

Schlussbericht zu 03G0695A, COMICOR

Teilprojekt: Sedimentologie/Mineralogie (FSU Jena)

Gesteinsalteration an natürlichen Analoga: Sedimentologische, petrographische, mineralogische und hydro-/geochemische Untersuchungen der Fluid-Mineralreaktionsprozesse

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Im Rahmen des Teilprojektes „Sedimentologie/Mineralogie“ wurde ein Vergleich von gebleichten und ungebleichten Buntsandsteinproben vorgenommen, um mit petrographischen, mineralogischen und geochemischen Methoden mögliche diagenetische Alterationen zu erfassen, die mit CO₂-Fluid-Mineralreaktionen in Verbindung stehen können. Zudem sollten die Druck- und Temperaturbedingungen wichtiger Diageneseprozesse definiert, Elementtransferprozesse erkannt und möglichst quantifiziert, sowie die Paläo-Fluidchemie eingeschätzt werden. Es wurden folgende Teilaspekte bearbeitet:

- *Reservoirgesteinszusammensetzung*: Wie ist das Reservoirgestein kompositionell aufgebaut und welche Veränderungen können durch CO₂-Fluide bedingt sein?
- *Bleichung*: Welche Bleichungstypen gibt es? Wie lassen sie sich lithologisch und diagenetisch einordnen? Welche Prozesse kommen für die Fe-Mobilisierung in Frage?
- *Elementtransferprozesse*: Welche Elemente sind in gebleichten und ungebleichten Gesteinen an- bzw. abgereichert?
- *Analytik am Probenmaterial*: Das Material wurde mit den Methoden PL, KL, XRD, RFA, MS, SEM, ICP-MS/OES und DEGAS bearbeitet um chemische und mineralogische Veränderungen zu erfassen.
- *P/T-Bedingungen*: Mit Hilfe der Vitritreflexionsmessung wurde die thermische Belastung ermittelt.

- *Reaktionswegmodellierung*: Lassen sich die von den beobachteten petrographischen Phänomenen ableitbaren Reaktionen im CO₂-H₂O-System modellieren?
- *Fluidchemie*: Welche Fluidchemie-Änderungen zeigen die Fluide nach den Autoklaven-Experimenten der AG Dr. Nover / Bonn?

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben konnte erfolgreich durchgeführt werden, weil sich die zur Verfügung stehenden analytischen Verfahren der drei beteiligten Arbeitsgruppen, also Expertise und Infrastruktur, in idealer Weise ergänzten und weil Sandsteinproben unterschiedlicher Zusammensetzung in ausreichender Menge für die Untersuchungen zur Verfügung standen. Mit dem Zielgebiet war ein natürlicher CO₂-Analogfall definiert.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die im Antrag definierten Arbeiten wurden im Einklang mit dem Arbeitsprogramm durchgeführt. Der Austausch von Proben und Daten, sowie die gemeinsame Konzeption der experimentellen Vorgehensweise wurden bei Projekttreffen festgelegt und im Rahmen des gesteckten Zeitplans erfolgreich abgearbeitet. Die erzielten Ergebnisse wurden auf nationalen und internationalen Konferenzen mit positiver Resonanz vorgestellt. Als besonders erfreulich ist das Interesse von Shell an unseren Ergebnissen zu bewerten; es wurden ein Informationsaustausch und eine Zusammenarbeit verabredet.

Die AG Gaupp hat plangemäß detaillierte petrographische, sedimentologische, mineralogische, sowie geochemische Untersuchungen an Sand- und Tonsteinen als Analoga für CO₂-belastete Reservoir- und Deckgesteine durchgeführt.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die Hessische Senke wird im Nordwesten durch das Weserbergland, im Osten und Süden durch das Thüringer Becken und die Ausläufer der Rhön, sowie im Westen durch das Rheinische Schiefergebirge begrenzt (Hug, 2004). Das triassisch angelegte Grabensystem wurde durch Inversion in der Oberen Kreide angehoben (z.B. Voigt et al., 2004). Eine Beeinflussung der N-S-streichenden Störungssysteme durch tertiäre Magmenentgasung ist wahrscheinlich, da besonders im südlichen Teil des Unter-

suchungsgebietes CO₂-Anreicherungen bekannt sind (Kästner, 1994). Dieses CO₂ entstammt wahrscheinlich dem tertiären Magmatismus und ist größtenteils an N-S-streichenden Störungssystemen im Zechstein konzentriert (Brune et al., 2003, Seidel, 2003). Natürliche CO₂-Gasakkumulationen können als natürliche Analoga für CO₂-Fluid-Mineralreaktionen dienen, wie sie bei der untertägigen CO₂-Sequestrierung zu erwarten sind. Mögliche Mineralreaktionen, die durch CO₂-haltige Fluide initiiert werden können, sind bereits an anderen Analoga untersucht worden (u.a. Watson et al., 2003; Haszeldine et al., 2005; Gunter, 2005, May, 2005, Kampman et al. 2009). Diese Vorgänge sind aufgrund der Komplexität der Minerallösungs- und -fällungsprozesse sehr schwer bzw. nur fallspezifisch zu prognostizieren. Störungs- und Bruchsysteme können als hochpermeable Wegsamkeiten für den Fluidtransport und die damit einhergehenden Reaktionsprozesse fungieren (Baaske und Gaupp, 2000; Xu und Pruess, 2000). Experimentell fundierte Aussagen zum Fluidfluss entlang von Störungen wurden auch schon im Rahmen des NASCENT Projektes gemacht (NASCENT, 2006).

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Enge Zusammenarbeit ergab sich mit dem Projekt „CO₂Seals“ der RWTH Aachen. Die Zusammenarbeit erwies sich als besonders fruchtbar, da beide Projekte an natürlichem Material arbeiteten und daher ein ähnliches Repertoire an Analytik verwendeten. Darüber hinaus bestand mit dem Projekt „CLEAN“ ein intensiver Informationsaustausch, was sich durch die Nähe der Fragestellung und Untersuchungsmethodik als besonders ergiebig erwies. Spezielle Analytik konnte mit der Hilfe der Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) in Australien durchgeführt werden. Dorthin besteht durch Prof. Horst Zwingmann ein intensiver Kontakt. Weiterhin wurde guter Kontakt zur Hessischen Straßen und Verkehrsverwaltung (HSVV, Ulrich Vath) sowie zu verschiedenen Landesämtern (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie-HLUG, Thüringer Landesamt für Umwelt und Geologie-TLUG) unterhalten.

II. Eingehende Darstellung

1. Darstellung der Ergebnisse und Gegenüberstellung

Im Rahmen des Teilprojektes „Sedimentologie/Mineralogie“ wurden Buntsandstein-Rotsedimente und deren gebleichte Modifikationen aus dem nordöstlichen Bereich der Hessischen Senke (Abbildung 1) sowie der Thüringischen Vorderrhön mit sedimentologischen, petrographischen, mineralogischen und geochemischen Methoden im Hinblick auf CO₂-induzierte Fluid-Mineralreaktionen untersucht (Tabelle 1).

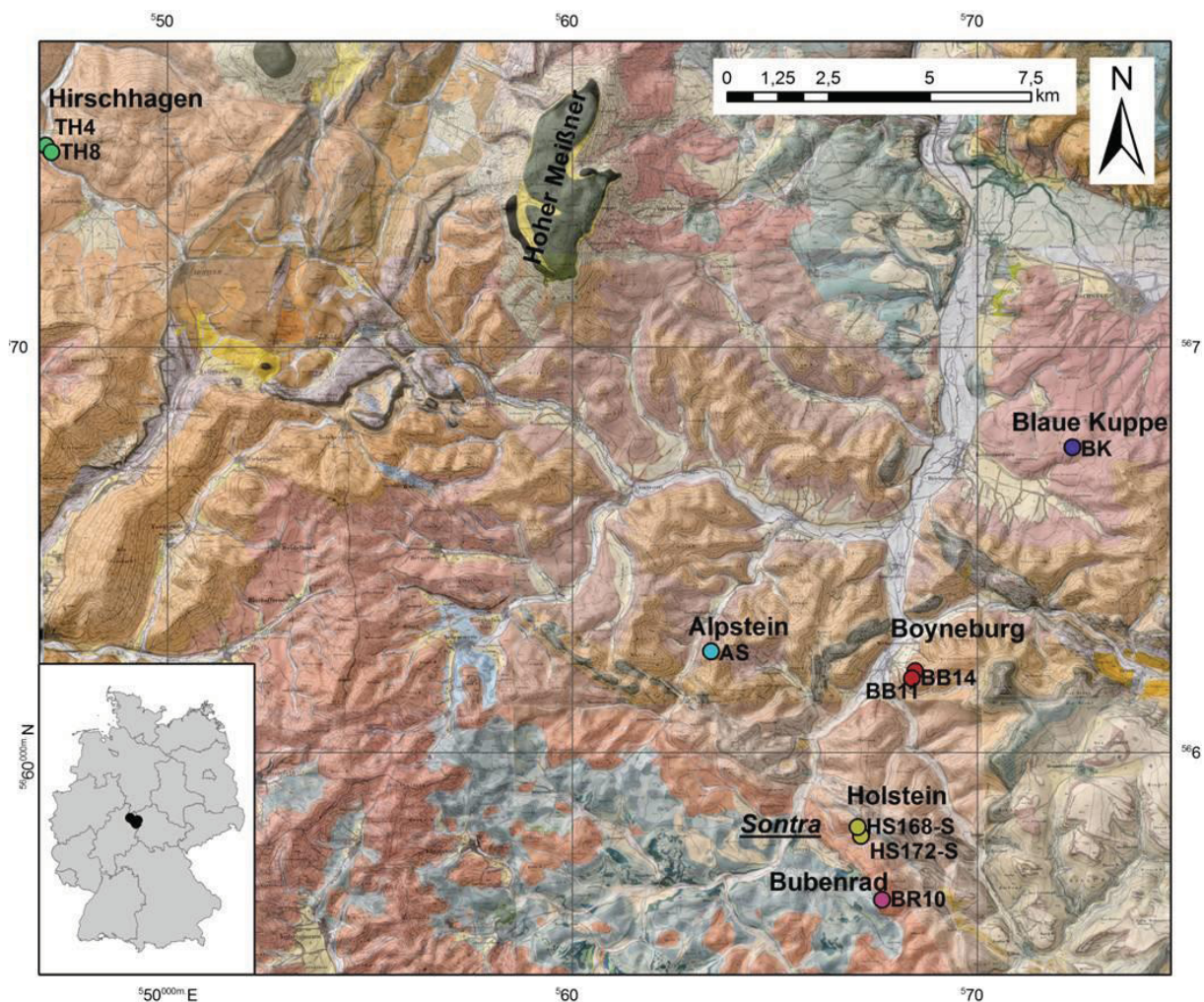


Abbildung 1: Übersicht über die beprobten Lokalitäten im Großraum Sontra.

Die im Antrag definierten Ziele wurden bis auf die eingehende Analyse der Tonablagerungen des Oberen Buntsandstein (Röt) erreicht. Tonsteine konnten nicht umfas-

send bearbeitet werden, da diese Lithologie in den Bohrungen nur unzureichend angetroffen wurde und durch den Bohrvorgang und den fehlenden Auflastdruck stark zerrüttet war. Weiterhin konnten Aussagen über die Ausbreitung von Migrationsfronten nur in Kernen und Aufschlüssen erreicht werden, da die für diese Untersuchung notwendigen Tunnelstrecken (größerräumige 3D-Zugänglichkeit von Bleichungsphänomenen) nicht im erforderlichen Zeitraum gebaut wurden.

Tabelle 1: Übersicht über die beprobten Lokalitäten, deren stratigraphische Einordnung (suC: Calvörde-Formation, suB: Bernburg-Formation, smV: Volpriehausen-Formation, smD: Detfurth-Formation, smH: Hardeggen-Formation, smS: Solling-Formation) und Lithologie.

Lokalität	Gebiet	Stratigraphie	Lithologie	Besonderheiten
BB14 (Bohrung)	Hessische Senke	smV-suB	Mittel- bis Feinsandstein, Arkose bis Subarkose	überwiegend ungebleicht
BB11 (Bohrung)	Hessische Senke	smV-suB	Mittel- bis Feinsandstein, Arkose bis Subarkose	gebleicht + ungebleicht
BR10 (Bohrung)	Hessische Senke	suC	überwiegend Feinsandstein, Arkose bis Subarkose	gebleicht + ungebleicht
HS172-S (Bohrung)	Hessische Senke	suB	überwiegend Feinsandstein, Arkosen	gebleicht + ungebleicht
HS168-S (Bohrung)	Hessische Senke	smV-suB	überwiegend Feinsandstein, Subarkose	gebleicht + ungebleicht
TH8 (Bohrung)	Hessische Senke	smH-smD	Mittelsandstein, Subarkosen	gebleicht + ungebleicht
TH4 (Bohrung)	Hessische Senke	smS-smH	Mittelsandstein, Subarkosen	überwiegend gebleicht
Alpstein (Aufschluss)	Hessische Senke	suB	Mittelsandstein, kontaktmetamorph	gebleicht; Kontakt mit Basalt
Blaue Kuppe (Aufschluss)	Hessische Senke	suB	Mittelsandstein, kontaktmetamorph	gebleicht; Kontakt mit Basalt
Metzels (Bohrung)	Thr. Vorderrhön	suC-smV	Mittelsandstein, Subarkosen	gebleicht + ungebleicht

1.2. Methodik

Polarisationsmikroskopie (PL): Die Dünnschliffe (Dicke: 30 µm) wurden mit Alizarin Red-S eingefärbt um den Kalzit-Gehalt bestimmen zu können. Anschließend wurden sie je nach Ziel der Untersuchungen poliert oder abgedeckt. Der Porenraum wurde mit blauem Epoxydharz imprägniert. Die Untersuchungen wurden mit einem Zeiss Axioplan 2 mit Standardobjektiven und der Zeiss Axiovision 4 Software durchgeführt.

Kathodolumineszenzmikroskopie (KL): Für diese Methode wurden die polierten Dünnschliffe mit Kohlenstoff bedampft und mit einem HC-LM 1 Lumic Spezial Mikroskop (Heißkathode) an der TU Freiberg untersucht. Betriebseinstellungen waren 0.2 mA und 14 kV unter Vakuumbedingungen von $< 10^{-6}$ bar. Zusätzlich wurden Untersuchungen mit einem Technosyn 8200MK11 Kaltkathodenlumineszenz Tisch an einem Olympus BH-2-Mikroskop an der Universität Bremen durchgeführt. Betriebsbedingungen waren 250 µA und 15kV.

Rasterelektronenmikroskopie (REM): Hochauflösende (> 2 nm Auflösung) Rasterelektronenmikroskopie wurde an der Zentraleinrichtung für Elektronenmikroskopie der TU Berlin an Gesteinsbruchstücken und Pulverpräparaten durchgeführt. Hierfür wurde ein Hitachi S4000 verwendet, ausgestattet mit einer Feldemissionskathode und EDX Spektrometern zur qualitativen Mineralbestimmung. Die Gesteinsbruchstücke wurden mit Kohlenstoff bedampft, die Pulverpräparate mit Isopropanol versetzt und auf leitenden Probenträgern aufgebracht, eine Kohlenstoffbedampfung war daher nicht notwendig.

Mikrosondenanalytik (EPMA): Qualitative Analytik (EDX) wurde an polierten und kohlenstoffbedampften Dünnschliffen an der FSU Jena mit einer Camaca SX50, ausgestattet mit einer Wolframkathode, bei einer Betriebsspannung von 20 kV und 20 nA durchgeführt. Die EDX Punktmessungen wurden mittels der Software IDFix sowie DISS5 und DIPS ausgewertet. Für die quantitative Analytik (WDX) stand an der Zentraleinrichtung für Elektronenmikroskopie der TU Berlin eine Cameca Cambax Microbeam mit Wolframkathode und einer Betriebsspannung von 15 kV und 70 nA zur Verfügung. Die vier Spektrometer waren mit TAP, PET und LIF Analysatorkristallen ausgestattet.

Röntgendiffraktometrie (XRD): Gesamtgesteinsproben wurden qualitativ an der FSU Jena mit einem Seifert FPM XRD 7 analysiert. Das Gerät arbeitet mit Cu-K α Strahlung bei 40 kV und 30 mA. Das Messprogramm arbeitete von 4°-70° 2 Θ mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Zählzeit von 2 s. Zusätzlich wurde der Tongehalt (< 2 μ m Fraktion) des Probenmaterials analysiert. Das Messprogramm arbeitete von 3°-40° 2 Θ mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Zählzeit von 3 s. Die Betriebsbedingungen waren gleich. Die Tonproben wurden zuerst in luftgetrocknetem Stadium gemessen, anschließend in glykolisiertem Zustand und letztlich nach einer einstündigen Trocknung bei 550 °C. Die Auswertung erfolgte mit der Software MacDiff 4.6.2. Außerdem wurden Proben quantitativ am Steinmann Institut der RWFU Bonn mit einem Siemens D5000 mit Hilfe der EVA und TOPAS Software gemessen. Die Betriebsbedingungen waren ähnlich. Aufgrund der guten Beziehungen zum Institut für Ton und Grenzflächenmineralogie der RWTH Aachen wurden auch hier zu Vergleichszwecken einige Proben bearbeitet. Die RWTH Aachen arbeitet mit einem Bruker D8 Diffraktometer mit Cu-K α Strahlung bei 40 kV und 40 mA bei einer Schrittweite von 0,02° und einer Zählzeit von 3 s bei einem Winkel von 2°-92° 2 Θ . Die für die Rietveld-Analyse benutzte Software war BGMN. In allen Fällen diente Korund als interner Standard.

Röntgenfluoreszenz-Analysen (RFA): An der FSU Jena wurden Haupt- und Spurenelemente von Gesamtgesteinsproben mit einem Phillips PW 2400 untersucht. Die Kalibration erfolgte über 51 interne Standards für quarzreiche Gesteine, dies führt zu einem relativen Fehler von +/- 1% für Haupt- und +/- 5% für Spurenelemente.

Isotopenanalytik: Die Analyse der stabilen C- und O-Isotope erfolgte an der Universität Bremen mit einem Finigan MAT 251 Massenspektrometer. Für dieses Verfahren wurden karbonathaltige Poren und Kluffüllungen ausgewählt. Die Analyse der K und Ar Isotope an stark illithaltigem Probenmaterial erfolgte am CSIRO in Australien an der Earth Science and Engineering Division. Es wurden verschiedene Korngrößenfraktionen (<0.1 μ m, <0.4 μ m, <2 μ m, 2-6 μ m und 6-10 μ m) analysiert.

Mazeralanalytik: Die Mazeralbestimmung erfolgte an der RWTH Aachen am Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle. Für die Reflexionsbestimmung wurde ein Zeiss Axioplan Auflichtmikroskop (Wellenlänge 546 nm) benutzt. Die Proben wurden gegen einen Gadolinium-Gallium-Granat Standard

(Reflexion 1,7%) und gegen zwei Yttrium-Aluminium-Granat Standards (Reflexion 0,8% und 0,9%) gemessen. Zur Auswertung diente die Diskus Fossil Software (Techn. Büro Hilgers).

Gesamtkohlenstoffanalytik (TOC): Zwecks Probenauswahl für die Mazeralbestimmung wurde der TOC Gehalt (Total Organic Carbon Gehalt) von verschiedenen Proben gemessen. Dies geschah mit einem LECO RC-412 Multiphase Carbon Determinator. Zur Kalibration dienten zwei Standards mit einmal 1,01 +/- 0,01% C (LECO Synthetic Carbon) und 12.00% C (LECO Calcium Carbonat).

Eisenoxidbestimmung: Freies und adsorbierbares Fe wurde an der RWTH Aachen am Institut für Ton und Grenzflächenmineralogie nach der Methode von Mehra und Jackson (1960) bestimmt. Die so erhaltene Natriumdithionitlösung wurde in einem UV/VIS Spektrometer (Perkin-Elmer Lambda 11) bei einer Wellenlänge von 436 nm gemessen. Die Kalibration erfolgte durch Standards mit 0 mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l, 10 mg/l Fe-Konzentration.

Thermo-Gas-Analytik: Die massenspektrometrischen DEGAS-Analysen (*Directly coupled Evolved Gas Analyzing System*) wurden an der FSU Jena an einem Netzsch TG-MS durchgeführt. Das Probenmaterial wurde im Vakuum von 10^{-4} - 10^{-3} Pa mit einer linearen Heizrate von 10 °C/min bis 1250 °C gemessen. Die eluierten Fragmentationen wurden im multiplen Ionendetektionsmodus mit einem Balzer QMG-421 Quadrupolmassenspektrometer gemessen. Für eine detaillierte Beschreibung siehe Hilse et al. (subm.) und Heide et al. (2000).

ICP-Analytik: Die Gesamtchemie von Probenpulvern sowie die Chemie der Fluide aus den Autoklavenexperimenten wurden an der FSU Jena auf Haupt- und Nebengruppenelemente mittels ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*, Thermo Fisher Scientific X-Series II) und ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*, Spectro Spectroflame) untersucht. Eine detaillierte Beschreibung der Methodik ist z.B. Merten (1998) zu entnehmen.

Modellierung der Versenkungsgeschichte: Das Versenkungsmodell wurde mit der Schlumberger Petromod11 1D Express Software (Schlumberger/IES) erstellt. Zur Kalibrierung dienten die in der Mazeralbestimmung gemessenen BRr-Werte (Bitumen Random Reflectance), die nach der Methode von Schönherr et al. (2007) in

VRr-Werte (Vitrinite Random Reflectance) umgerechnet wurden. Aus diesen werten wurde nach Barker und Pawlewicz (1994) die maximale Versenkungstemperatur berechnet.

Geochemische Modellierungen: Für die geochemische Modellierung wurde das Programm PHREEQCi (Freeware) mit der internen LLNL-Datenbank genutzt.

