studentische Hilfskraft der Sedimentologie*
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Geowissenschaften
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Reinhard Gaupp

03/2011 – 04/2011 *Praktikum*
AnalyTech Berlin Brandenburg GmbH, Mittenwalde

09/2010 – 12/2010 *Studentische Hilfskraft der Strukturgeologie*
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Geowissenschaften
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jonas Kley

08/2010 – 09/2010 *Praktikum*
AnalyTech Berlin Brandenburg GmbH, Mittenwalde

BESONDERE KENNTNISSE

Fremdsprachen Englisch: fließend in Wort und Schrift
Französisch: Grundkenntnisse (A2)
Schwedisch: Grundkenntnisse (A1)

EDV- und IT-Kenntnisse MS Office, ArcGIS, SPSS, Grapher, Surfer, GeODin,
AxioVision, Hydro Tec, Avizo, Matlab, GeoDict, Touchstone-
Geocosm

Führerschein Fahrerlaubnisklasse B

INTERESSEN UND HOBBYS

Triathlon, Ballsportarten (Fußball, Volleyball, Rugby), Halbmarathon, Mountainbike, Klettern

Shirley Herbold

Jena, den 23. März 2016