1.3. Geologischer Rahmen

Untersuchungsgebiet:

Das Untersuchungsgebiet umfasst die Teile der Hessischen Senke und der Vorderrhön. Die untersuchten Proben entstammen mehreren Flachbohrungen die im Großraum Sontra im Zuge des Autobahnbaus abgeteuft wurden, sowie Aufschlussproben aus Hessen und Thüringen. Das Probenmaterial entstammt dem Unteren und Mittleren Buntsandstein. Das Hauptuntersuchungsgebiet innerhalb des Sontra Grabens wird im Nordosten durch die Thüringer Mulde, im Südosten durch den Thüringer Wald, im Süden durch das Richelsdorfer Gebirge und den Unterwerra Trog, im Westen durch die Altmorschen-Hessisch-Lichtenauer Grabenzone, den Unterwerra Sattel und den Leinetal Graben begrenzt. Während der Trias war das Arbeitsgebiet Teil einer randlichen Synklinalstruktur am südlichen Rand des Südlichen Permbeckens. Mit der Hebung der Eichsfeld-Altmark Schwelle (Röhling, 1991) im Mittleren Buntsandstein wurde der Akkumulationsraum in die Thüringer Senke im Osten und die eigentliche Hessische Senke im Westen geteilt (Hug, 2004). Zur Zeit des Jura sank das Untersuchungsgebiet weiter ab. Während der Kreidezeit änderte sich das tektonische Regime von Extension nach Kompression. Dieses Kompressionsereignis führte zur Inversion der älteren Grabenstrukturen und zur Ausprägung der Nordwest-Südost streichenden inversen Halbgrabenstruktur des heutigen Sontra Grabens (Walter, 1995). Der Terminus „Graben“ bezeichnet also in Wirklichkeit einen Sattel. Die genaue tektonische Entwicklung dieser Struktur ist sehr komplex und wird von multiplen Deformationsphasen bestimmt. Ein Minimum von fünf Deformationsphasen konnte aus Stressfeld Analysen verschiedener Klufmuster in Kernen und Aufschlüssen belegt werden. Die Dissertation von Dipl. Geol. Norbert Kasch (Arbeitsgruppe 2-Strukturgeologie, COMICOR) enthält detaillierte Ausführungen zu diesem Thema. Während des Miozäns war sie Hessische Senke der Schauplatz intensiver vulkani-

scher Aktivität, hier sind besonders der Vogelsberg und die Rhön zu nennen. Generell sind im Arbeitsgebiet permische bis quartäre Gesteinsformationen aufgeschlossen. Jurassische und kretazische Serien wurden vermutlich abgelagert, wurden jedoch durch die Spätkretazische Inversion und die damit verbundene Erosion der mesozoischen Schichten wieder abgetragen.

CO₂ Akkumulationen sind aus dem Gebiet der Hessischen Senke (Dietzel et al., 1997; Dietzel und Kirchhoff, 2002) und aus der Vorderrhön (Kästner, 1994; Brune et al., 2003) bekannt. Aus den Arbeiten von Dietzel für das hessische Gebiet geht hervor, dass CO₂ (als dissoziiertes Bikarbonat) von natürlichen Quellaustritten drei potenziellen Entstehungsorten zugeordnet werden kann: (I) biogenes CO₂ aus Bodengas, (II) vulkanogenes CO₂, (III) Karbonat Ionen von Kalksteinen (Kalzit und Dolomit). Dies wurde durch die Arbeiten der Arbeitsgruppe Kley (Strukturgeologie, COMICOR) bestätigt. Brune et al. Nehmen an, dass zumindest für die Thüringische Vorderrhön der CO₂ Aufstieg an tieferreichende Störungssysteme gekoppelt ist, die ein tieferliegendes Reservoir anzapfen.

Stratigraphie:

Der Buntsandstein wurde von der Deutschen Subkommission für Permo-Triassische Stratigraphie in die folgenden lithostratigraphischen Einheiten unterteilt (Menning, 2000): (I) den Unteren Buntsandstein mit der Calvörde- und der Bernburg-Formation, (II) den Mittleren Buntsandstein mit der Volpriehausen-, der Detfurth-, der Hardegsen- und der Solling-Formation, (III) den Oberen Buntsandstein mit der Röt Formation (Abbildung 2).

Die bearbeiteten Proben entstammen dem Unteren und Mittleren Buntsandstein und sind den Formationen Calvörde, Bernburg, Volpriehausen, Detfurth, Hardegsen und Solling zuzuordnen.

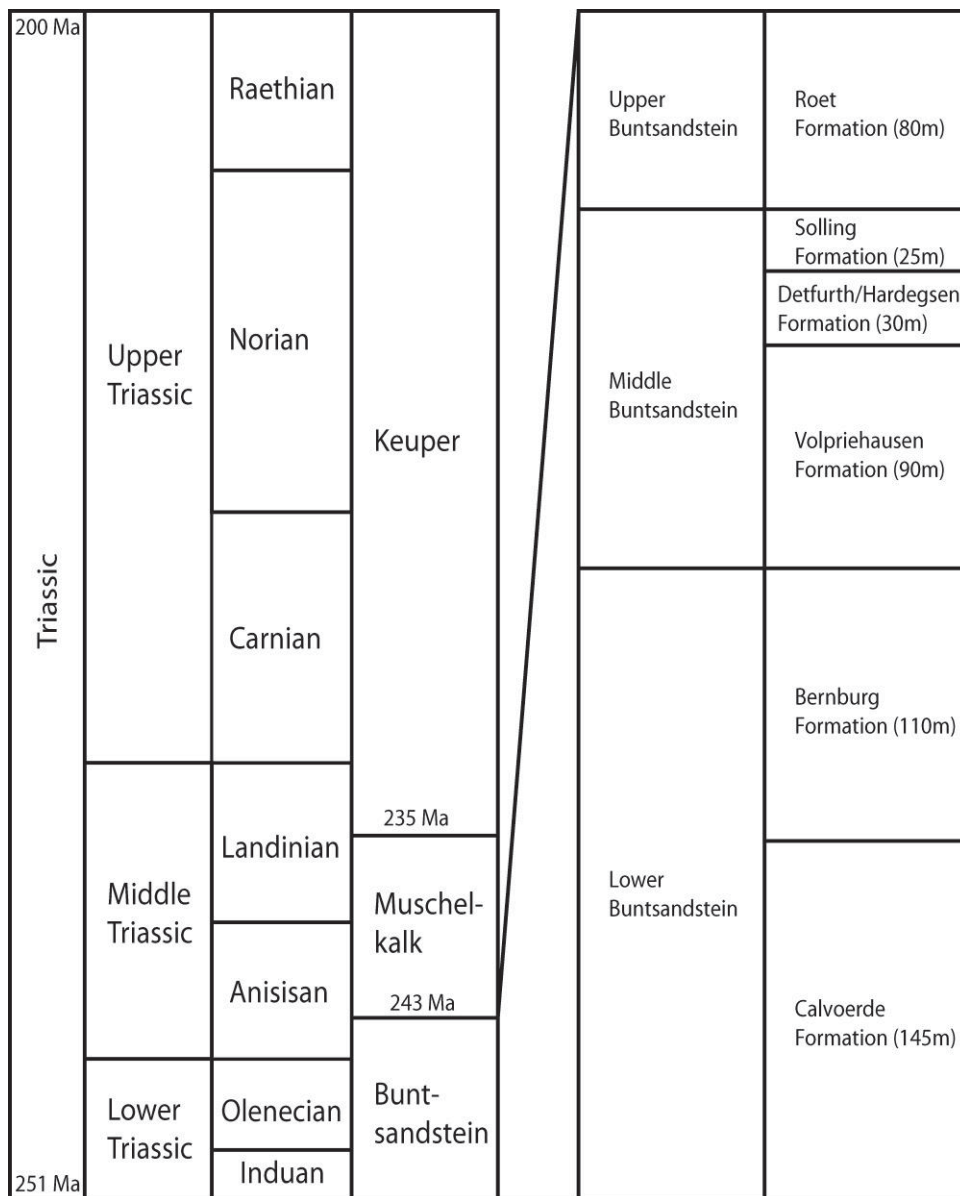


Abbildung 2: Stratigraphische Einteilung der Subkommission für Permo-Triassische Stratigraphie. Die Mächtigkeiten der Formationen sind generalisierte Werte, entnommen aus den Erläuterungen zur geologischen Karte Blatt Sontra von Motzka-Nöring (1987).

1.4. Ergebnisse

1.4.1 Aufschlussaufnahme und Fazies

Im ursprünglichen Arbeitsprogramm waren keine sedimentfaziellen und sedimentgeometrischen Untersuchungen vorgesehen. Es wurde jedoch im Zuge der Geländearbeiten während der Beprobung schnell offensichtlich, dass zum Verständnis der Bleichung und der Frage nach Fluidwegsamkeiten eine genauere Erfassung der Sedi-

mentarchitektur an ausgewählten größeren Aufschlüssen nötig wird. Nur so ist eine diffusionskontrollierte Entfärbung von advektiv kontrollierter Entfärbung zu unterscheiden und nur so sind die Beziehungen zwischen den diversen geometrischen Formen der Bleichungszonen verständlich zu machen.

Der Schwerpunkt der Geländeaufnahmen lag auf den sedimentären Strukturen (z.B. Lamination, Schrägschichtungstypen etc.) und Grenzflächen von Laminensets, deren räumlicher Orientierung und Bezug zur Bleichung.

Insgesamt lässt sich der Untere und Mittlere Buntsandstein in Hessen in drei Ablagerungsräume unterteilen. Die Sand- und Tonwechselfolgen des Unteren Buntsandstein wurden in flachen fluviatilen Schwemmebenen mit äolischer Sandumlagerung sowie in Playa-Seen abgelagert (Paul, 1999; Olsen 1988; Hug, 2004). Die Einheiten der Volpriehausen- bis Hardegsen-Formationen werden von Ablagerungen flacher und wenig kanalisierter, verzopfter Flussrinnen mit teilweise äolischem und lakustrinem Eintrag dominiert (Wycisk, 1984). Die oberste Einheit des Mittleren Buntsandsteins, die Solling-Formation, wird zum Top hin zunehmend von Sedimenten eines mäandrierenden Flusssystemes aufgebaut (z.B. Backhaus & Bindig, 1990). Die Änderungen des Ablagerungsmilieus lassen sich durch die paläogeographische Situation des N-S-verlaufenden und in Subsidenz begriffenen Hessischen Troges erklären.

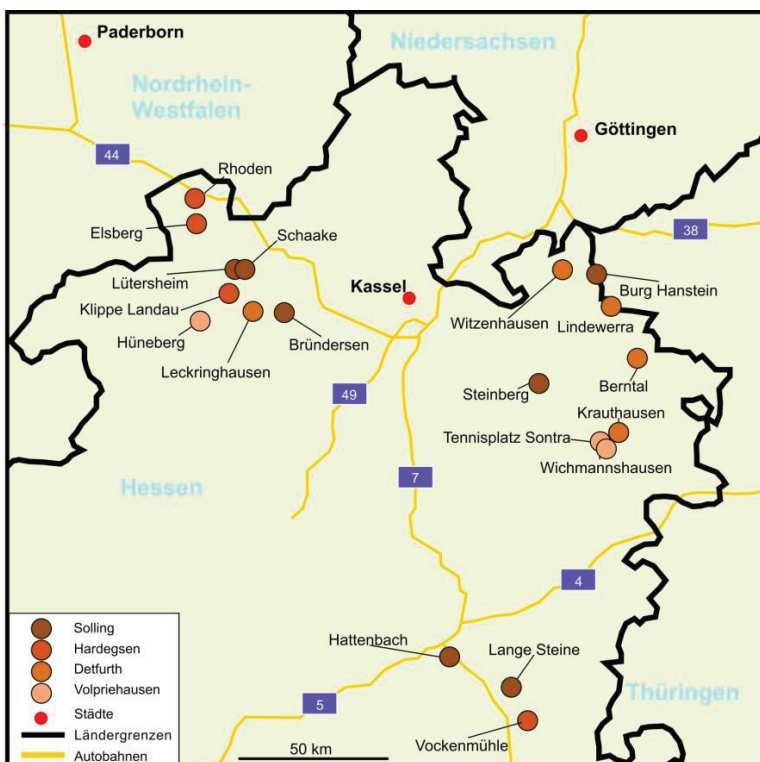


Abbildung 3: Übersicht der bearbeiteten Aufschlüsse im Untersuchungsgebiet.

Es wurden 19 Aufschlüsse des Mittleren Buntsandsteins in Nordhessen bearbeitet, davon acht in der Solling-Formation, je vier in der Hardegsen- und der Detfurth-Formation und drei in der Volpriehausen-Formation (Abbildung 3). Das Ungleichgewicht in der Formationsverteilung lässt sich dadurch erklären, dass der Bausandstein der Solling-Formation aufgrund der guten gesteinsmechanischen Eigenschaften seit Jahrhunderten abgebaut wird und so in zahlreichen aktiven und stillgelegten Steinbrüchen aufgeschlossen ist. Aufschlüsse im Unteren Buntsandstein waren häufig soweit verwittert oder zerklüftet, dass sich eine sedimentologische Aufnahme nicht durchführen ließ.

Buntsandstein-Fließrichtungen im regionalen Maßstab Nordhessens:

Die Fließrichtungen wurden aus Literaturdaten und den aufgenommen Aufschlüssen zusammengetragen. Insgesamt lässt sich eine Hauptfließrichtung nach Norden, wie in zahlreichen Publikationen beschrieben (z.B. Herrmann, 1959; Wycisk, 1984; Backhaus & Bindig, 1990; Tietze, 1997; versch. Erläuterungen zur Geologischen Karte 1:25000), bestätigen (Abbildung 4). Diese lassen sich auf die N-S-Achse des Subidenzraumes zurückführen. Allerdings variieren die Strömungsrichtungen lokal zum Teil sehr stark. So lassen sich zum Beispiel die Fließrichtungen innerhalb der Solling-Formation in Nordhessen in drei Regionen unterteilen woraus sich der Verlauf des Flußachsensystems (trunk systems) rekonstruiert lässt. Dabei ist eine großer Doppelbogen sichtbar, der von Südwesten nach Nordosten verläuft und ab ca. Bad Hersfeld einen Bogen nach Nordwesten ausbildet um hinter Marburg wieder in Richtung Nordosten abzubiegen (Abbildung 4, links).

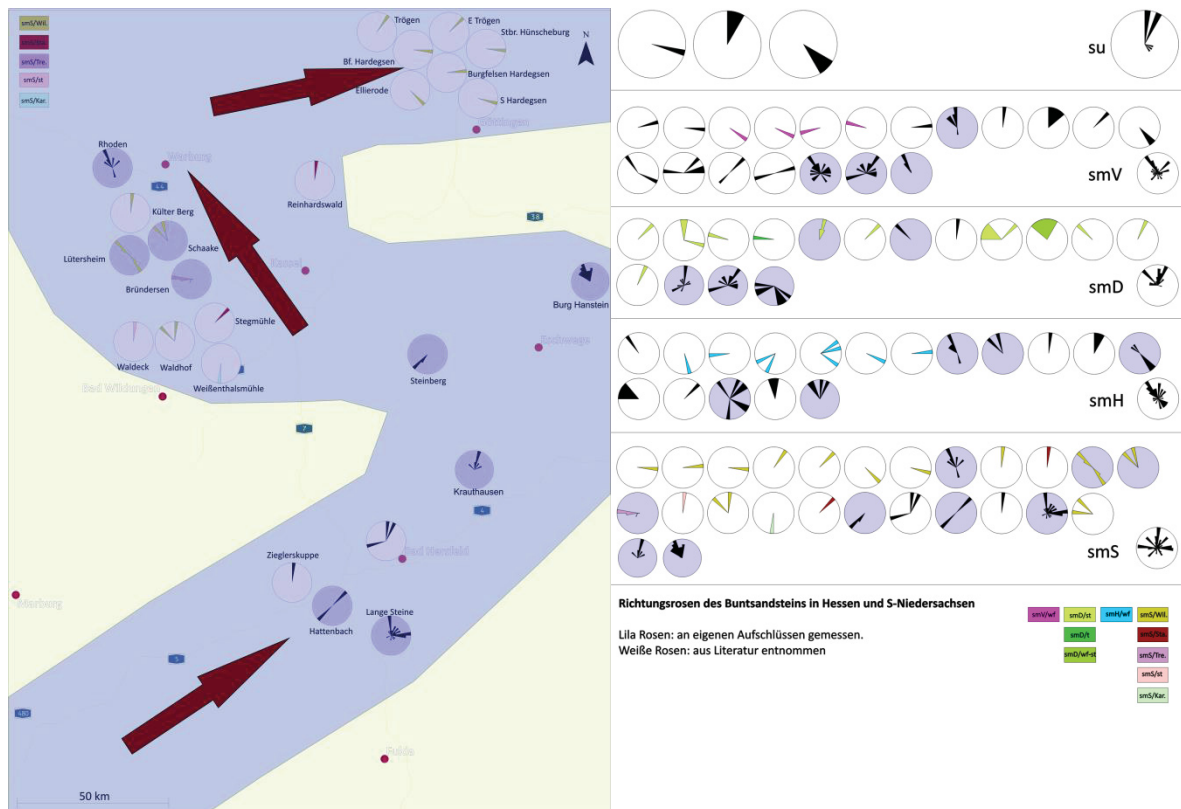


Abbildung 4: Vorherrschende Orientierungen der Fließrichtungen des Buntsandsteins nach Formationen. Links: Rekonstruktion der Flußhauptachse im Solling. Rechts: Übersicht aller Strömungsdaten pro Formation und zusammenfassender Richtungsrosen für jede Formation

Sedimentologische Aufschlussaufnahme:

Eine detaillierte Untersuchung der Aufschlussarchitektur ist im Rahmen begleitender Studien vorgenommen worden, wird hier aber nicht referiert. Der Zusammenhang zwischen dem Ablagerungsmillieu, der Konnektivität, der Fazies und den sedimentologischen und den hydraulischen resultierenden Fließeinheiten wird so graphisch fassbar und die Position von Bleichungen bezüglich Grenzflächen-Orientierungen messbar. Dies wird exemplarisch an einem Aufschluss gezeigt (Abbildung 5). Der Aufschluss "Lange Steine" befindet sich im nördlichen Teil der hessischen Rhön ca. 6 km nördlich von Burghaun. Aufgeschlossen sind fluviatile Sedimente der Solling-Formation.

Der Aufschluss besteht aus drei Teilaufschlüssen (zwei in N-S- und einer in W-E-Richtung verlaufend). Alle Aufschlusssteile bestehen aus Mittel- bis Grobsand, sind gelblich-braun bzw. rot bis weiß gefärbt und lassen sich in jeweils drei Einheiten ein-

teilen, die durch dünne Tonlagen getrennt und gut innerhalb des Aufschlusses verfolgbar sind. Die dominierenden Lithofaziestypen nach Miall, 1996 sind st, sh bis sl. Die Basis zeigt einen großen flachen Trogkörper, der durch sehr flaches Einfallen gekennzeichnet ist. Darüber folgt eine größere Troggruppe in der die Schüttungsblätter steil einfallen. Den Top bilden viele kleinere Troglaminensets, die miteinander verzahnt sind. Die Richtungsrose (Abbildung 5, rechts) zeigt zwei Hauptschüttungsrichtungen nach Norden und nach Osten.

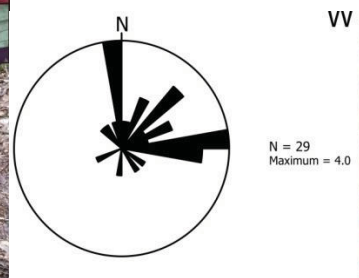


Abbildung 5: Nördliche Aufschlusswand des Aufschlusses "Lange Steine". Oben: Foto des Aufschlusses mit eingezeichneten Grenzflächen unterschiedlicher Ordnung. Unten: Foto mit einzeln unterschiedlich farbig eingezeichneten Trögen.

Aus diesen Angaben wurde ein kleinräumiges 3D-Blockbild erstellt (Abbildung 6). Mithilfe solcher Blockbilder werden generische 3D-Blocks mit dem Modellierprogrammpaket PETREL erarbeitet. Über eine petrophysikalische Parametrisierung kann schließlich eine hydraulische Modellierung vorgenommen werden und die Geometrie der Bleichungen auch aufgrund von Fluid-Fokussing und preferential flow

erklärt werden (Definition bevorzugter Wegsamkeiten). Dies ist eine Brücke zu parallel laufenden Studien zur Diagenese in Oberflächenanalogen von Rotsandsteinen.

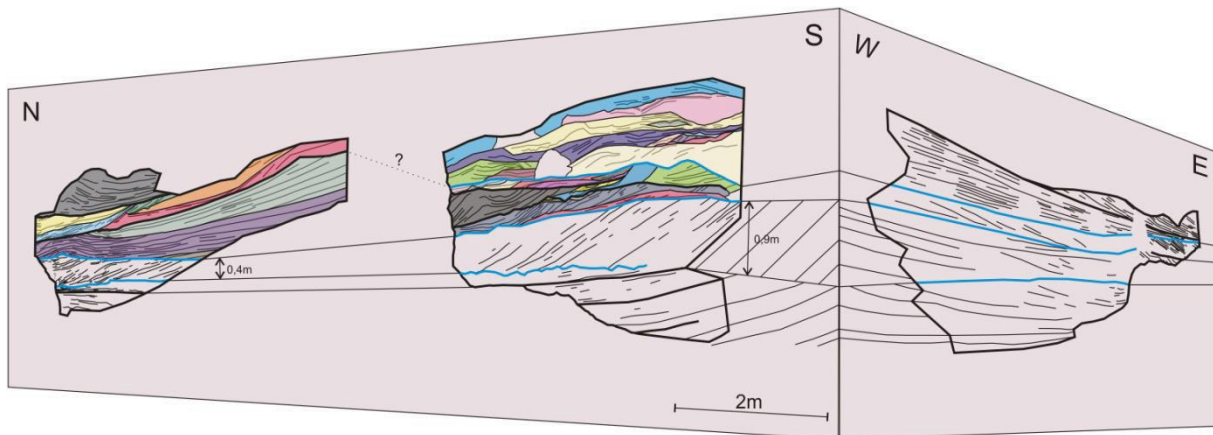


Abbildung 6: 3D-Blockbild des Aufschlusses "Lange Steine"

Bleichungsphänomene, ihre Geometrie und Beziehung zu Fließeinheiten:

Bleichungsphänomene werden geometrisch untersucht, da sie im Aufschlussmaßstab eindeutige Hinweise auf kleinräumige Änderungen von Fluidwegsamkeiten aufzeigen. Durch die vorliegenden Daten konnten räumliche Trends und bevorzugte Positionen der Bleichungsphänomene in den verschiedenen Formationen erkannt werden.

Von den 19 Aufschlüssen finden sich in 16 Bleichungserscheinungen.

Es lassen sich vier Bleichungstypen unterscheiden (Abbildung 7). Die schichtgebundene (I) dominiert (50-60 %) und kommt vor allem in schlecht zementierten und laminierten, porösen Rinnenablagerungen vor. Im äolischen und lakustrinen Milieu ist dieser Bleichungstyp ebenfalls häufig. Mit sinkendem Tonanteil nimmt seine Häufigkeit zu. Die diffuse (II) Bleichung (40-50 %) dominiert in Ablagerungen verzopfter Flüsse und bildet häufig isolierte dünne, helle Säume um Tonklasten und -lagen, was für Fe-Reduktion spricht, ausgelöst durch mineralische Transformationen in den Tonsteinklasten. Ein weiterer Typ (III) ist an Ton-Sand Wechsellagen (~10 %) gebunden, mit Bleichung nur in den Sandlagen und findet sich vor allem in Überflutungs- und Seesedimenten.

Sehr selten kommen dünne Bleichungssäume auch an Kluftwänden (IV) vor, die durch tektonisch erzeugte Fluidwegsamkeiten im Gestein hervorgerufen werden und mit den oben genannten Bleichungsformen nichts gemeinsam haben. Insgesamt fin-

den sich in massigen Gesteinen nur sehr selten Bleichungserscheinungen, die oftmals auch nicht Korngrößenabhängig sind.


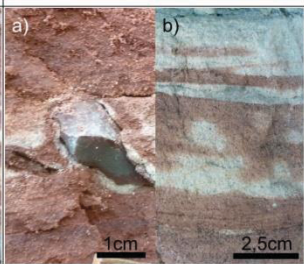
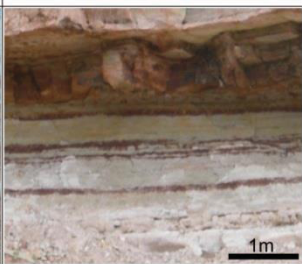
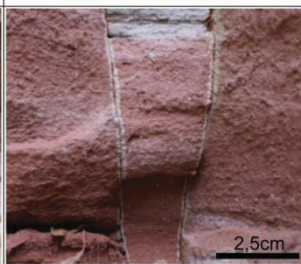
Type I: layerbound bleaching	Type II: diffuse bleaching	Type III: bleaching in mud-sand layers	Type IV: bleaching along fissures
			
<ul style="list-style-type: none"> • mainly in channel deposits • 50-60% of bleaching phenomena • dominant in shallow water depths • Volpriehausen and Detfurth formations 	<ul style="list-style-type: none"> • a) in fluvial, eolian and lacustrine settings around mudclasts or thin mudlayers • b) spacious distribution in all settings • 40-50% of all bleaching dominant in the Hardeggen formation 	<ul style="list-style-type: none"> • floodplain deposits • 10% of bleaching phenomena • Lower Buntsandstein • rare in Volpriehausen, Detfurth and Hardeggen formations 	<ul style="list-style-type: none"> • independent on depositional setting • very rare

Abbildung 7: Verschiedene Bleichungstypen und deren Charakteristika

1.4.2 Sedimentologie und Mineralogie

Stratigraphische Zuordnung:

Die untersuchten Sand- und Tonsteine entstammen dem Unteren und Mittleren Buntsandstein. Die stratigraphische Einteilung wurde anhand der Kern- und Logbeschreibungen vorgenommen, welche vom HSVV Eschwege zur Verfügung gestellt wurden. Die Proben der Bohrung BR10 sind aus der Calvörde-Formation, bei HS172-S und HS168-S handelt es sich um die Bernburg Formation. Die Proben der Bohrung BB11 stammen auch aus der Bernburg Formation, zwei Proben aus der Volpriehausen-Formation, BB14 ist ausschließlich Volpriehausen-Formation. Bohrung BR10 (0 m bis 45 m uNN) wurde komplett gekernt und auf ganzer Länge beprobt. Bohrung HS172-S (357m bis 296 m üNN) wurde ebenfalls komplett gekernt und beprobt. Bohrung HS168S (343m bis 286 m üNN) wurde nur zwischen 302-292 m beprobt. Bohrung BB11 (0 m bis 75 m uNN) wurde im Intervall zwischen 29-60 m beprobt. Bohrung BB14 (0 m bis 99 m uNN) wurde zwischen 72 m und 81 m beprobt. Die Beprobungsintervalle der Bohrungen HS168S, BB11 und BB14 ergeben sich daraus, dass hier gezielt die grobkörnigen Lagen untersucht werden sollten. Desweiteren wurden Aufschlussproben des gesamten Unteren und Mittleren Buntsandstein sowie aus

dem Kupferschiefer (Grenze Rotliegendes zu Zechstein) genommen. Letztere dienen der Kalibration des Versenkungsmodells.

Textur:

Die Textur wurde anhand von Dünnschliffen bestimmt. Die Proben der Bohrung HS172-S haben eine durchschnittliche Korngröße von 84 µm (sehr feiner-feiner Sand) und sind kantengerundet bis subangular und moderat sortiert. Das Material der Bohrung BR10 hat eine durchschnittliche Korngröße von 100 µm (sehr feiner-feiner Sand), die Körner sind kantengerundet bis angular und moderat bis gut sortiert. Die Bohrungen HS168S, BB11 und BB14 sind generell grobkörniger. HS168S hat eine durchschnittliche Korngröße von 450 µm (Grobsand), mittelmäßig sortiert und kantengerundet bis gut gerundet. BB11 ist schlecht sortiert, kantengerundet bis gut gerundet mit einer durchschnittlichen Korngröße von 245 µm (Grobsand). BB14 hat eine durchschnittliche Korngröße von 338 µm, kantengerundet bis gerundet und schlecht sortiert. Die aus den Dünnschliffdaten ermittelte Porosität liegt bei 40 % für HS172-S, 39,5 % für BR10 und HS168S, 36,5 % für BB14 und 33,5 % für BB11. Die Auswertung erfolgte nach Udden und Wentworth (1922), Ehrenberg (1995) und Trask (1932).

Detritische Mineralogie:

Die detritische Mineralogie wurde mittels PL, KL, XRD und EPMA bestimmt. Gemäß der Klassifizierung von McBride (1963) können die Sandsteine, basierend auf den relativen Anteilen von Quarz, Feldspat und Lithoklasten, als Arkosen bis Subarkosen angesprochen werden (Abbildung 8). Proben der Bohrung HS172-S enthalten 53-80 Vol.-% Qz (3-6 Vol.-% Qz_{poly}), 20-47 Vol.-% Fsp und 0-14 Vol.-% L. In der Bohrung BR10 sind es 48-72 Vol.-% Qz (1-4 Vol.-% Qz_{poly}), 23-45 Vol.-% Fsp und 2-8 Vol.-% L. Die Werte für die Proben aus den Bohrungen HS168S, BB11 und BB14 ähneln einander und werden hier gesammelt dargestellt. HS168S: 76-79 Vol.-% Qz (32-39 Vol.-% Qz_{poly}), 16-20 Vol.-% Fsp und 3 Vol.-% L. Für BB11 58-73 Vol.-% Qz (3-32 Vol.-% Qz_{poly}), 22-37 Vol.-% Fsp und 3-4 Vol.-% L. Für BB14 67-77 Vol.-% Qz (17-40 Vol.-% Qz_{poly}), 17-30 Vol.-% Fsp und 2-5 Vol.-% L.

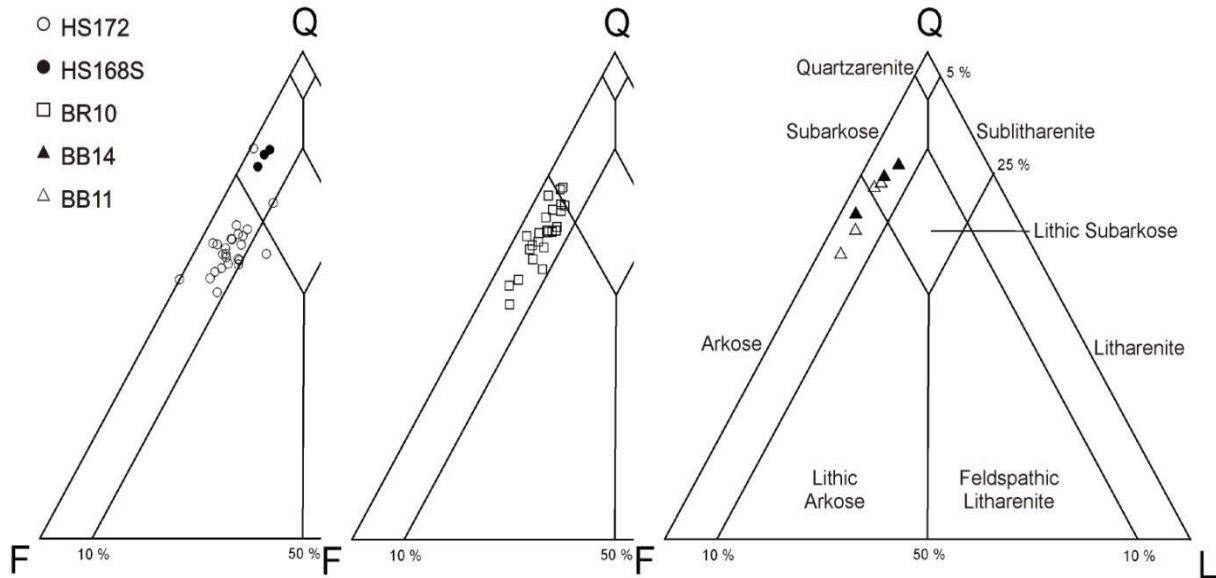


Abbildung 8: Klassifikation der Probe des Sontraer Buntsandstein

Quarz:

Quarz ist der dominante Klastentyp in allen untersuchten Sandsteinproben. Monokristalliner Quarz kommt vor allem in der Kernstrecken HS172-S und BR10 (Tafel A: A) vor. Die grobkörnigen Bereiche der Bohrungen HS168S, BB11 und BB14 zeigen einen erhöhten Gehalt an polykristallinem Quarz. Monokristalliner Quarz zeigt oftmals undulöse Auslöschung in linear polarisiertem Licht, spezifische Lumineszenz (KL) wurde nicht beobachtet.

Feldspat:

Der Feldspatgehalt besteht zu fast 100 % aus Kalifeldspat, Plagioklas trägt nur bis zu 3 % bei. Die Mineralphasen wurden mittels PL, KL und EPMA nachgewiesen. Der Grad der Feldspatalteration und Albitisierung variiert stark innerhalb und zwischen individuellen Proben und reicht von vollständig unalterierten bis zu vollständig durch Tonminerale und Karbonate ersetzten Mineralkörnern (Tafel A: B-C). Die Kathodolumineszenzerscheinungen wurden detailliert in Wendler et al. (2012) beschrieben. Auffällig waren zwei Sorten von Feldspäten (Tafel A: D) mit einerseits rosa-bläulicher Lumineszenz (Na_2O : 1,78-2,26 Gew.-%) und bräunlicher Lumineszenz (Na_2O : 0,83-1,08 Gew.-%). Die bräunlich lumineszierenden Exemplare kommen besonders in den *gebleichten* Bereichen vor, die rosa-bläulichen in den *ungebleichten* Bereichen. Zur genaueren Beschreibung wurde Kathodolumineszenzspektroskopie in einem Wellenlängenbereich von 350-910 nm vorgenommen (siehe Wendler et al., 2012).

Lithoklasten:

Lithoklasten treten nur untergeordnet auf. Der Großteil ist stark zersetzt und durch authigene Tonmineralphasen ersetzt, was eine Zuordnung unmöglich macht. Relativ gut erkennbar sind metamorphe Quarz-Glimmer-Lithoklasten und vereinzelte von Tonsteinen stammende sedimentäre Lithoklasten.

Akzessorische Mineralphasen:

Diese Gruppe umfasst Biotit, Muskovit, Hämatit und Schwermineralphasen. Glimmer sind in der Regel mit 1-2 Vol.-% vorhanden und oft der Schichtung nach eingeregelt (Tafel A: E). Hämatit lässt keine einzelnen Kristallite erkennen, sondern äußert sich als Rotfärbung der Gesteine. Diese Rotfärbung beruht auf Tonmineralkutanen auf Mineralkörnern in die Hämatit eingelagert ist. Die detritische Natur von Hämatit-Tonkutanen lässt sich dort erkennen, wo diese in Kornbuchten vorhanden sind, da sie dort vor Abrasion geschützt waren (Tafel A: F). Mittels des Lösungsverfahrens durch Na-Dithionit nach Mehra und Jackson (1975) konnte der Gehalt an freiem und adsorbiertem dreiwertigem Eisen in den ungebleichten Proben auf 0,3-0,5 Gew.-% bestimmt werden. In den gebleichten Proben sind es weniger als 0,1 Gew.-%. Eine Unterscheidung von detritischem und authigenem Hämatit ist in diesem Fall nicht möglich. Schwermineralphasen treten nur sehr vereinzelt auf und machen weniger als 0,5 Vol.-% aus.

Authigene Mineralogie:

Mit Hilfe von optischen und elektronenmikroskopischen Verfahren kann aus den Verwachsungsbeziehungen der verschiedenen authigenen Phasen eine Diagenesequenz (paragenetische Abfolge) rekonstruiert werden (Abbildung 9). Diese beschreibt die Entwicklung von Lösungs- und Fällungsprozessen im Gestein und damit die Porositäts- und Permeabilitätsentwicklung. Es sind jedoch nicht immer in allen untersuchten Proben alle authigenen Phasen vorhanden.

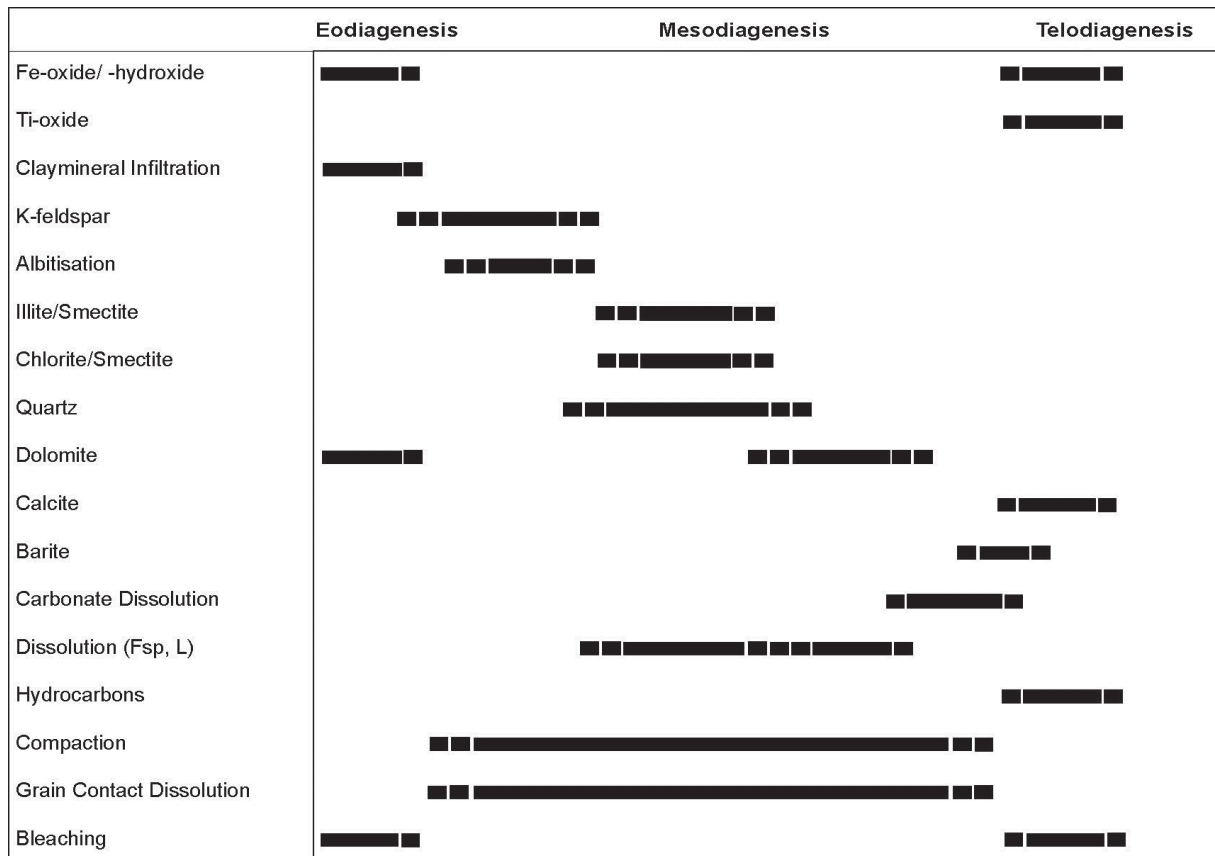


Abbildung 9: Diageneseentwicklung (Paragenese-Abfolge) des Buntsandsteins im Raum Sontra

Eisenoxide/ -hydroxide:

Hämatit findet man in wenigen µm dicken Tonkutanen auf detritischen Mineralkörnern. Das Vorhandensein von Hämatit ist durch PL, EPMA und XRD belegt. Mittels Pointcounting wurde der Gehalt an Hämatit auf 0-5 Vol.-% in den Proben aus den Bohrungen BR10 und HS172-S bestimmt. In den Bohrungen HS168S, BB11 und BB14 ist mit 0-3 Vol.-% weniger Hämatit vorhanden. Hämatit ist verantwortlich für die rötliche Farbe der Sandsteine. Geringe Gehalte von < 3 Vol.-% sind bereits genug um einen Sandstein komplett rot zu färben (Muechez et al. 1992). In den ungebleichten Bereichen wurde der Hämatitgehalt mit der Na-Dithionitmethode auf 0,3-0,5 Gew.-% bestimmt, in den gebleichten Proben ist Hämatit so gut wie nicht vorhanden. Hämatithaltige Kutane werden an manchen Stellen teilweise von späteren Zementgenerationen überwachsen, generell behindern sie aber das Anwachsen von z.B. Quarz- oder Karbonatzementen. Eisenhydroxide (z.B. Goethit) treten nur sehr vereinzelt als Präzipitate auf Quarzzementen oder Dolomitzementen auf.

Titanoxide:

Titanoxide kommen als kleine Kristallitanhäufungen in freien Porenraum und als Umwandlungsprodukt Ti-haltiger Minerale vor und konnten mit PL und EPMA bestimmt werden. Solche Aggregate von Anatas und/oder Brookit werden oft als Leukoxen bezeichnet. Leukoxene wurden nicht im Pointcountingprozess erfasst, da sie nur lokal in sehr geringen Mengen vorkommen. In einem Beispiel bildet Leukoxen auch verzweigte dendritische Kristallite (Tafel B: A). Ti-Herkunft ist möglicherweise der Biotit in diesen Sandsteinen.

Quarz:

Quarzzemente, bestimmt durch PL, KL, SEM und EPMA, kommen in allen untersuchten Proben vor. Die relativen Häufigkeiten sind: 7-20 Vol.-% (HS172-S), 5-26 Vol.-% (BR10), 7-12 Vol.-% (HS168S), 7-14 Vol.-% (BB11) und 9-11 Vol.-% (BB14). Quarzzemente bilden in der Regel syntaxiale Anwachssäume bevorzugt auf monokristallinen Quarzkörnern (Tafel B: B). Diese Säume werden mancherorts von späteren Zementgenerationen wie Dolomit oder Illit überwachsen oder überwachsen ihrerseits frühe und ererbte hämatithaltige Kutane. In der Kathodolumineszenzaufnahme erscheint der Quarz nicht-lumineszent. Eine interne Zonierung konnte auch mit REM und EPMA nicht festgestellt werden.

Feldspat:

Die Gehalte von authigenem Feldspat (Kalifeldspat) liegen bei 0-2 Vol.-% in allen untersuchten Proben. Dennoch tritt Kalifeldspat als syntaxialer Anwachssaum auf detritischen Körnern auf. Dieser Anwachssaum ist vielfach angelöst und zeigt dadurch ein „Sägezahn“-artiges Muster (Tafel B: C). Die Kathodolumineszenzfarbe von diesem Kalifeldspat ist trübe blau bis nicht lumineszierend. Authigener Albit tritt nicht als separater Zement auf, sondern als Albitisierung detritischer Feldspatkörner (Tafel B: D). Authigener Feldspat ist oft stabiler als das Wirtskorn (Waugh, 1978) und bleibt manchmal auch nach der Auflösung der Mineralkörner bestehen.

Dolomit:

Das Vorhandensein von Dolomit wurde durch PL, KL, EPMA und XRD bestätigt. Er tritt sporadisch als sparitischer Zement in HS172-S und BR10 auf. In HS172-S er-

reicht Dolomit in einigen Proben bis zu 10 Vol.-% und ist generell häufiger als in BR10. Mikroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass in Proben mit hohem Dolomitgehalt sehr wenig authigener Quarz zu finden ist. Dolomit tritt porenfüllend auf (Tafel B. E). Es lassen sich auch Bereiche mit hohem IGV und sogenannten „floating grains“ erkennen. Dolomit verdrängt mancherorts auch Kalifeldspat und bildet sich in Form von euhedralen Rhomboedern in sedimentären Lithoklasten. Unter KL hat der Dolomit eine rötliche-orange Lumineszenz. Die Dolomitchemie wurde mittels Mikrosondenpunktmessungen bestimmt. Folgende Werte wurden gemessen: 18,2-20,1 Gew.-% MgO (36,9-43,5 Gew.-% MgCO₃) und 27,6-30,3 Gew.-% CaO (48,8-54,6 Gew.-% CaCO₃), FeO ist < 3,4 Gew.-% (BDL – 5,6 Gew.-% FeCO₃), MnO liegt zwischen 0,1 und 1,1 Gew.-% (0,3-1,5 Gew.-% MnCO₃) und SrO erreicht 0,3 Gew.-% (BDL – 0,4 Gew.-% SrCO₃).

Kalzit:

Kalzit wurde mit KL und EPMA bestimmt. Er tritt ausschließlich in gebleichten Klüften (Tafel C: A-B) und damit assoziierten Makroporen (Tafel D: A-B) auf in den Bohrungen BR10 und HS172-S, die Kristalle können eine Größe von 200 µm erreichen. In der KL-Mikroskopie wurde der Zonarbau der Kristalle deutlich, die Lumineszenz reicht von hellrot bis nicht lumineszent. Die Kathodolumineszenzerscheinungen wurden detailliert in Wendler et al. (2012) beschrieben. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Zonen wurde mit EPMA bestimmt. In den Klüften zeigt sich eine deutliche Anreicherung von Fe in den Kernen der Kristalle, Mg und Mn zeigen einen weniger ausgeprägten Trend, Ca und Sr bleibt gleich (Tafel C: C-D). Folgende Werte wurden gemessen: 0,5-1,5 Gew.-% MgO (0,7-3,3 Gew.-% MgCO₃), 52,0-59,5 Gew.-% CaO (92,4-106,2 Gew.-% CaCO₃), MnO Werte reichen bis 0,3 Gew.-% (BDL – 0,6 Gew.-% MnCO₃), FeO ist < 0,6 Gew.-% (BDL – 1,0 Gew.-% FeCO₃) und SrO ist < 0,09 (BDL – 0,1 Gew.-% SrCO₃). Es ist wahrscheinlich, dass in den Kluffüllungen zwei Kalzitgenerationen vorhanden sind, da sich in einem Fall eine deutlich irreguläre Grenzfläche zwischen zwei Zonen zeigt, die auf Minerallösung zurückgeführt wird. In den kalzitgefüllten Makroporen zeigt sich generell ein ähnliches Bild (Tafel D: C-D). Die einzelnen Zonen wurden ebenfalls mit EPMA analysiert: MgO ist < 0,7 Gew.-% (BDL – 1,5 Gew.-% MgCO₃), CaO liegt bei 54,2-61,5 Gew.-% (85,3-109,3 Gew.-% CaCO₃), Mn Gehalte zeigen zwei deutliche Spitzen, die sich in verschiedenen Poren wiederfinden lassen. Dies zeigt, dass es sich um dieselbe Generation handelt. Mn

Werte sind < 0,5 Gew.-% MnO (BDL – 0,8 Gew.-% MnCO₃), Fe Werte liegen unter 1,0 Gew.-% FeO (BDL – 1,6 Gew.-% FeCO₃) und SrO ist < 0,09 Gew.-% (BDL – 0,1 Gew.-% SrCO₃). Auch wenn sich die absoluten Konzentrationen der Kluffüllung und der Porenfüllung unterscheiden, zeigen sie doch dieselben Trends mit einer deutlichen Anreicherung von Fe in der Mitte des Kristalls.

Illit:

Illit kommt in allen untersuchten Proben vor und wurde mit PL, EPMA, REM und XRD bestimmt (Tafel B:F). Durch die Mikroskopie konnten drei texturell-morphologische Illittypen unterschieden werden: (I) Maschenillit (IM) welcher im offenen Porenraum auftritt, (II) Maschenillit der als Alterationsprodukt detritischer Körner vorkommt (IM_{alt}) und (III) Illitrasen (IR) in Form von radialen Überzügen von Illitplatten auf detritischen Körnern. IM ist die bei weitem häufigste Form. Der Illit ist kein reiner Illit, sondern eine Wechsellagerungsmineral aus Illit und Smektit. Im Falle der Kutane handelt es sich sogar um eine Vergesellschaftung von Illit/Smektit mit Chlorit/Smektit und Hämatit was in der Mikroskopie nicht zu differenzieren und mit pointcounting schwer zu erfassen ist. Die relativen Häufigkeiten der illittypen sind wie folgt: Für die Bohrung HS172-S 1-11 Vol.-% (IM), 2-11 Vol.-% (IM_{alt}) und 0-2 Vol.-% (IC). Für die Bohrung BR10 0-6 Vol.-% (IM), 1-7 Vol.-% (IM_{alt}) und 0-4 Vol.-% (IC). In den grabkörnigen Proben der Bohrungen BB11, BB14 und HS168S ist der Gehalt generell geringer und liegt bei 0-5 Vol.-% (IM), 0-8 Vol.-% (IM_{alt}) und 0-3 Vol.-% (IC). Unabhängig von der Ausprägung des Illits kann er basierend auf XRD Daten als 2M₁ Polytyp mit einer Reichweite von drei (R3) charakterisiert werden. Es handelt sich also um einen relativ reinen Illit mit einem Illit zu Smektit Verhältnis von 90 zu 10.

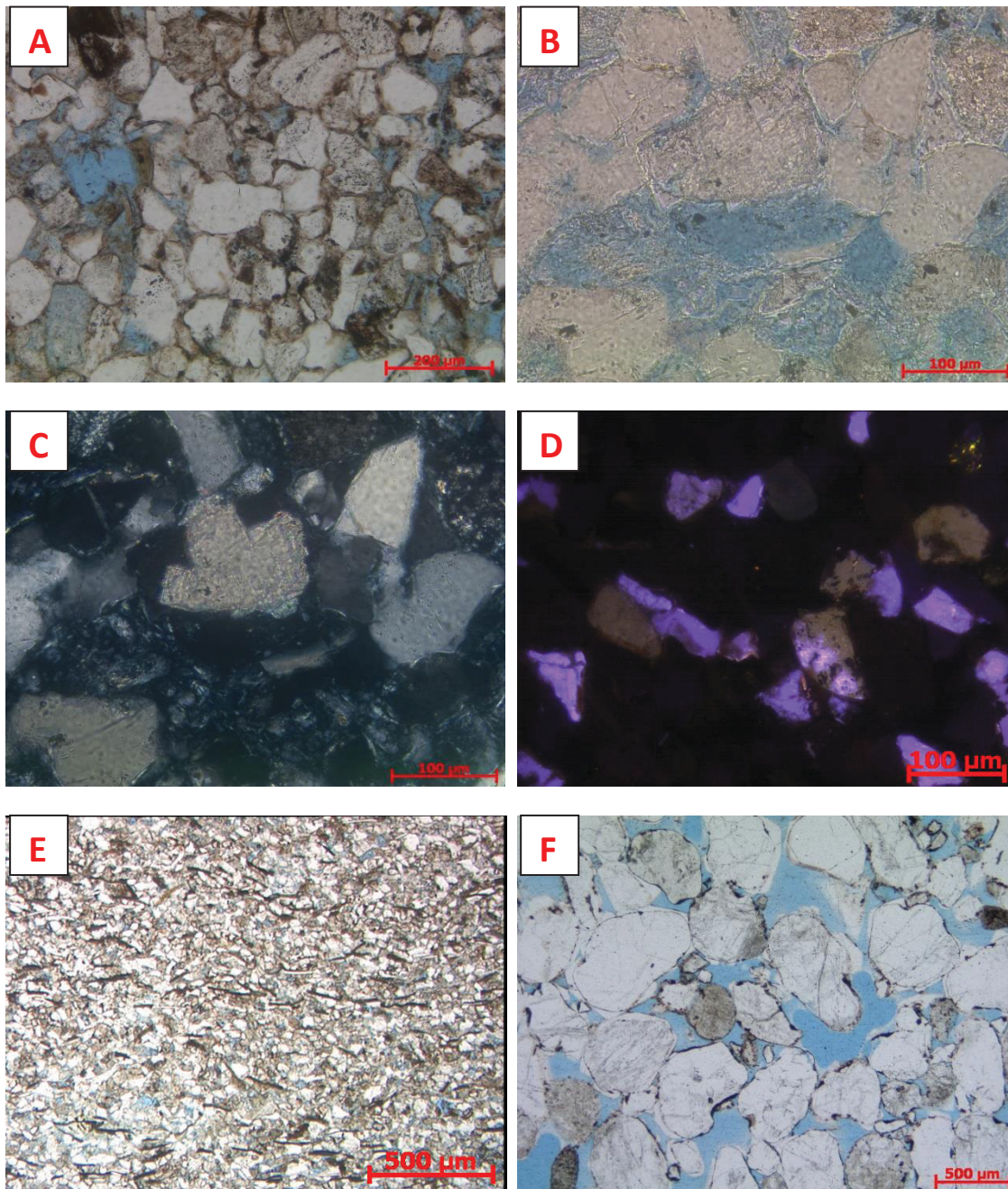
Chlorit:

Die Chloritphase konnte nur mittels XRD bestimmt werden, diese Phase ist mit mikroskopischen Methoden nicht zu erkennen und konnte daher auch nicht im Point-Counting erfasst werden. Anhand der XRD-Analysen wurde der Chlorit als Corrensit bestimmt. Im Grunde handelt es sich um eine 1:1 Wechsellagerung von Chlorit und Smektit (C/S), wird jedoch manchmal als eigenständige Mineralphase geführt. Der Corrensit ist Bestandteil der Tonkutane, in denen je nach Vorkommen von ursprünglich dioctahedralem oder trioctahedralem Smektit Vergesellschaftungen von I/S und/oder C/S entstehen.

Baryt:

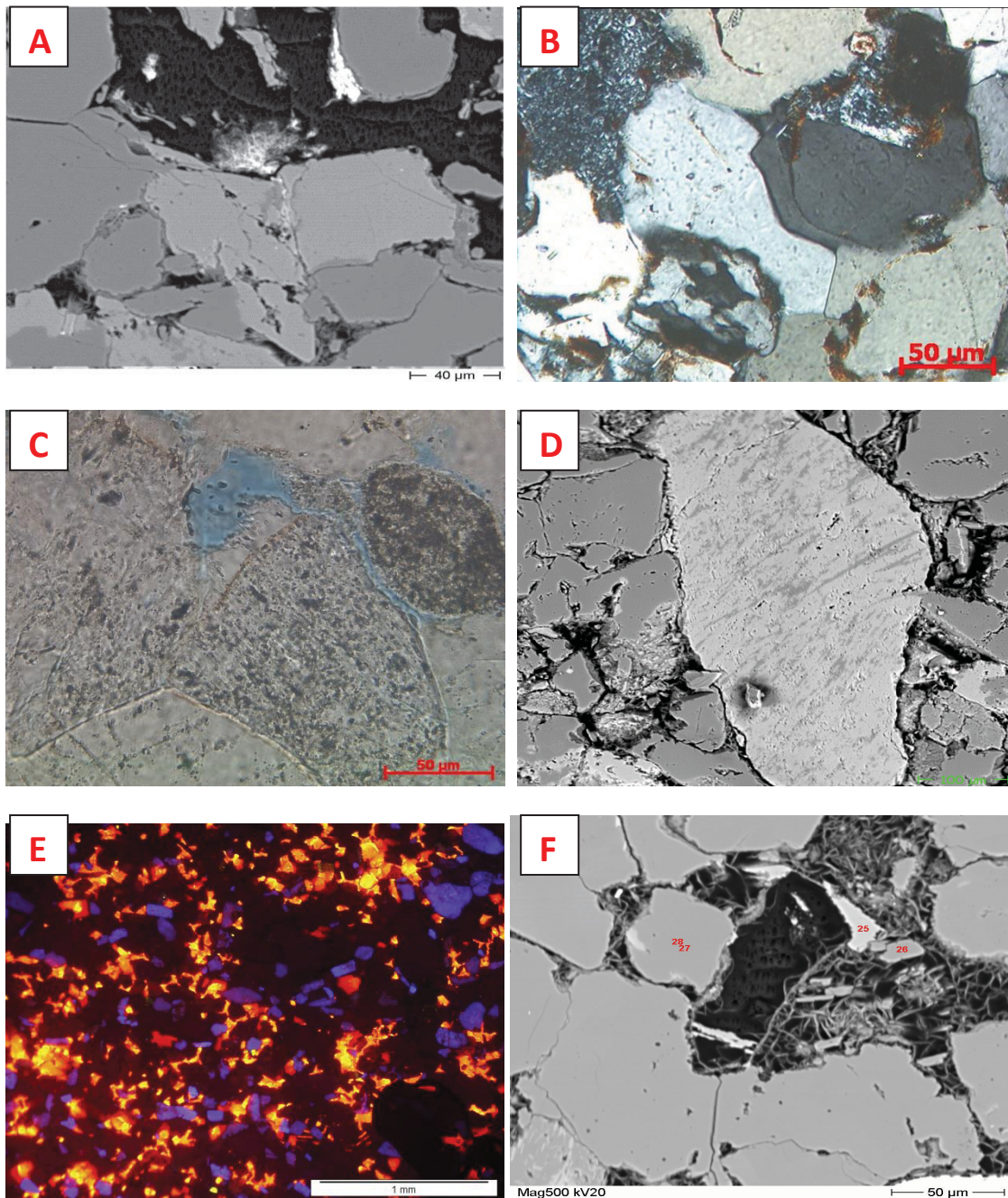
Baryt wurde nur in sehr wenigen Proben der Bohrungen HS172-S und BR10 gefunden und ist mengenmäßig mit pointcounting nicht zu erfassen. Der Nachweis beruht auf EPMA Analysen. Hier ist zu erkennen, dass Baryt in sehr geringen Mengen in zersetzten Feldspäten vorkommt.

Tafel A:



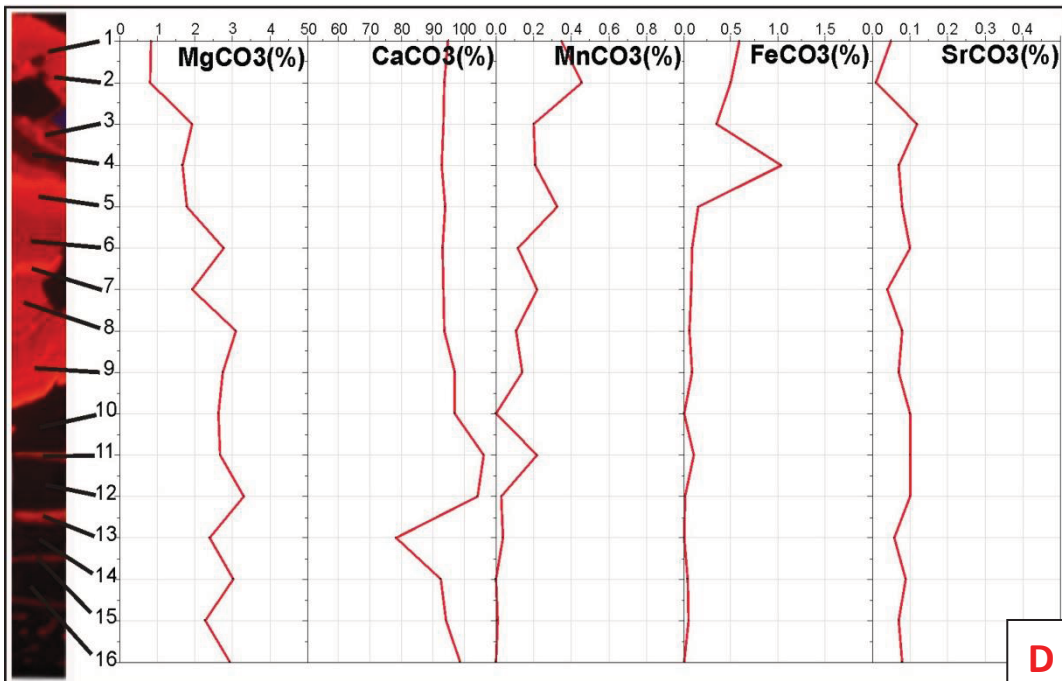
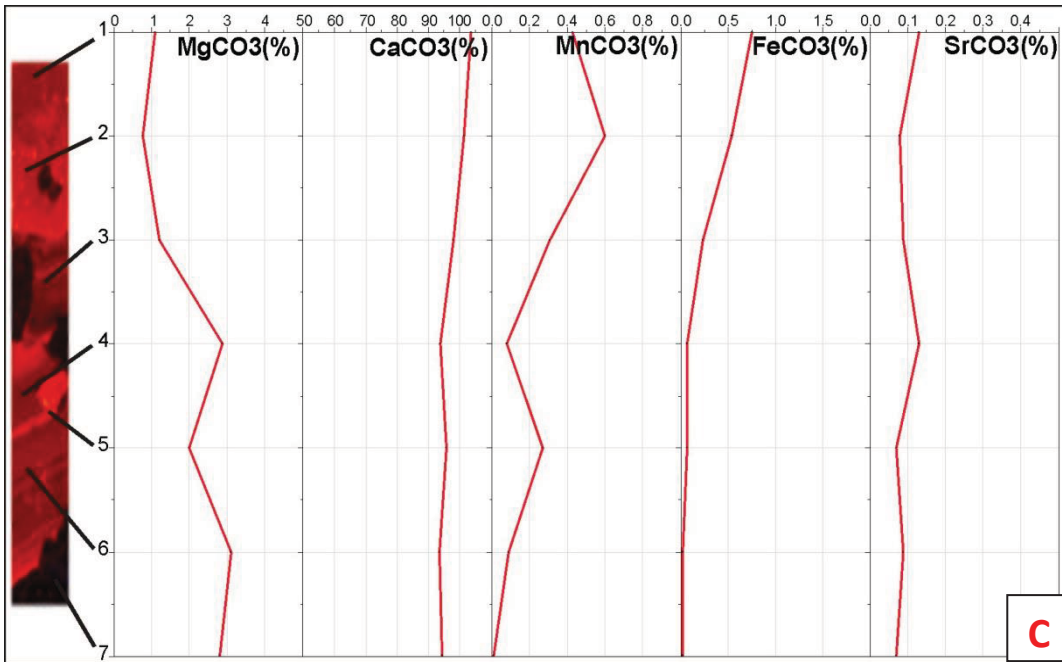
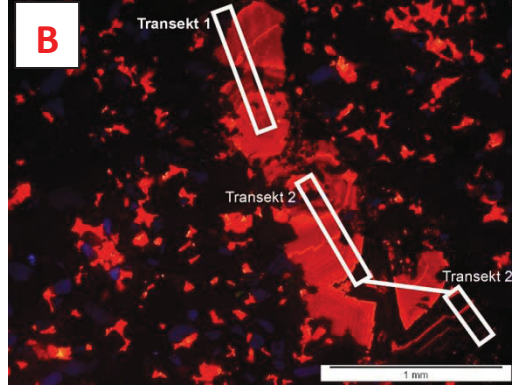
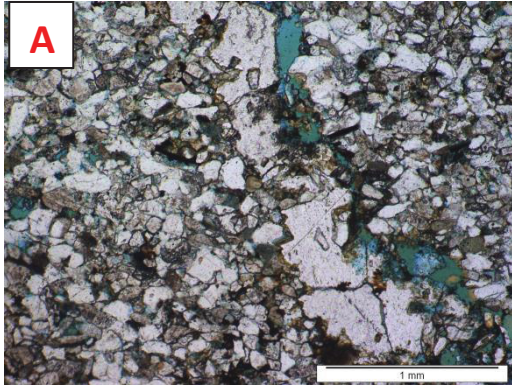
Tafel A: Dünnschliffaufnahmen, Einbettungsmittel blau gefärbt. **A:** Typischer Sandstein der Bohrung BR10, bestehend aus Quarz, Feldspat, Körner Hämatitkutanen. **B:** In Bildmitte Verdrängung von Feldspat durch Dolomit (hohe Doppelbrechung), außerdem Umwandlung von Feldspat zu Illit (linear polarisiertes Licht). **C:** gleiche Aufnahme mit gekreuzten Polarisatoren, Dolomit mit niedriger Interferenzfarbe. **D:** Kathodolumineszenzaufnahme von Feldspat, bräunliche und bläuliche Lumineszenz zweier Feldspattypen. **E:** Einregelung von Glimmerplättchen parallel zur Schichtung. **F:** Grobkörniger Sandstein mit ererbten Hämatitkutanen (rötlich) in Kornbuchten, teilweise von authigenem Quarz überwachsen.

Tafel B:

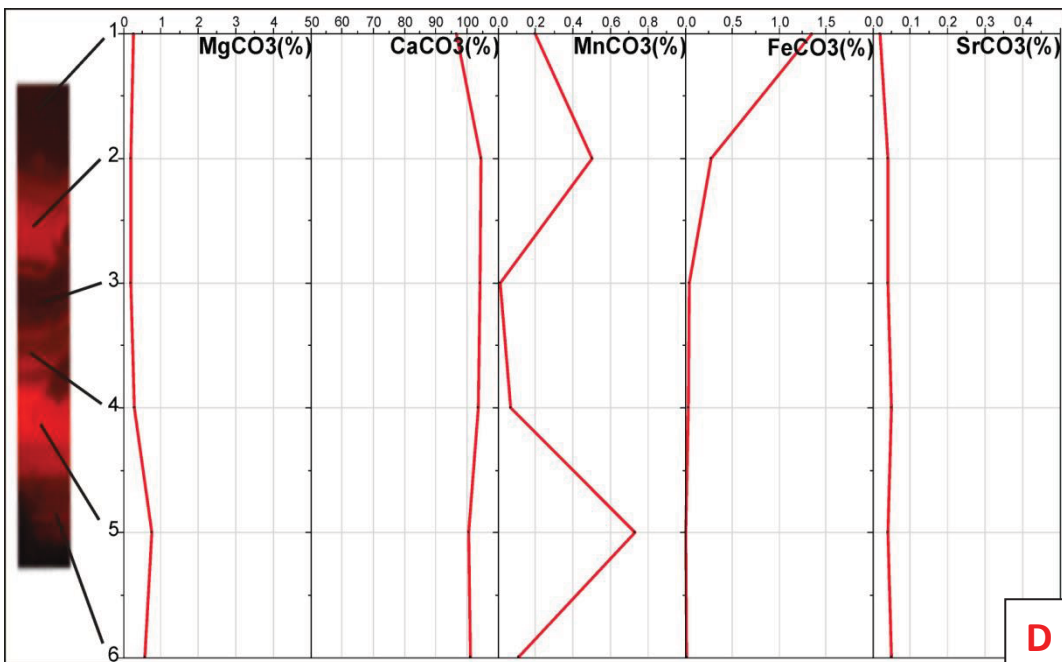
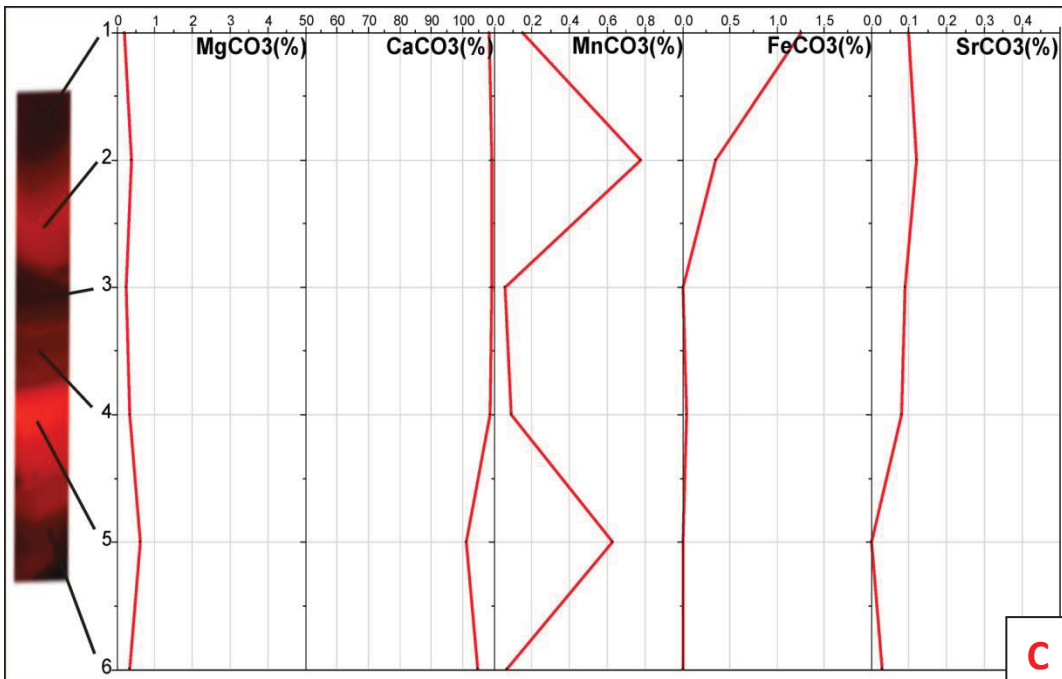
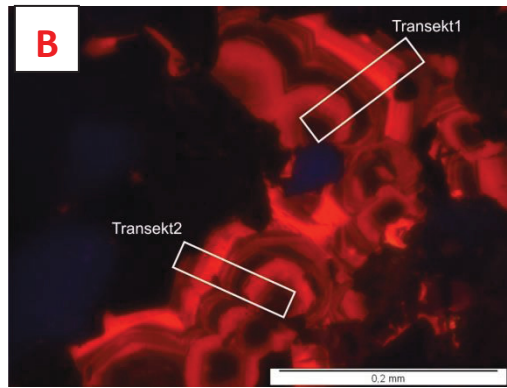
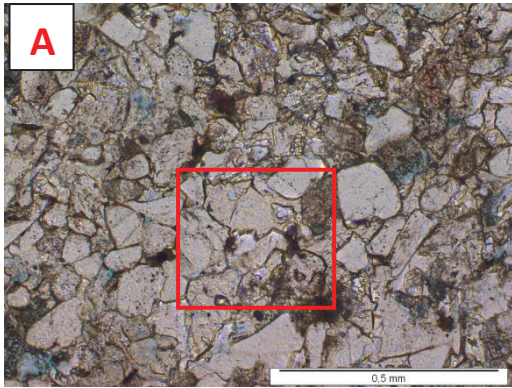


Tafel B: Dünnschliffaufnahmen, Einbettungsmittel blau gefärbt, BSE-Aufnahmen in schwarz weiß **A:** BSE-Aufnahme, in Bildmitte Titanoxid in dendritischer Form. **B:** Syntaxialer Anwachssaum von authigenem Quarz, Quarzzement verschließt den Porenraum. **C:** Kalifeldspat mit syntaxialem Anwachssaum, authigene Phase zeigt Lösungserscheinungen. **D:** BSE-Aufnahme von albitisiertem Kalifeldspat. **E:** Kathodolumineszenzaufnahme von porenfüllendem Dolomit. **F:** Lösungserscheinungen von Kalifeldspat, Reste von authigenem Feldspat im oberen Teil des Skelettkristalls erkennbar. Porenraum mit authigenem Illit gefüllt.

Tafel C:



Tafel D:



Tafel C: PL und KL Aufnahmen und EPMA Messungen entlang von Profilen. **A:** PL Aufnahme einer kalzitgefüllten Kluft. **B:** Gleiche Aufnahme in KL, weiße Markierung zeigt Messstrecke. Transekte 2 besteht aus zwei Teilen zusammengesetzt aus zwei Kristallen. **C:** EPMA Punktanalyse der Transekte 1. Es wurden sieben Zonen gemessen, Punkt 1 ist Kristallzentrum, Lösungsbahn zwischen Punkt 2 und Punkt 3 erkennbar. Deutliche Abnahme von Fe zum Kristallrand **D:** EPMA Punktanalyse der Transekte 2. 16 Zonen wurden gemessen, Punkt 1 ist Kristallzentrum, Lösungsbahn zwischen Punkten 4 und 5.

Tafel D: PL und KL Aufnahmen und EPMA Messungen entlang von Profilen. **A:** PL Aufnahme einer kalzitgefüllten Makropore. **B:** KL Nahaufnahme von markiertem Bereich in A. **C:** EPMA Analysen der Transekte 1. Deutliche Abnahme von Fe zum Kristallrand. **D:** EPMA Analysen der Transekte 2. Es wurden jeweils 6 Zonen gemessen.

Isotopenanalytik:

Von zwei Proben aus den Bohrungen BR10 und HS172-S wurden die stabilen Isotope (C und O) der Karbonatphase untersucht. Die $\delta^{13}\text{C}$ Werte der Bohrung HS172-S liegen zwischen -2,8 ‰ und -8,5 ‰ VPDB (Kluftkalzit und Dolomitzement), die $\delta^{18}\text{O}$ Werte zwischen -6,3 ‰ und -7,8 ‰ VPDB. Für die Bohrung BR10 ergibt sich ein $\delta^{13}\text{C}$ Wert von -6,9 ‰ VPDB und ein $\delta^{18}\text{O}$ Wert von -6,8 ‰ VPDB (Kalzitement). Die Werte der Kohlenstoffisotopie für Kalzit sind ähnlich und lassen auf den Ursprung des Fluids schließen. Es lässt sich eine Beteiligung von Kohlenstoffisotopen ausschließen, die aus thermisch maturiertem organischem Kohlenstoff stammen, da diese im Durchschnitt zwischen -40 ‰ und -10 ‰ liegen. Die Kohlenstoffisotopie fällt generell in den Bereich in dem auch Mantel- CO_2 anzusiedeln ist. Es kommen drei mögliche Quellen für CO_2 -haltige Fluide in Frage: (I) synsedimentär, (II) oberflächennahe Porenwässer, (III) Fluide mit magmatogenem/vulkanischem CO_2 . Aufgrund des $\delta^{18}\text{O}$ Wertes ist eine Beteiligung meteorischer Wässer sehr wahrscheinlich. Ein connater Ursprung der Wässer kann wegen des Vorkommens der Kristalle auf Klüften ausgeschlossen werden. Die Herkunft der mineralisierenden Lösungen ist unklar. Arbeiten der Arbeitsgruppe Strukturgeologie belegen, dass es tiefreichende Störungssysteme gibt auf denen meteorische Wässer zirkulieren. Eine Unterscheidung zwischen oberflächennahen, reduzierenden, meteorischen Wässern und solchen mit aus der Tiefe stammendem, magmatogenem/vulkanischem CO_2 -Eintrag ist nicht möglich. Zur Einordnung der paragenetischen Abfolge in die Versenkungshistorie wurde eine K/Ar-Datierung an authigenen Illiten vorgenommen (mechanische Abtren-

nung, Korngrößen-Fraktionierung). Auf diese Weise kann eine Datierung der Illitphase vorgenommen werden. Für die Bohrung HS172-S ergeben sich entsprechend der analysierten Korngrößenfraktion folgende Alter, die als Bildungsalter interpretiert werden: 134-136 Ma ($<0.1 \mu\text{m}$), 139-144 Ma ($<0.4 \mu\text{m}$), 143-168 Ma ($< 2 \mu\text{m}$), 186-193 Ma (2-6 μm), 206-212 Ma (6-10 μm). Da von der Bohrung BR10 zu wenig Material zur Verfügung stand, wurde die Bohrung BR09 beprobt, die sich wenige Meter neben der Bohrung BR10 befindet. Hierfür ergibt sich ein Alter von 163-172 Ma ($< 2 \mu\text{m}$). Die Kristallisation der Illitphase fand also im Jura statt und liegt damit noch vor der maximalen Versenkung im Oberen Jura und hat nichts mit dem Miozänen Vulkanismus zu tun. Im Mittel ergibt sich ein K/Ar Alter von 166 Ma mit einer Standardabweichung von 25 Ma.

Diese jurassische Illitbildungsepisode ist für das gesamte westliche Europa nachweisbar, wurde z.B. auch im Buntsandstein des Oberrheingrabens (Gaupp und Baaske 1998) und in den permischen Gasspeichern Norddeutschlands (z.B. Gaupp et al. 1993, Gaupp und Okkerman 2011) belegt. Die hier erarbeiteten Daten schließen eine Lücke zwischen den süddeutschen und den norddeutschen Illitdatierungen und fügen sich in die Interpretation tiefreichender Fluidbewegungen während der altkimmerischen extensionalen Tektonik, die mit der Atlantiköffnung in Verbindung gebracht werden können. In der Kohlenwasserstoff-Exploration liegen große Datensätze hierzu vor, da diese Ereignisse mit ihrer qualitätsverschlechternden Wirkung auf die Speichergesteine von erheblicher Bedeutung für die Exploration sind.

1.4.3 Geochemie

Massenspektrometrische Thermogasanalysen (DEGAS):

DEGAS-Messungen entlang von Profilen über gebleichte Klüfte, sowie von Einzelproben und Profilen mit einem Übergang von gebleichten zu ungebleichten Bereichen belegen u.a. eine Beteiligung von Kohlenwasserstoffen an den Bleichungsprozessen (Abbildung 10a-c; Beispiel einer Probe über gebleichte Klüft, Bohrung BR10).

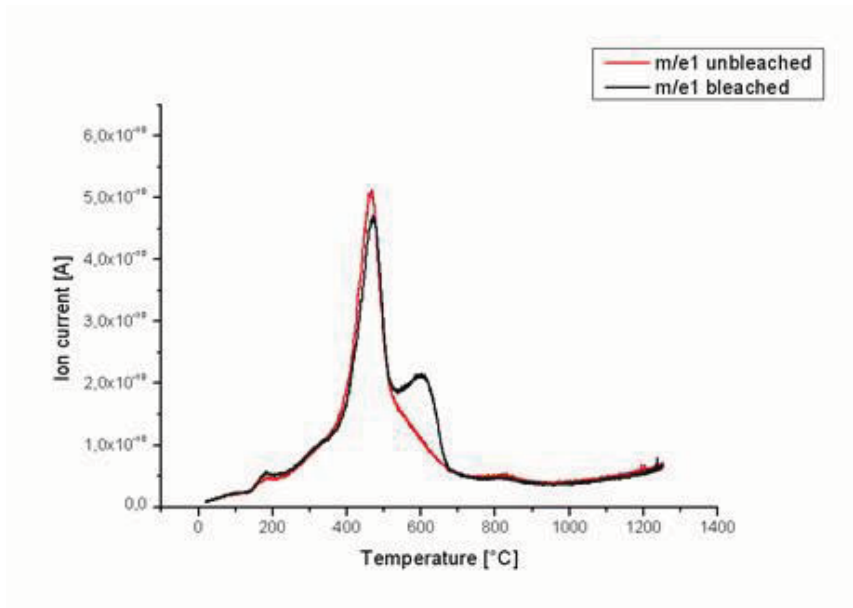


Abbildung 10a: Entgasungsmuster einer DEGAS-Messung. Es wird die temperaturgesteuerte Entgasung bestimmter Fragmentationen („m/e“ entspricht dem Verhältnis von Masse zu Ordnungszahl) gemessen. Das Vorhandensein einer sekundären Wasserstoffquelle ($m/e=1=H^+$) in den kluftgebleichten Bereichen des Probenmaterials ist eindeutig erkennbar.

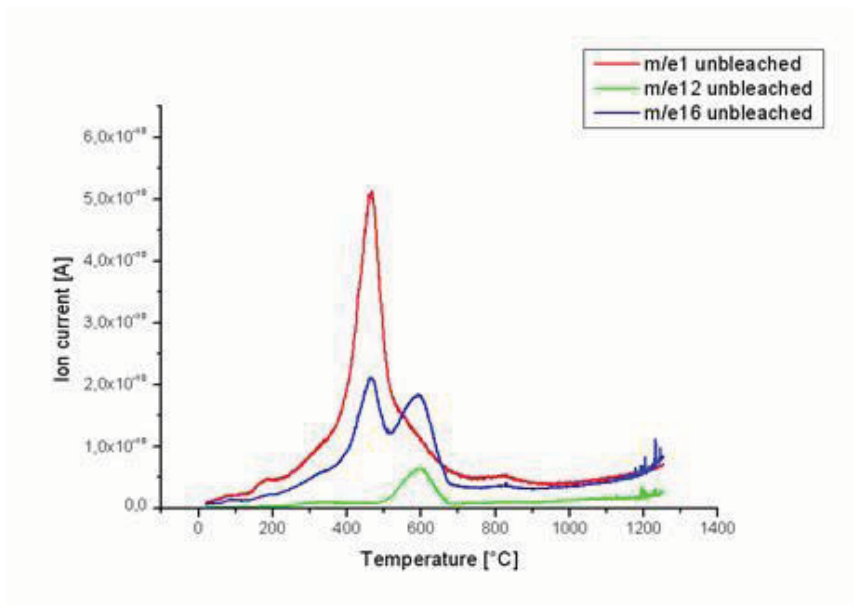


Abbildung 10b: Korrelation der Peaks für einen ungebleichten Bereich ($m/e=1=H^+$, $m/e=12=C^+$, $m/e=16=O^+$ bzw. CH_4^+). Eine durchgängige Korrelation ist nicht nachweisbar.

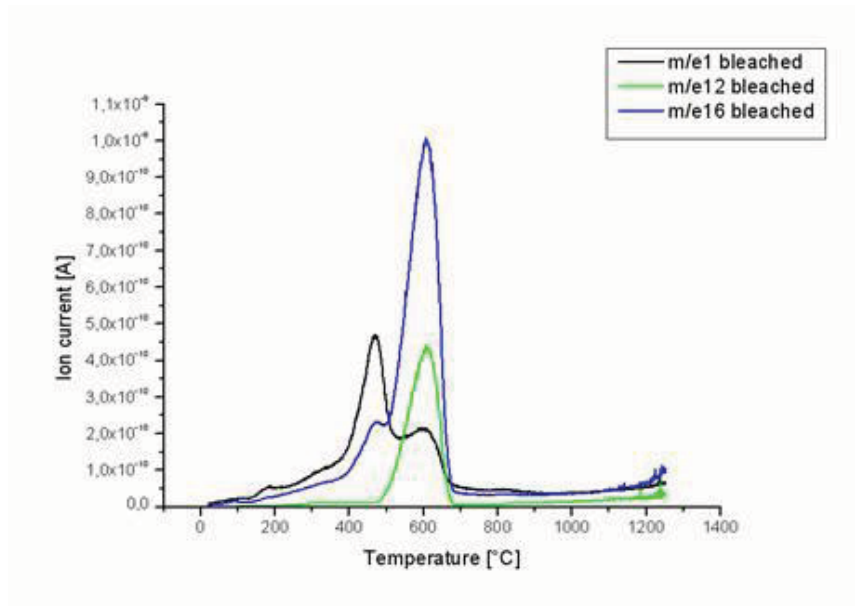


Abbildung 10c: Korrelation der Peaks für einen gebleichten Bereich ($m/e=1=H^+$, $m/e=12=C^+$, $m/e=16=O^+$ bzw. CH_4^+). Die zusätzliche Wasserstoffquelle lässt sich gut mit den o.a. Peaks korrelieren. Dies spricht für die Beteiligung von Kohlenwasserstoffen bei der Bleichung auch in den Klüften.

Analysen der Gesamtchemie:

Die Gesamtchemie-Analysen (ICP-MS/-OES, RFA) der Gesteinspulver zeigten, dass sich alle Sandsteinproben sehr ähnlich sind und auch die Analysen der Sandsteine aus der Thüringischen Vorderrhön vergleichbare chemische Zusammensetzungen aufweisen (Abbildung 11).

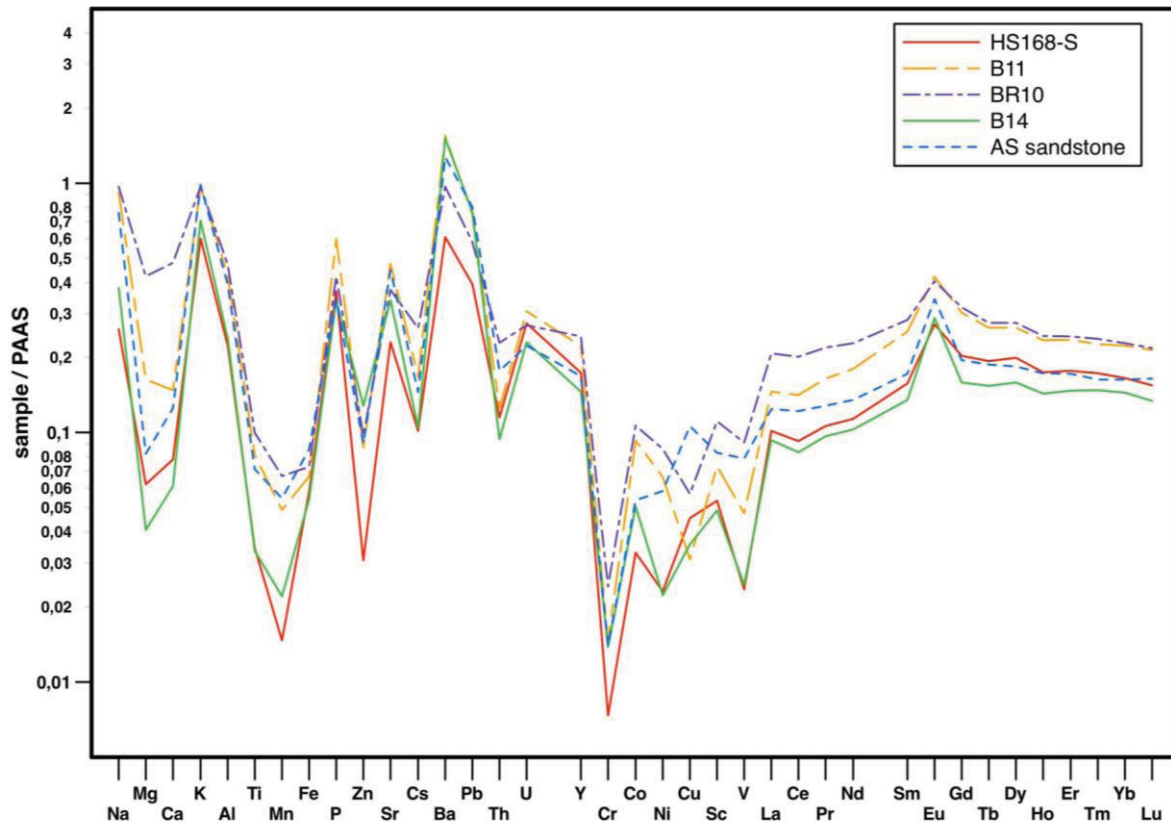


Abbildung 11: Der Geospider-Plot zeigt die Mediane der mit ICP-MS/-OES analysierten Pulver-Proben der Hessischen Senke, normiert nach PAAS (Post Archean Australian Shale, Taylor & McLennan, 1985).

Generell unterscheiden sich die gebleichten und ungebleichten Sedimente im Raum Sontra geochemisch in ihren Absolutelementkonzentrationen nur sehr wenig (Tabelle 2). Neben einer leichten Eisenverarmung sind die gebleichten Proben durch eine Anreicherung von karbonat- bzw. kalzitbildenden Elementen wie Ca (Ausnahmen: Proben der Bohrungen BB11 und HS172-S), sowie häufig durch eine leichte Anreicherung von Ti und vergesellschafteten Übergangsmetallen aufgrund von Leukoxenneubildung gekennzeichnet (Abbildung 12). Die beiden Kurzbohrungen TH8 und TH4 zeigen im Vergleich zu den anderen Lokalitäten deutlichere geochemische Variationen zwischen den gebleichten und ungebleichten Phänotypen, was sich vor allem auf petrographische und textuelle Besonderheiten (korngrößenabhängige Bleichung, höherer Feldspat- und Illitanteil in gebleichten Bereichen, Kaolinit als authigene Mineralphase sowohl in gebleichten als auch in roten Bereichen) zurückführen lässt.

Tabelle 2: Die Tabelle zeigt die Mediane der Konzentrationen der mit ICP-MS- und –OES bzw. RFA bestimmten Hauptelemente in g/kg, jeweils unterschieden nach gebleichten und ungebleichten Sandsteintypen. Es wird ersichtlich, dass die tatsächlichen Gehalte der Elemente zwischen den beiden Phänotypen nur in sehr geringen Mengen variieren.

	HS168-S		BB11		HS172-S		BR10		TH8		M	
	ungebleicht	gebleicht	ungebleicht	gebleicht	ungebleicht	gebleicht	ungebleicht	gebleicht	ungebleicht	gebleicht	ungebleicht	gebleicht
	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
n	2	8	12	11	16	6	16	11	8	2	14	16
Si	427.81	438.84	399.67	397.23	381.00	381.05	390.90	397.94	413.35	425.22	368.65	365.38
Al	25.04	18.06	42.71	45.93	52.22	49.57	48.38	44.94	34.72	27.79	62.05	67.42
Ca	0.45	0.39	0.75	0.81	1.38	2.72	1.02	0.80	0.42	0.30	1.17	0.94
Fe	3.14	2.51	4.44	3.03	9.48	6.33	7.06	3.03	5.65	1.83	6.54	5.53
K	19.51	14.93	29.81	30.34	23.62	24.74	28.27	28.04	24.22	23.02	40.28	42.59
Mg	0.93	0.73	2.35	2.12	8.29	6.91	5.95	4.76	1.98	1.28	9.69	9.55
Na	2.58	1.73	7.07	9.09	9.68	9.05	7.60	7.94	3.28	2.67	1.96	2.02
P	0.28	0.24	0.41	0.43	0.39	0.48	0.43	0.31	0.13	0.13	0.48	0.48
Mn	0.01	0.01	0.05	0.04	0.23	0.19	0.05	0.05	0.02	0.02	0.04	0.04
Ti	0.22	0.19	0.42	0.59	0.81	0.99	1.05	0.84	0.83	0.33	0.58	0.60

In allen Bohrungen ist die Eisenverarmung im Wesentlichen auf die Lösung von Hämatitkutanen zurückzuführen. Ein Hinweis dafür ist nicht zuletzt auch die gute Übereinstimmung der Eisengehalte des Gesamtgesteins mit den Eisengehalten, die durch die Natriumdithionit-Methode nasschemisch bestimmt worden sind (vgl. Kap. 1.4.6., Abbildung 19).

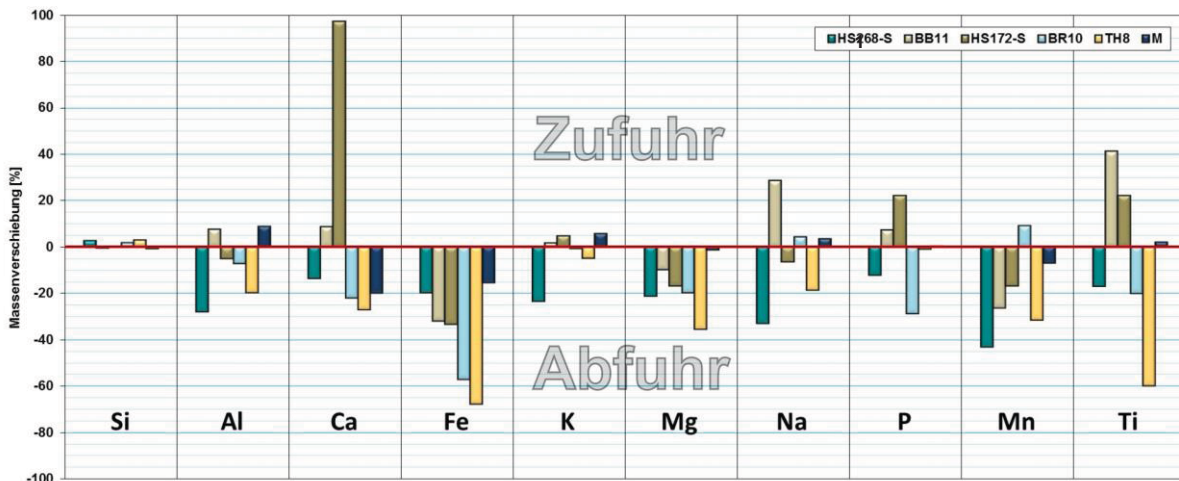


Abbildung 12: Massenbilanzierung der jeweiligen Elementkonzentration in gebleichten Sandsteinen bezogen auf die Elementkonzentration (g/kg) in ungebleichten Sandsteinen (basierend auf ICP-MS/OES- und RFA-Analysen). Datengrundlage siehe Tabelle 2, weitere Erläuterungen im Text.

Die Lösung/Präzipitation von Feldspäten bzw. Tonmineralen ist geochemisch kaum sichtbar. Von allen beprobten Lokalitäten zeigt hier die Bohrung HS168-S die markantesten Unterschiede der Konzentrationen feldspat- bzw. tonmineralbildender Elemente (Al, K, Na) zwischen den beiden Phänotypen, d.h. eine Abfuhr dieser Elemente in gebleichten Sandsteinen, was auf Minerallösung schließen lässt.

Die petrophysikalischen Eigenschaften Porosität und Permeabilität der gebleichten und ungebleichten Sandsteine korrelieren wenig bis gar nicht mit den geochemischen Analysedaten, d.h. es gibt keinen konkreten Zusammenhang (Abbildung 13). Lediglich die Dichte korreliert erwartungsgemäß positiv mit den eisenreicheren, roten Gesteinstypen.

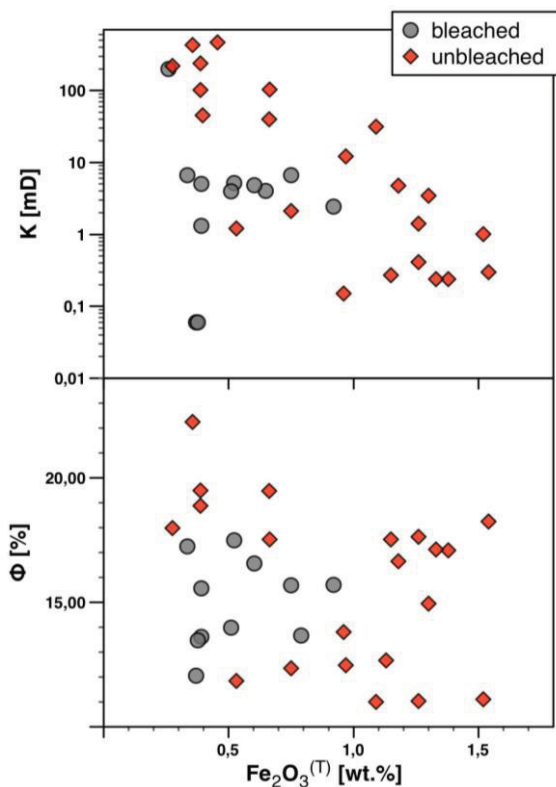


Abbildung 13: Das Variationsdiagramm zeigt den Eisen-Gesamtgehalt ($\text{Fe}_2\text{O}_3^{(T)}$ in Gew.-%) gegenüber der Porosität Φ und der Permeabilität K.

1.4.4 Modellierungen

Versenkungsmodellierung:

Das Versenkungsmodell wurde mit Hilfe der Software PetroMod11 1D Express (Schlumberger/IES) erstellt. Die für ein solches Model notwendigen Kalibrationsdaten entstammen Proben des Kupferschiefers, kalibriert wird durch Temperaturdaten,

in diesem Falle sind es VRr (Vitrinitreflektion) Werte des organischen Materials des Kupferschiefers. Mit diesen Werten wird der Inkohlungsgrad und damit die Reife thermische organischen Materials beschrieben und ein Bezug zum überlagernden Gesteinspaket hergestellt. An mehreren Aufschlussproben aus dem Kupferschiefer des Richelsdorfer Gebirges wurde zuerst der Gesamtkohlenstoffgehalt (TOC) bestimmt. Dieser beläuft sich auf durchschnittlich 8 % TOC, die Proben enthalten demnach genug organisches Material für die mikroskopischen Untersuchungen. Das organische Material liegt in diesen Proben als ein Netzwerk aus feindisperssem Kerogen vor.

Es wurde also nicht direkt die VRr sondern die Bitumininit-Reflektion (BRr) bestimmt und entsprechend publizierter Verfahren umgerechnet. Aus diesen Werten wurde dann die maximale Versenkungstemperatur bestimmt. Es werden zwei Temperaturen angegeben, da die thermische Reife sowohl durch tiefe Versenkung als auch durch hydrothermale Überprägung erreicht werden kann. Letztere gilt aufgrund der räumlichen Breite der beprobten Lokationen bei gleichzeitiger Konsistenz der Daten als wenig wahrscheinlich (Tabelle 3).

Tabelle 3: VRr und BRr Daten des Kupferschiefers des Richelsdorfer Gebirges und die berechnete Maximaltemperatur.

Probe	BRr [%]	VRr [%]	Tmax burial [°C]	Tmax hydro [°C]
10427	1,0	1,2	152,3	178,8
10429	1,1	1,3	157,9	187,7
10430	1,2	1,4	162,0	194,2
10431	1,1	1,3	154,5	182,3
10433	1,1	1,3	155,6	184,1
10434	1,0	1,2	148,8	173,2
Ø	1,1	1,3	155,3	183,6

Die VRr liegt im Durchschnitt bei 1,3 %, daraus ergibt sich eine maximale Versenkungstemperatur von durchschnittlich 155 °C für den Kupferschiefer. Die darüber liegenden Einheiten des Unteren Buntsandsteins weisen eine niedrigere Temperatur auf, durchschnittlich 135-140 °C. Für die Phase der Versenkung wurde ein durchschnittlicher Wärmefluss von 60 mW/m² angenommen, in der Hebungsphase wurde dieser auf 70 mW/m² erhöht (Allen und Allen, 2005). Die angenommenen Mächtigkeiten und Lithologien für Kupferschiefer, Zechstein, Buntsandstein, Muschelkalk, Keu-

per sowie der tertiären und quartären Sedimente ergeben sich aus eigenen Betrachtungen und den gemittelten Werten der Arbeiten von Kulick et al. (1984), Motzka-Nöring (1987) und den Bohrprofilen des HSVV Eschwege.

Die Mächtigkeiten für die jurassischen und kretazischen Sedimenteinheiten ergeben sich aus der gesamten Sedimentbedeckung, die durch die Kalibrierungsdaten gefordert wird (Abbildung 14).

Layer	Top [m]	Base [m]	Thick. [m]	Eroded [m]	Depo. from [Ma]	Depo. to [Ma]	Eroded from [Ma]	Eroded to [Ma]	Lithology	PSE	TOC [%]
Quaternary	0	5	5		2.50	0.00			Sandstone (typical)		
Cretaceous	5	5	0	550	142.00	95.00	95.00	75.00	Sandstone (clay rich)		
Jurassic (Malm)	5	5	0	550	160.00	142.00	95.00	72.00	Limestone (micrite)		
Jurassic (Dogger)	5	5	0	550	177.00	160.00	95.00	70.00	Marl		
Jurassic (Lias)	5	5	0	550	200.00	177.00	95.00	68.00	Shale (typical)		
Triassic (Keuper)	5	5	0	100	225.00	200.00	95.00	65.00	Marl		
Triassic (Muschelkalk)	5	5	0	210	245.00	225.00	95.00	65.00	Limestone (micrite)		
Triassic (Buntsandstein)	5	505	500		250.00	245.00			Sandstone (arkose, clay rich)		
Permian (Zechstein1)	505	555	50		252.00	250.00			Limestone (micrite)		
Permian (Zechstein2)	555	605	50		254.00	252.00			Shale (typical)		
Permian (Zechstein3)	605	655	50		256.00	254.00			Anhydrite		
Kupferschiefer	655	660	5		258.00	256.00			Shale (organic rich, 8% TOC)	Source Rock	8.00
						258.00					

Abbildung 14: Eingangsdaten für die Versenkungsmodellierung.

Das fertige Modell zeigt die Versenkung der modellierten Gesteinspakete (Abbildung 15). Die maximale Versenkung erfolgte in der Mittleren Kreide, gefolgt von einer Hebungphase in der Oberkreide. Der Miozäne Vulkanismus (Wärmefluss 80 mW/m^2) hat keinen Einfluss mehr auf die thermische Reife (Ausnahmen z.B. Kontakmetamorphose bis zur Aufschmelzung des Buntsandstein an der Blauen Kuppe, Buchitbildung). Dieser wäre erst wieder bei einem abnorm hohen Wärmefluss von 200 mW/m^2 wirkungsvoll. Apatitspaltspuranalysen der Arbeitsgruppe von Eynatten der Universität Göttingen bestätigen die ermittelten Temperaturparameter und damit das Versenkungsmodell. Die P/T- Bedingungen liegen im Jura demnach bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 750-900 bar und 2500 m Sedimentbedeckung, wenn man hydrothermale Vorgänge ausschließt. Im Einklang mit früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe Kley lässt sich die strukturelle Entwicklung des Sontragrabens darstellen (Abbildung 16).

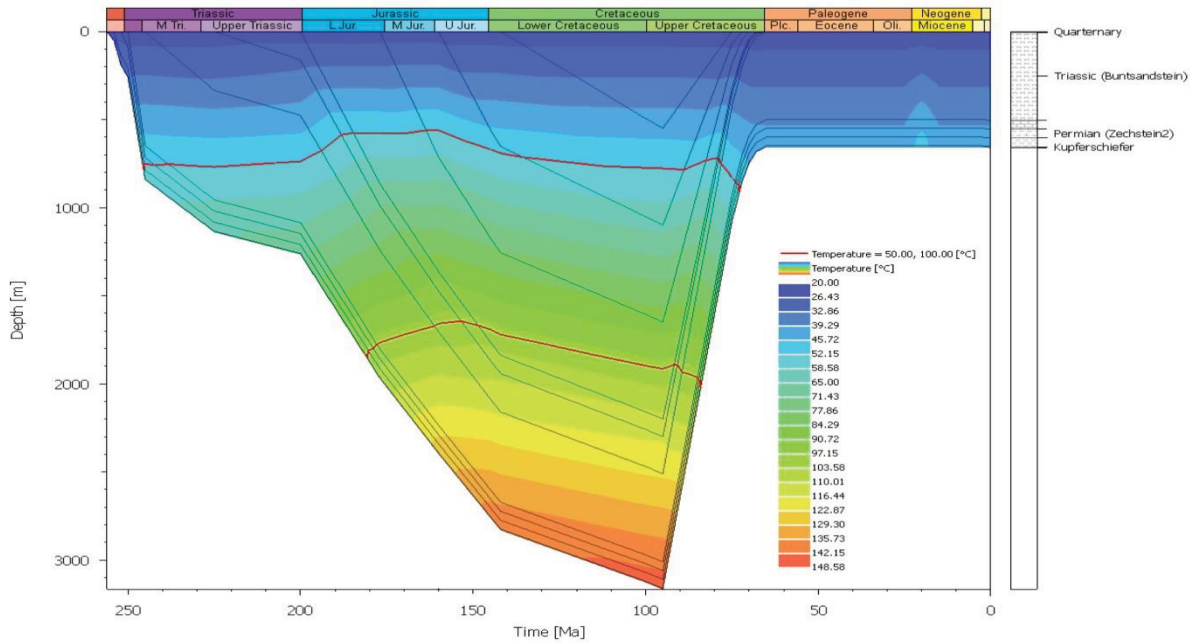


Abbildung 15: Rekonstruktion des Temperaturverlaufs während der Versenkung und Hebung/Inversion des Sontraer Buntsandstein.

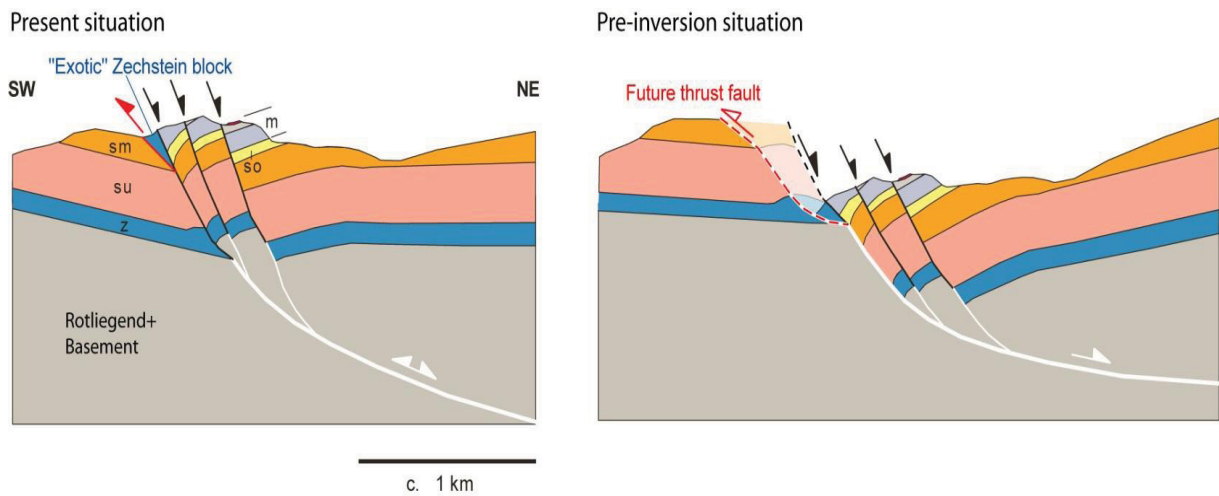


Abbildung 16: Situation des Sontragrabens im Postinversions- und Präinversionsstadium (Abbildung freundlicherweise von J.Kley zur Verfügung gestellt)

Reaktionswegmodellierung:

Die Reaktionswegmodellierung wurde mit Hilfe des Freeware Programms PHREEQCi erstellt. Das Model basiert auf den mineralogischen Daten die über verschiedene Analyseverfahren (siehe Methoden) erhoben wurden. Das generelle Problem einer solchen Modellierung liegt darin, dass nur der „present day“ Status be-

kannt ist. Die Paläomineralogie kann zum größten Teil aus dem Ist-Zustand bestimmt werden, über die Paläofluidchemie liegen keine Daten vor. Das führte dazu, dass hier ein einfaches $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -System angenommen wurde. Die dem ganzen System zugrundeliegende Reaktionsgleichung für kinetische Minerallösung ist eine modifizierte Version von Lasaga (1998), die Parameter für die Reaktionsraten der Fluid-Mineralreaktionen entstammen Palandri und Kharaka (2004). Diese Gleichung wurde von Pieter Bertier vom Lehrstuhl für Ton- und Grenzflächenmineralogie der RWTH Aachen in eine PHREEQCi kompatible Form übersetzt. Das Reaktionsfluid wurde programmbedingt als zwei separate Phasen modelliert; eine flüssige Phase und eine gasförmige Phase. Folgende initiale Grundannahmen wurden für die flüssige Phase getroffen: $\text{pH} = 7$, $\text{pe} = 4$, $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 1$; folgende Grundannahmen für die gasförmige Phase: $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{p}_{\text{CO}_2} = 2\text{ atm}$. Der Druck bleibt über die Zeit unverändert, was einem unendlichen Reservoir entspricht. Der Reaktionszeitraum beträgt 1 Ma. Entsprechend der vermuteten ursprünglichen Gesteinszusammensetzung wurden folgende reaktive Minerale aus der programminternen LLNL-Datenbank (Lawrence Livermore National Laboratory) entnommen: Albit, Annit, Kaolinit, Hämatit, Dolomit, Mikroklin, Ca-Nontronit, K-Nontronit, Mg-Nontronit, Na-Nontronit, Quartz, Ca-Saponit, K-Saponit, Mg-Saponit, Mg-Saponit. Die unterschiedlichen Tonmineralphasen (Nontronit und Saponit) wurden ausgewählt um der ursprünglichen Smektit Zusammensetzung (dioktahedral und trioktahedral) möglichst nahe zu kommen. Folgende Mineralphasen wurden, entsprechend dem jetzigen Ist-Zustand des Probenmaterials und geologischem Verständnis, zur Lösung und Fällung zugelassen: Albit, Ankerit, Aragonit, Kalzit, Chamosit, Klinochlor, Dolomit, Hämatit, K-feldspat, K-Illit, Wf-Illit (von Pieter Bertier für frühere Arbeiten selbst berechnete Illitphase, Wf = Westfal) Kaolinit, Quartz, Siderit. In diese Sammlung wurden mehr Minerale aufgenommen als momentan beobachtet und eventuellen intermediären Phasen Rechnung zu tragen. Es zeigt sich, dass das System unter den gewählten Parametern sehr stabil ist, es findet nur wenig Lösung und Fällung statt. Geringe Reaktionen sind im System Kaolinit-Illit (Abbildung 17) und im Karbonat-Oxid System (Abbildung 18) zu beobachten, Quarzfällung tritt ebenfalls auf.

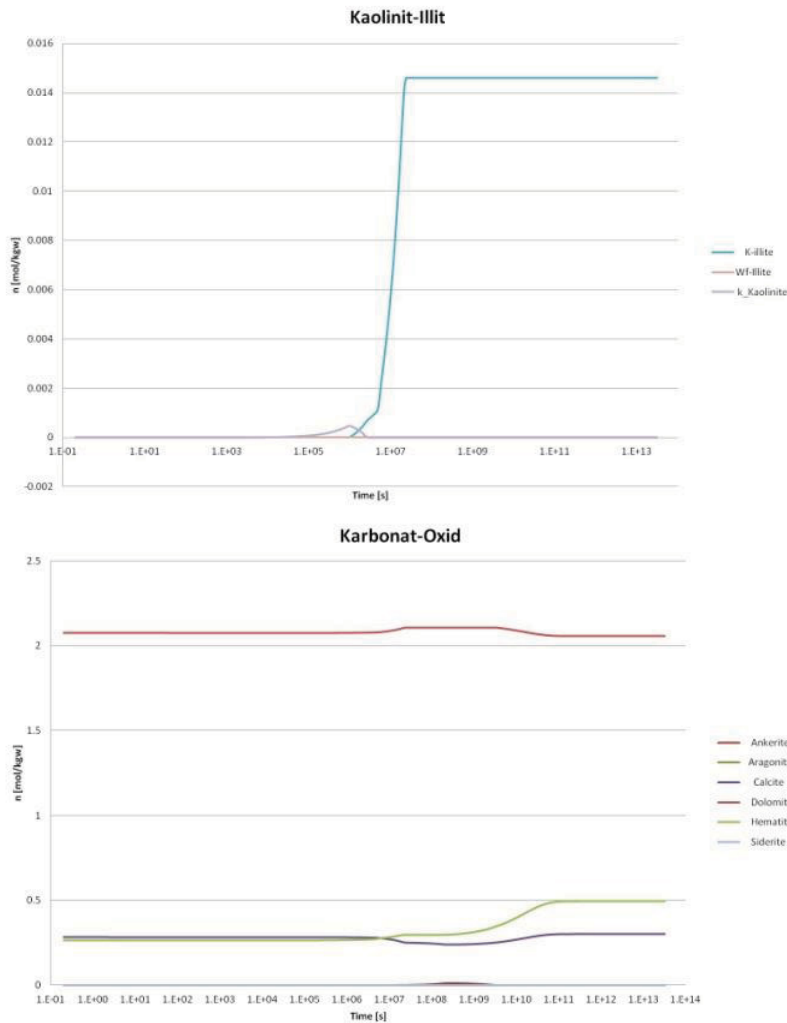


Abbildung 17: Das Beispiel-Diagramm zeigt die modellier- te Menge an Mineralsubstanz über der Zeit. Nach anfänglicher Bildung von wenig Kaolinit wandelt sich dieser zu Illit um. Weitere Illitbildung aufkosten der Smektite. Das K entstammt dem K-Nontronit.

Abbildung 18: Ge- zeigt ist die Menge an u.a. karbonati- scher Mineralsub- stanz über der Zeit. Nach anfänglicher Bildung von Ankerit und Kalzit löst sich der Kalzit und bildet mehr Ankerit. Dieser löst sich wiederum und bildet Kalzit und Hämatit.

Es zeigt sich, dass einige Mineralphasen zwar Übersättigung erreichen, jedoch nicht ausfallen. Das größte Problem stellen die Smektite dar. Diese enthalten zu wenig Aluminium um eine Tonmineralneubildung zu initiieren, gleichzeitig zeigen besonders die Saponite nicht das erwartete Lösungs-/Umwandlungsverhalten. Grundsätzlich lassen sich aber die Prozesse der Umwandlung von Kaolinit zu Illit, welcher sowohl vom pH-Wert als auch vom Ionenangebot abhängt, sowie die Lösungs-/Fällungsprozesse von Karbonaten, welche vom pH-Wert und von der Bikarbonatkonzentration abhängen, beobachten. Beide Prozesse hängen sowohl direkt (HCO_3^-) als auch indirekt (pH) mit der CO_2 Konzentration zusammen. Die Modellierungsarbeiten werden im Rahmen der Dissertation J. Köster fortgesetzt.

1.4.5 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

Die Mineralogie der Proben wurde mit Polarisationsmikroskopie (PL), Kathodolumineszenzmikroskopie (KL), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Mikrosondenanalysen (MS), sowie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) bestimmt. Aus den Verwachsungsbeziehungen der detritischen mit den authigenen Mineralphasen wurden der Diagenesepfad rekonstruiert und einige Fluid-Mineralreaktionen definiert, die mit CO₂ entweder unmittelbar, in Form von Karbonatfällung, oder mittelbar, über die Kontrolle des pH-Wertes durch CO₂, in Verbindung stehen können. Die geochemische Charakterisierung erfolgte durch die Methoden der Röntgenfluoreszenz (RFA), Directly Coupled Evolved Gas Analysis (DEGAS) und Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS/-OES). Dabei ergaben sich für die gebleichten Proben eine Abnahme des Fe-Gehaltes und Hinweise auf die Beteiligung von Kohlenwasserstoffen (KW) bei der Bleichung. Aufgrund der extrem geringen erhaltenen Mengen konnte die Art der KW jedoch nicht genau identifiziert werden. Es scheint sich jedoch um kurzkettinge KWs zu handeln. In Zusammenarbeit mit der RWTH Aachen wurden komplementär noch Vitritreflexionsmessungen (VRr), XRD-Rietveld, BET und die Bestimmung des freien und adsorbierten Fe durchgeführt. In der makroskopischen Betrachtung von Aufschlüssen lassen sich, bezogen auf die Fazies der Ablagerung mehrere Bleichungstypen unterscheiden (schichtgebunden, diffus, assoziiert mit Ton/Sand Wechsellagen, kluftgebunden). Diese Phänotypen treten in verschiedenen Ablagerungsmilieus unterschiedlich häufig auf (Abb.2.). Beispielsweise dominiert der schichtgebundene Typ (50-60%) und kommt vor allem in schwach zementierten und laminierten Rinnenablagerungen vor. Im äolischen und lakustrinen Milieu ist dieser Bleichungstyp ebenfalls häufig. Die diffuse Bleichung (40-50 %) dominiert in Ablagerungen verzopfter Flusssysteme und bildet häufig dünne, helle Säume um Tonlasten und -lagen, was für eine Fe-Mobilisierung durch ein reduzierendes Fluid spricht. Ein weiterer Typ ist an Ton-Sand Wechsellagen (~10 %) gebunden und findet sich vor allem in Überflutungs- und Seesedimenten. Kluftgebundene Bleichung ist im Aufschluss generell eher selten zu beobachten. Eine direkte Korngrößenabhängigkeit scheint bei kluftgebundener Bleichung nicht gegeben.

1.4.6 Gegenüberstellung der Ergebnisse zu den vorgegebenen Zielen

1. *Welcher Prozess verursachte die Bleichung des rot gefärbten Buntsandsteins? Ist dieser Prozess mit Elementtransfer verbunden (z.B. Fe-Mobilisierung) und kann er zeitlich eingestuft werden (Ablagerung/Bodenbildung vs. Diagenese)?*

Die Bleichung ist mit der Reduktion und Abfuhr von Fe^{3+} bzw. mit der generellen Mobilisierung und Verarmung von Fe verbunden (Abbildung 19). Dies haben mikroskopische, geochemische und röntgendiffraktometrische Analysen gezeigt.

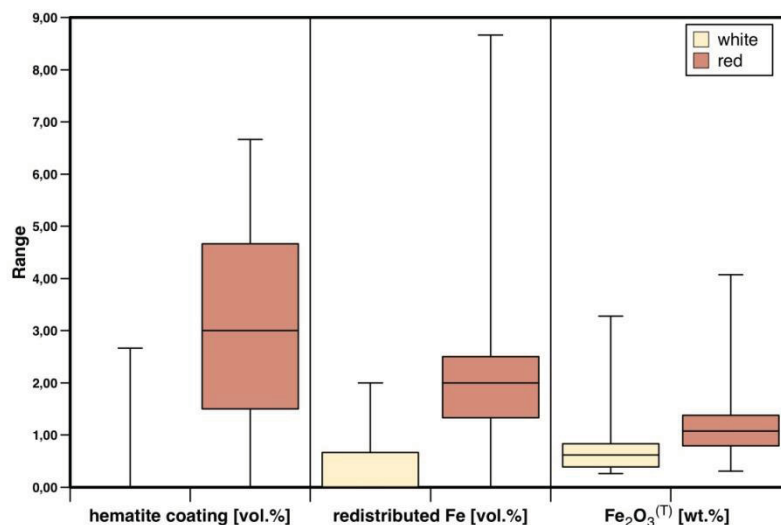


Abbildung 19: Verteilung von Fe^{3+} in den untersuchten Proben. Es zeigt sich eine deutliche Verarmung von dreiwertigem Eisen in den gebleichten Proben.

Anhand der Dünnschliffe konnten zwei Typen von Bleichung unterschieden werden: (a) Schichtgebunden (stratiform), entstanden vor der maximalen Versenkung während der frühen Diagenese; (b) Kluftgebunden, entstanden nach der maximalen Versenkung während der tertiären vulkanischen Ereignisse. Schichtgebundene Bleichung: die K/Ar Datierung von Illiten weist auf die gleiche Illitgeneration in gebleichten und ungebleichten Proben hin. Da die Illite kernrandständig aufwachsen, ist von einem Bleichungsvorgang vor der Illitgenese auszugehen. Das Bleichungsagens konnte nicht einwandfrei identifiziert werden. Kluftgebundene Bleichung: Stress-Feld-Analysen der AG Kley weisen auf eine Bildung der gebleichten Klüfte zur Zeit des Miozäns hin. Die Orientierung der Klüfte entspricht auch der Vorzugsrichtung der CO_2 -Vorkommen und der Basaltgänge, die mit miozänem Vulkanismus in Zusammenhang stehen. DEGAS-Messungen entlang von Profilen über gebleichte Klüfte belegen eine Beteiligung von Kohlenwasserstoffen an der Bleichung. Generell lässt

sich die Aussage treffen, dass die gebleichten und ungebleichten Sedimente im Raum Sontra geochemisch nur geringe, aber signifikante mineralogische und geochemische Unterschiede aufweisen. Neben einer leichten Eisenverarmung sind die gebleichten Proben durch eine Anreicherung von karbonat- bzw. kalzitbildenden Elementen wie Ca, sowie durch eine leichte Anreicherung von Ti und vergesellschafteten Übergangsmetallen aufgrund von Leukoxenneubildung gekennzeichnet. Pedogenese-bezogene Bleichungen des Buntsandstein konnten bereits durch die Beprobung ausgeschlossen werden.

2. Welche Wechsel der Reservoirgesteinszusammensetzung können auf mögliche (CO₂-) Fluid-Gesteinsreaktionen zurückgeführt werden?

Die Diageneseentwicklung (Paragenese) wurde mit Hilfe von optischen und elektronenmikroskopischen Verfahren bestimmt. Diagenetische Prozesse sind vom Ionenangebot der Fluide abhängig, das wiederum stark durch die Azidität (pH) und das Redoxpotential (Eh) gesteuert wird. CO₂ spielt bei der pH-Kontrolle eine große Rolle, CO₂-Entgasungen sind aus der Region bekannt. Schwefelspezies sind nicht belegbar, da heute keine bedeutsamen Sulfate/Sulfide im Buntsandstein gefunden werden können, aber in der diagenetischen Entwicklung während des Meso- und Känozoikums (Gaupp & Baaske 1998) eine erhebliche Rolle gespielt haben können. Die aus den Beobachtungen ableitbaren Fluid-Mineralreaktionen sind die mengenmäßig geringen (Um-)Bildungen und Lösungen von Silikaten, Tonmineralen und Karbonaten.

Folgende Mineralreaktionen konnten in den Proben nachgewiesen werden: Lösung/Mobilisierung von Hämatit (Bleichung, pH- und Eh-kontrolliert), Lösung von Feldspäten (CO₂-Beteiligung in der Literatur beschrieben, mikroskopisch und in Autoklavenexperimenten mit scCO₂ an monomineralischem Pulver nachgewiesen), Bildung von Tonmineralen (pH-kontrolliert und in PHREEQC Modellierung im System reines H₂O+CO₂ nachvollzogen), Lösung / Dedolomitierung und Fällung von Karbonaten (Kalzit tritt in gebleichten Klüften auf und verdrängt Dolomit in Großsporen, Fe-reiche Zentren der Kalzitkristalle werden als Verbindung zur Bleichung interpretiert). Zonierungen der authigenen Karbonatzemente, die sich durch die Fe- und Mn-Gehalte bzw. deren Verhältnis ergeben, lassen außerdem Schlüsse über die pH- und Eh-Bedingungen während der Präzipitation zu und liefern wichtige Hinweise über die mögliche Fluidchemie. Feldspat- und Karbonatalteration werden in Wendler et al.

(2012) beschrieben, diese Veröffentlichung basiert auf den Ergebnissen von COMICOR (online in Int. J. Earth Sci. DOI: 10.1007/s00531-011-0671-1).

Sowohl für die stratiformen, als auch für die kluftgebundenen Bleichungen muß eine Beteiligung von Kohlenwasserstoffen angenommen werden. Ohne deren Beteiligung wäre allein durch CO₂-Einwirkung mit mengenmäßig noch geringeren Alterationen zu rechnen.

3. Welche Auswirkung haben solche Fluid-Gesteinsreaktionen auf die Porositäts- und Permeabilitätseigenschaften der Gesteine?

Von der AG Nover durchgeführte petrophysikalische Messungen zeigen eine breite Streuung und keinen eindeutigen Trend. Proben mit erhöhten Tonmineralgehalten zeigen generell eine niedrigere Permeabilität. Rote/ungebleichte Proben weisen erwartungsgemäß aufgrund des erhöhten Eisengehalts eine etwas höhere Dichte auf. Die Autoklavenversuche ergaben keine nennenswerte Änderung der Porosität nach der Behandlung mit scCO₂, aber eine Erhöhung der Permeabilität um mehrere Größenordnungen. Durch elektronenmikroskopische Analysen (MS und REM), durchgeführt am Institut für Geowissenschaften (IGW) in Jena an Material vor und nach der Behandlung, konnte eine Lösung von Tonmineralen belegt werden.

4. Welche Zusammensetzung haben diese Fluide und woher stammen sie?

Da keine messbaren Flüssigkeitseinschlüsse gefunden wurden, konnten die chemisch-physikalischen Parameter des reaktiven Fluids nicht bestimmt werden. Untersuchungen der C/O Isotope an Karbonaten waren nicht sehr aufschlussreich. Die $\delta^{13}\text{C}$ Werte liegen im Bereich des Mantel-CO₂ (-2,8‰ bis -8,5‰), eine kohlenwasserstoff-bürtige Beteiligung bei der Karbonatgenese kann daher ausgeschlossen werden. Die $\delta^{18}\text{O}$ Werte liegen im Bereich der meteorischen Wässer (-6,3‰ bis -7,8‰), es wird also „leichtes Wasser“ für die Karbonat-Genese angenommen. Die von der AG Kley durchgeführten Isotopenuntersuchungen an aktiven Quellen zeigen den gleichen Trend, eine Beteiligung von Fluiden aus dem Zechstein ist eindeutig.

Die Analyse der Fluide aus den Autoklavenexperimenten zeigte eine deutliche Anreicherung von Si, K, Al, Ca, Mg, Mn, Li und Ba. Diese Elemente können nur aus dem Mineralbestand der Gesteinsproben stammen und bestätigen die Lösung von Gesteinskomponenten (v.a. Tonminerale, Karbonate) durch CO₂-haltige Fluide.

5. Kann das Ausmaß und die Verbreitung der Fluidmigration durch spezifische Mineralreaktionen nachverfolgt werden?

Aus den „Punktdaten“ der Bohrkerne konnte keine räumliche Fluidmigration geometrisch präzise definiert werden. Mithilfe der Aufschlussbearbeitung konnten zwar die Bleichungen entlang von stratiformen bevorzugten Wegsamkeiten verfolgt werden, aber eine laterale Beprobung über eine Störungsbahn hinweg konnte nicht vorgenommen werden. Der geplante Bau der Tunnelstrecken hätte hier Abhilfe geschaffen und die 2D evtl. 3D Untersuchung der Migrationsfronten ermöglicht. Im Falle der gebleichten Klüfte lässt sich feststellen, dass die Bleichung nur wenige mm, die Umbildung von Karbonaten (Dedolomitisierung) im Dünnschliffbild wenige cm weit reicht. Durch die Geländearbeit konnte außerdem gezeigt werden, dass sich Bleichung im Aufschluss über mehrere Meter bis 10er-Meter hinweg ausbreiten kann. Aus anderen Fallbeispielen lässt sich diese Form der stratiformen Bleichung über 100e Meter verfolgen (Haardt-Sandstein am Oberrheingraben, Gaupp & Baaske 1998).

6. Unter welchen Druck- und Temperaturbedingungen liefen die beobachteten Reaktionen ab?

Mit Hilfe der VRr an organischem Material aus dem tieferliegenden Kupferschiefer wurde ein 1D Versenkungsmodell der Reservoirseinheiten erstellt. Daraus konnten P/T-Bedingungen abgeleitet werden (max. Versenkung: 140°C, ≈750-900bar). Durch die K/Ar-Datierung kann die Paragenesesequenz in die Versenkungskurve eingehängt werden. Die Temperaturbedingungen konnten durch die fortgeschrittene Illitkristallinität bestätigt werden. Unabhängige AFT-Messungen (Apatite-Fission-Track-Analysis) der Universität Göttingen an Material aus dem Unteren Buntsandstein bestätigen die o.a. Annahmen zur thermischen Entwicklung (pers. Komm. von Eynatten). Die Illitbildung lief demnach im Jura innerhalb eines Temperatur-Intervalls von

ca. 90 bis 130°C ab. Die Bleichung lag direkt vor diesem Zeitintervall bzw. überlappte sich mit diesem.

Die kluftgebundene Bleichung wird dem miozänen Vulkanismus zugeordnet.

7. Sind die mächtigen Tonablagerungen des Röts (Oberer Buntsandstein) geeignete Deckgesteine für die potentiellen Reservoirgesteine des Unteren und Mittleren Buntsandstein um CO₂ abzuschließen?

Ablagerungen des Röts konnten aufgrund des schlechten Zustands des Materials nicht untersucht werden. Viele der Röt-Einheiten zeigten Verwitterungserscheinungen und Abplatzungen aufgrund des fehlenden lithostatischen Auflastdrucks. Das Material war daher nicht für die Untersuchung von in situ Lagerstättenbedingungen geeignet. XRD-Analysen an gebleichten und ungebleichten Tonsteinen aus dem Unteren Buntsandstein zeigten keinerlei messbare mineralogische Unterschiede (anders als am Rand des Oberrheingrabens), von der Abfuhr von Fe in den gebleichten Einheiten abgesehen. Ein signifikanter Unterschied im Bruchverhalten des Tonsteins, wie es z.B. bei Kaolinitisierungsreaktionen zu erwarten wäre, lies sich nicht bestätigen. Für die meisten im Gelände erfassten Bleichungen stellten die ungebleichten Ton- und Tonsiltstein-Einschaltungen des Buntsandstein eine effektive Barriere dar (Versenkungstiefe 1,6 bis 2km, Temp. >90°C), soweit dies aus den hier gemachten Beobachtungen abgeleitet werden darf (keine cross-stratum-Bleichungen ohne Klüfte).

8. Kann die „seal integrity“ der Deckschichten durch die vermutete Fluidzusammensetzung zerstört werden?

Aufgrund der vorher beschriebenen Unwägbarkeiten konnte diese Fragestellung nicht behandelt werden. Durch die Projektgruppe „CO₂Seals“ wurde die Fragestellung der „seal integrity“ von potentiellen Deckschichten an unterschiedlichem Probenmaterial umfassend untersucht.

2. Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der zahlenmäßige Verwendungsnachweis wurde von den jeweiligen Verwaltungen der beteiligten Universitäten erstellt und dem PTJ bereits übermittelt. Die einzelnen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises wurden planmäßig und in Übereinstimmung mit der gewährten Mittelumwidmung ausgegeben.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die in diesem Vorhaben verwendete Methodik beruht auf standardisierten Verfahren, die zur Klärung sedimentologischer und mineralogischer Fragestellung weithin verwendet und anerkannt werden. Darüber hinaus wurde eine Methode zur Herstellung von Gesteinsplugscheiben entwickelt um optisch auf Dünnschliffmaßstab einzelne Minerale und Poren vor und nach den Laborexperimenten mit scCO₂ gezielt untersuchen zu können.

4. Nutzen und Verwertbarkeit im Sinne des Verwertungsplans

Die in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen leisten einen verwertbaren Beitrag zum Verständnis von CO₂-induzierten Fluid-Mineralreaktionen. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass durch CO₂-haltige Fluide die Porenraumentwicklung des Probenmaterials beeinflusst wird. Eine zweiphasige, aber volumetrisch sehr unterschiedliche Bleichung konnte erfasst werden. Allerdings ist aus den Beobachtungen keine ausschließlich auf CO₂ zurückzuführende Bleichung definierbar. Kohlenwasserstoffe spielten hier mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit eine Rolle, die Beteiligung von Schwefelspezies ist anzunehmen. Damit sind diese Informationen aber auch realitätsnah und können den natürlichen Rahmenbedingungen von CO₂-Injektionsfällen entsprechen. Diese Daten sind für die Entwicklung realitätsnaher Entwicklungsmodelle und die Bewertung von potentiellen Speicherhorizonten unabdingbar. Das Probenmaterial und alle gewonnenen Informationen werden für zukünftige Untersuchungen archiviert. Ein Großteil der Ergebnisse wurde publiziert und auf nationalen und internationalen Fachtagungen einem interessierten Publikum präsentiert. Durch die in diesem Verbundprojekt durchgeführten Diplom- und Bachelorar-

beiten, sowie Dissertationen konnte der wissenschaftliche Nachwuchs gefördert und für das Thema sensibilisiert werden. Die erfolgreiche Zusammenarbeit mit anderen Stellen führte unter anderem zur Initiierung des Projektes „CO2Vaults“. Die erzielten Ergebnisse fließen in das Projekt „Plausibilitätsanalyse und Neukartierung von Störungen im Gebiet Werra“, in Zusammenarbeit mit der K+S Kassel, mit ein. Somit ist eine Verwertbarkeit sowohl in wissenschaftlicher wie auch in wirtschaftlicher Hinsicht gegeben.

5. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Besonders auf dem Colorado Plateau sind beispielsweise durch die Arbeiten von Kampmann et al. (2009, 2010) und Dockrill und Shipton (2010) neue Ergebnisse zur Reaktion von Rotsandsteinen mit CO₂ bekannt geworden. Auf dem Colorado Plateau ist ein hervorragender und sehr großer natürlicher Analogfall verfügbar. Hier existieren CO₂-Quellen und CO₂-Migrationswege entlang von Störungen wie beispielsweise den Salt Wash Graben und der Little Grand Wash Fault. Dockrill und Shipton (2010) beschreiben Störungsbahnen die als Migrationswege für CO₂-haltige Grundwässer dienen. Diese Störungen zapfen vermutlich auch tieferliegende CO₂-Reservoirs an. Die mit diesen Störungen assoziierten Klüfte sind teilweise gebleicht und mit Kalzit gefüllt. Es werden auch geringe Vorkommen von Kohlenwasserstoffen beschrieben, die als Redox Partner für die Bleichung gewirkt haben können. Ähnliche Beobachtungen wurden auch im bearbeiteten Buntsandstein gemacht. Die Arbeiten von Kampmann et al. (2009, 2010) beschreiben ebenfalls CO₂-haltige Wässer auf dem Colorado Plateau. CO₂-Entgasung ist hier sogar für die Aktivität des Crystal Geyser verantwortlich. Weiterhin wird beschrieben, dass diese CO₂-Wässer in entscheidendem Maße für die Lösung von Silikaten (K-Feldspäte, Plagioklase) und die damit einhergehende Bildung von Tonmineralen (Kaolinit, Smektit) verantwortlich sind. Die Ausfällung von Karbonatmineralen wird ebenso beschrieben wie die augenscheinliche Bleichung von Klüften. Als Bleichungsagens wird hier ein SO₄²⁻ - H₂S bzw. CO₂ – CH₄ System angenommen. Besonders Methan ist ein passender Redox-Partner für die Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺. Darüber hinaus wird die Löslichkeit von Hämatit durch die Erniedrigung des pH, bedingt durch die hohe CO₂ Konzentration, positiv

beeinflusst. Ähnliche Mineralreaktionen finden nach unseren Untersuchungen auch im Buntsandstein statt.

Im nationalen Rahmen wurden Reservoirgesteine am GFZ Potsdam untersucht (z.B. Reservoirseinheiten der Stuttgart Formation im Rahmen von CO₂SINK und CO₂MAN). Integrität von Deckgesteinen wurde an der RWTH Aachen und KIT Karlsruhe im Rahmen des CO₂Seals Projektes untersucht. Besonders mit der Arbeitsgruppe der RWTH Aachen bestand und besteht auch weiterhin ein intensiver Informationsaustausch zur gemeinsamen Auswertung und um redundante Arbeiten zu verhindern.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Tagungsbeiträge und Meetings:

Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Köster, J., Hilse, U., Gaupp, R., Nover, G. (2010) **CO₂-sequestration: Permeability variations of the Buntsandstein sandstone under the influence of supercritical carbon dioxide**, DMG, Münster, Abstract Volume, p.44

Hilse, U., Pudlo, D., Gaupp, R. (2011): **Element mobilization and mineral (re-) precipitation in sedimentary rocks from Central Germany on a microscopic scale**. Geophysical Research Abstracts, Vol. 13, EGU2011-13821-1, EGU General Assembly 2011

Hilse, U., Goepel, A., Pudlo, D., Gaupp, R. (2011): **Fluid-characterization by combined geochemical and evolved gas analysis in Rotliegend sandstones of the Altmark area**. Annual Status Meeting of the CLEAN project, GFZ Potsdam, 27.-28.01.2011.

Hilse, U., Pudlo, D., Gaupp, R. (2010): **Geochemical variations in German Buntsandstein and Rotliegend sandstones-the main CO₂ reservoir rocks in Germany**, Goldschmidt, Knoxville/USA, Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 74, Issue 11, Supplement 1, p.A405

Hilse, U., Goepel, A., Pudlo, D., Heide, K., Gaupp, R. (2010) **Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments by directly coupled evolved gas analysis (DEGAS)**. IMA, Budapest/Ungarn, Acta Min. Petro. Abstract Series, Vol. 6, p.701

Hilse, U., Goepel, A., Pudlo, D., Heide, K., Gaupp, R. (2010) **Characterization of CO₂-induced (?) bleaching phenomena in German red bed sediments by combined geochemical and evolved gas analysis**, EGU, Wien/Österreich, J. Geophys. Res. Abstracts, Vol. 12, p.1684-1685.

Kasch, N., Kley, J., van Geldern, R., Köster, J., Wehrer, M., Wendler, J. (2010): **Effects of CO₂-rich fluids on a redbed reservoir: outcrop analogue study from the Buntsandstein (Germany)**. AGU, San Francisco/USA Abstract Volume, GC31B-0872

Kasch, N., Kley, J., Köster, J., Martienßen, T., Wehrer, M., van Geldern, R. (2010) **Joint-related bleaching in the Buntsandstein: An indicator of migrating CO₂-rich fluids?**, GV, Darmstadt, Schriftenreihe Deut. Ges. Geowiss., 68, p.291

Kasch, N. (2010): **Liefert die CO₂-Versenkung einen Beitrag zum Klimaschutz?**, öffentlicher Vortrag, NABU Saale-Holzlandkreis Jena

Kasch, N., Hunger, Y., Kley, J., Martienßen, T., van Geldern, R. (2009) **Kluftgebundene Bleichung im Buntsandstein der Vorderrhön und Nordhessens**, TGV, Jena

Kasch, N., Kley, J., Köster, J., Wendler, J., Martienßen, T., van Geldern, R., Gaupp, R. (2010) **Fracture-related fluid migration and fluid-rock interaction in outcrop analogues of Buntsandstein reservoir rocks (southern Thuringia and northern Hesse)**, EGU, Wien/Österreich, J. Geophys. Res. Abstracts, Vol. 12, p.13194

Köster, J., Wendler, J., Pudlo, D., Gaupp, R. (2009), **Fault related bleaching phenomena in the Buntsandstein of central Germany-caused by CO₂ release from volcanic sources?**, IFP International Conference on Deep Saline Aquifers for Geological Storage of CO₂, Paris, Abstract Volume, p.103

Köster, J., Hilse, U., Pudlo, D., von der Gönna, J., Nover, G., Gaupp, R. (2009) **Fluidinduzierte Buntsandsteinalteration in Thüringen und Hessen und deren Einfluss auf die petrophysikalischen und geochemischen Gesteinseigenschaften**, TGV, Jena

Köster, J., Hilse, U., Pudlo, D., von der Gönna, J., Nover, N., Gaupp, R. (2010) **Geochemical and petrological investigation of the Buntsandstein of Central Germany: sandstone alteration associated with CO₂-rich fluids**, GV, Darmstadt, Schriftenreihe Deut. Ges. Geowiss., 68, p.323

Köster, J., Hilse, U., Pudlo, D., von der Gönna, J., Nover, N., Gaupp, R. (2010) **The Buntsandstein of N-Hesse and S-Thuringia as a natural analogue for CO₂-sequestration**, DMG, Münster, Abstract Volume, p.219

Köster, J., Hilse, U., Kunkel, C., Kasch, N., Pudlo, D., Kley, J., Gaupp, R., Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Nover, G. (2009-2011) **Projektfortschritt COMICOR**, GEOTECHNOLOGIEN Statusmeeting "Geologische Speicherung von CO₂", Aachen, Jena, Potsdam

Kunkel, C., Hilse, U., Voigt, T., Aehnelt, M., Pudlo, D., Gaupp, R.: **Facies analysis and reconstruction of fluid flow pathways in the lower and middle Buntsandstein (German Triassic) of the Hesse Trough, Germany**, SEDIMENT 2011, Leipzig, Abstract Volume, p.53

Nover, G., Zisser, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Wendler, J., Köster, J., Pudlo, D., Kasch, N., Kley, J., Gaupp, R. (2009) **Erste Ergebnisse von HPHT-Experimenten mit scCO₂ an Sandsteinen und Mineralphasen**, Experimentelles Arbeitstreffen, Kiel

Pudlo, D., Hilse, U., Gaupp, R., Gernert, U. (2009): **Genesis and alteration of volcanic lithoclasts in Rotliegend deposits in central Germany**, DGG, Dresden, Schriftenreihe Deut. Ges. Geowiss., 63, p.199.

von der Gönna, J., Heikamp, S., Nover, G., Schönbohm, D., Zisser, N. (2009) **CO₂ sequestration: electrical and petrophysical properties of sandstones**, FKPE, Windischeschenbach

Wendler, J., Köster, J., Kasch, N., Zisser, N., von der Gönna, J., Kley, J., Pudlo, D., Nover, G., Gaupp, R. (2009) **Fault-related bleaching of Buntsandstein (Central Germany): Mineral reactions associated with fluids containing CO₂**, DGG, Dresden, Schriftenreihe Deut. Ges. Geowiss., 63, p.206

Zisser, N., Nover, G., Gafert-Kalaitzidis, N., Hbib, N. (2009) **Petrophysikalische Charakteristik gebleichter und ungebleichter Buntsandsteine-Eine natürliche Analogie zur CO₂-Gesteins-Wechselwirkung bei der CO₂-Sequestrierung?**, DGG, Kiel, Tagungsband, p.133

Publikationen:

Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Köster, J., Pudlo, D., Gaupp, R., Nover, G. (2011), **CO₂-Sequestrierung: Änderung petrophysikalischer und chemischer Parameter von**

Buntsandstein unter dem Einfluss von superkritischem CO₂, Erdöl Erdgas Kohle, 127, Jg. 2011, Heft X, 1-7

Hilse, U., Pudlo, D., Gaupp, R. (in prep.): **Variations in element transfer of Buntsandstein and Rotliegend sandstones due to rock alteration/bleaching in the well site Metzels 1/64 (Thuringian Vorderrhön/Central Germany)**

Hilse, U., Goepel, A., Pudlo, D., Gaupp, R., Heide, K. (sub.): **Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments by directly coupled evolved gas analysis (DEGAS)**, Chem. Erde

Kasch, N., Hunger, Y., Köster, J. (2009) **Sedimentologische und strukturgeologische Untersuchungen im Unteren Buntsandstein des Werra-kaligebietes SW-Thüringen-Eine Aufnahme der Steinbrüche nordwestlich von Dorndorf/Rhön**, Beit. Geol. Thür., 16, p.99-117

Wendler, J., Köster, J., Götze, J., Kasch, N., Zisser, N., Kley, J., Pudlo, D., Nover, G., Gaupp, R. (2012), **Carbonate diagenesis and feldspar alteration in fracture-related bleaching zones (Buntsandstein, Central Germany) - possible link to CO₂-influenced fluid-mineral-reactions**, Int. J. Earth Sci. DOI: 10.1007/s00531-011-0671-1

Dissertationen:

Hilse, U. (in prep.), **Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments with mineralogical and geochemical analysis** (Arbeitstitel), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Kasch, N. (in prep), **Kluftbleichungen im Buntsandstein als Indikator für kluft- und störungsbedingte CO₂-Fluidwegsamkeiten** (Arbeitstitel), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Köster, J. (in prep.), **Fluid-mineral-reactions in the Buntsandstein and its impact on wall rock alteration and the integrity of CO₂ reservoir rocks** (Arbeitstitel), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Kunkel, C. (in prep.), **Entwicklung eines hochauflösenden Modells für die Hessische Senke mit Bezug auf den Fluid-Flow im Mittleren Buntsandstein** (Arbeitstitel), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Weitere Abschlussarbeiten:

Coelho, L.M.A. (2010), **CO₂ Sequestrierung (CCS): Synthese von Dawsonit und Stabilitätsuntersuchungen unter superkritischen Bedingungen**, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Gafert-Kalaitzidis, N. (2010), **Experimentelle Untersuchungen zur Änderung petrophysikalischer Eigenschaften und zu Mineralreaktionen unter dem Einfluss von superkritischem Kohlenstoffdioxid (CO₂)**, Diplomarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Heerwagen, E. (2010): **Kartierung in Südwestthüringen-der Bibraer Sattel und der Neubrunner Wald östlich des Eichelbergtunnels**, Diplomkartierung, Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Hilse, U. (2009): **Vergleich diagenetischer Prozesse in Buntsandstein- und Rotliegend-Sandsteinen der Bohrung Metzels 1/ 64 (Thüringische Vorderrhön)**, Diplomarbeit, Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Hunger, Y., Kasch, N., Köster, J. (2009), **Sedimentologische und strukturgeologische Untersuchungen im Unteren Buntsandstein des Werra-Kaligebietes SW-Thüringen-Eine Aufnahme der Steinbrüche nordwestlich von Dorndorf/Rhön**, Forschungspraktikum (äquiv. Diplomkartierung), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Liebig, A. (in prep.): **Petrophysikalische Untersuchungen an CO₂-behandelten Sandsteinen des Buntsandstein**, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Schneider, S. (2010): **Leaching von Sandsteinen-Das Lösen von Rotliegend- und Buntsandsteinen unter Verwendung von Oxalsäure**, Forschungspraktikum (äquiv. Diplomkartierung), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Sun, X. (2010), **Petrophysikalische Charakterisierung potentieller Speichergesteine, Wechselwirkungen zwischen superkritischem CO₂ und dem Speichergestein**, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Wynen, F. (2010), **Änderung von Gesteinseigenschaften infolge der Einwirkung von superkritischem Kohlenstoffdioxid (scCO₂)**, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Literatur:

Aigner, T., Bachmann, G (1992): Sequencestratigraphic framework of the German Triassic. *Sed. Geol.*, 80, 115-135

Allen, P.A., Allen, J.R. (2005): *Basin analysis: principles and applications*. Blackwell, pp. 560

Baaske, U., Gaupp, R. (2000): *Untersuchungen zur Diagenese des Buntsandstein am Westrand des Rheingrabens*, Dipl. Thesis, Mainz, pp. 90

Bachmann, G.H., Beutler, G., Hagdorn, H., Hauschke, N. (1999): Stratigraphie der Germanischen Trias. In: *Trias.Eine ganz andere Welt*. N. Hauschke and V. Wilde. München, Dr. Friedrich Pfeil: 81–101

Bachu, S., Adams, J.J. (2003): Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution, *Energy Convers. Managm.*, Bd. 44, p. 3151-3175

Backhaus, E. and Bindig, M. (1990). "Faziesanalytische Definition der lithostratigraphischen Einheiten der Solling-Formation (Buntsandstein, Hessische Senke)." *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1(11)*: 1587–1602.

Barker, C.E., Pawlweicz, M.J. (1986): Calculation of Vitrinite Reflectance from Thermal Histories and Peak Temperatures. *American Chemical Society Symposium Series*, No. 570, S.217-229

Becker, R. E. (1989). Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1:25000 Blatt Nr. 5023 Ludwigseck, Hessisches Landesamt für Bodenforschung.

Beutler, G., Szulc, J. (1999): Die paläogeographische Entwicklung des Germanischen Beckens in der Trias und die Verbindung zur Tethys. In: *Trias.Eine ganz andere Welt*. N. Hauschke and V. Wilde. München, Dr. Friedrich Pfeil: 71–80

Brune, S., Faber, E., Teschner, M., Poggenburg, J., Hagendorf, J. (2003): CO₂-deposits at Vorderrhön area (Thuringia)-gas migration from a deep reservoir to surface?, *Proc. Inter. Conf. Gas Geochem. (ICGG)* 7, p. 37-39

Dietzel, M., Schwecke, H., Hirschfeld, A., Röhring, M., Böttcher, M.E. (1997): Geochemische und ³C/¹²C-isotopenchemische Untersuchung zur Herkunft der Kohlensäure in mineralhaltigen Wassern Nordhessens (Deutschland). *Acta hydrochim. hydrobiol.* 25, 191-201

Dietzel, M., Kirchoff, T. (2002): Stable Isotope Ratios and the Evolution of Acidulous Ground Water. *Aquatic Geochemistry* 8: 229–254

Dockrill, B., Shipton, Z.K. (2010): Structural controls on leakage from a natural CO₂ geologic storage site: Central Utah, U.S.A. *J. Structural Geology*, 32, 1768-1782

Gaertner, H. R. and A. Herrmann (1968). Erläuterungen zu Blatt Hardegsen Nr. 4324, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung.

Gaupp, R., Matter, A., Platt, J., Ramseyer, K. & Walzebeck, J. P. (1993): Diagenesis and fluid evolution in deeply buried Permian (Rotliegende) gas reservoirs, Northwest Germany.- *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, V.77, N0.7, p. 1111-1128, Tulsa

Gaupp, R., Baaske, U., Clauer, N., Bauer, a., von Eynatten, H., Mezger, J. (1998): Untersuchungen des Einflusses von Diagenese im Bereich von Störungen anhand von Oberflächen-Aufschlüssen.- Bericht zur DGMK-Pilotstudie, 107 pp.

Gaupp, R. & Okkerman, J. (2011): Diagenesis and reservoir quality of Rotliegend sandstones in the Northern Netherlands – a review. In Grötsch, J, and Gaupp, R. (eds.), *The Permian Rotliegend of the Netherlands*, SEPM Special Publication 98, 192-228

Gunter, W. (2005): CO₂ capture and storage-What it has to offer, APEC carbon capture and storage workshop, pp. 18

Haszeldine, R.S., Quinn, O., England, G., Wilkinson, M., Shipton, Z.K., Evans, J.P., Heath, J., Crossey, L., Ballentine, C.J., Graham, C.M., (2005): natural geochemical analogues for carbon dioxide storage in deep geological porous reservoirs, a UK perspective, *Oil Gas Sci Tech.-Rev. IFP*, Bd. 60/1, p. 33-49

Heide, K. Gerth, K. Hartmann, E. (2000): The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct-coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS). *Thermochimica Acta* 354 (2000) 165-172

Herrmann, A. (1959). "Die Stratigraphie des Mittleren Buntsandsteins bei Wrexen/Waldeck." *Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch.* 87: 317–327.

Horn, M. (1982). Erläuterungen zu geologischen Karte von Hessen 1:25000 Blatt Nr. 4520 Warburg, Hessisches Landesamt für Bodenforschung.

Horn, M. and J. Kulick (1969). Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1:25000 Blatt Nr. 4720 Waldeck, Hessisches Landesamt für Bodenforschung.

Horn, M. (1971). Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1:25000 Blatt Nr. 4721 Naumburg, Hessisches Landesamt für Bodenforschung.

Hug, N. (2004): Sedimentgenese und Paläogeographie des höheren Zechstein bis zur Basis des Buntsandstein in der Hessischen Senke, *Geol. Abhl. Hess.*, Bd. 113, pp. 238

IPCC (2005): *Carbon Capture and Storage*: Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L. (Eds.), Cambridge University Press, pp. 431

Kampmann, N., Bickle, M., Becker, J., Assayag, N., Chapman, H. (2009): Feldspar dissolution kinetics and Gibbs free energy dependence in a CO₂-enriched groundwater system, Green River, Utah. *Earth and Planetary Science Letters*, 284, 473–488

Kampmann, N. (2010): Fluid-Rock Interactions in a Carbon Storage Site Analogue, Green River, Utah. Dissertation, University of Cambridge.

Kästner, H. (1994): Zur Kenntnis der Kohlendioxidlagerstätten in der Vorderrhön, Geowiss. Mitt. von Thüringen, 2, 73–96

Kulick, J., Leitfeld, D., Meisl, S., Poschl, W. (1984) Petrofazielle und geochemische Erkundung des Kupferschiefers in der Hessischen Senke und des Harz-Westrandes. Geologisches Jahrbuch Reihe D, 68, pp. 136

Lasaga A. C. (1998) Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton University Press, pp 817

Lepper, J., Röhling, H.G. (1998): Buntsandstein. Hallesches Jahrb. Geowiss, B. 6, 27-34

May, F. (2005): Alteration of wall rocks by CO₂-rich waters ascending fault zones: natural analogues for reactions induced by CO₂ migrating along faults in siliciclastic reservoir and cap rocks, Oil Gas Sci Tech. Rev. IFP, Bd. 60/1, p. 19-32

Mehra, V. P., Jackson, M. L., (1960): Iron removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7:317-327

Menning, M. (2000): Stratigraphische Nomenklatur für die Germanische Trias (von Alberti 1834) und die Dyas (Marcou 1859, Geinitz 1861). – Zeitschrift für Geologische Wissenschaften, 281-290

Merten, D. (1998): Entwicklung von Direkt- und Verbundverfahren zur Analyse keramischer Pulver auf der Basis von ZrO₂ unter Einsatz der schnellen sequentiellen Atomemissionsspektroskopie mit dem induktiv gekoppelten Plasma. Dissertation, Universität Dortmund

Miall, A. D. (1996). The geology of fluvial deposits: Sedimentary facies, basin analysis, and petroleum geology, Springer-Verlag.

Motzka-Noering R (1987) Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen 1:25000 Blatt Nr. 4925 Sontra. Hessisches Landesamt f. Bodenforschung, Wiesbaden

Muchez, P., Viaene, W., Dusar, M. (1992): Diagenetic control on secondary porosity in flood plain deposits: an example of the Lower Triassic of northeastern Belgium. Sedimentary Geology, 78, 285-298

Müller, C. (2009): Charakterisierung des hydromechanischen Verhaltens der Gesteine des Mittleren Buntsandsteins im Hinblick auf eine geothermische Nutzung: Strukturgeologische Geländeaufnahmen, gesteinsmechanische Untersuchungen und numerische Modellierungen. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen

NASCENT (2006): NASCENT-Natural analogues for the geological storage of CO₂. Final Report, pp. 92

Olsen, H. (1988). "The architecture of a sandy braided-meandering river system: an example from the Lower Triassic Solling Formation (M. Buntsandstein) in W-Germany." Geologische Rundschau 77(3): 797–814.

Palandri, J.L., Kharaka, Y.K. (2004): A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geochemical Modeling. USGS Open File Report 2004-1068, pp.64

Paul, J.(1982): Der Untere Buntsandstein des Germanischen Beckens. Geol Rundsch. 71, 795-811

Paul, J. (1999). Fazies und Sedimentstrukturen des Buntsandsteins. In: Trias.Eine ganz andere Welt. N. Hauschke and V. Wilde. München, Dr. Friedrich Pfeil: 105–114.

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 A, 119, 3-24

Schönherr, J., Littke, R., Urai, J.L., Kukla, P.A., Rawahi, Z. (2007): Polyphase thermal evolution in the Infra-Cambrian Ara Group (South Oman Salt Basin) as deduced by maturity of solid reservoir bitumen. *Organic Geochemistry*, 38, 1293–1318

Seidel, G. (2003): *Geologie von Thüringen*, E.Schweitzerbart, pp. 601

Szurliès, M. (2001): *Zyklische Stratigraphie und Magnetostratigraphie des Unteren Buntsandsteins in Mitteldeutschland*. Dissertation, Martin Luther Universität Halle Wittenberg

Taylor, S.R., McLennan, S.M. (1985): *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell, pp. 328

Tietze, K.-W. (1997). "Ein Buntsandstein-Profil am Westrand der Hessischen Senke (Raum Marburg)." *Geologica et Palaeontologica* 31: 285-294

Voigt, T., von Eynatten, H., Franzke, H.J., (2004): Late Cretaceous unconformities in the Subhercynian Cretaceous Basin (Germany), *Act. Geol. Pol.*, Bd. 54/4, p. 673-694

Walter, R. (1995): *Geologie von Mitteleuropa*, E.Schweitzerbart, pp. 566

Walter, R. (2003): *Erdgeschichte*, de Gruyter, pp. 322

Watson, M.N., Zwingmann, N., Lemon, N.M., Tingate, P.R., (2003): Onshore Otway Basin carbon dioxide accumulations: CO₂-induced diagenesis in natural analogues for underground storage of greenhouse gas, *APPEA J.*, p. 637-653

Wycisk, P. (1984). "Faziesinterpretation eines kontinentalen Sedimentationstrogens (Mittlerer Buntsandstein/ Hessische Senke)." *Berliner Geowissenschaftliche Abhandlungen A*(54).

Xu, T., Pruess, K. (2000): Hydrothermal fluid flow and mineral alteration in a fractured rock under multiphase H₂O-CO₂ mixture conditions, *Proc. World Geotherm. Congr.* P. 2983-2988

Ziegler, P.A. (1982): Triassic Rifts and Facies Patterns in Western and Central Europe. *Geol Rundsch.*, 71, 747-772

III. Erfolgskontrollbericht

1. Beitrag zu den förderpolitischen Zielen

Das vorliegende Projekt wurde im Rahmen des Sonderprogramms GEOTECHNOLOGIEN gefördert. Neben reiner Grundlagenforschung stand auch die wirtschaftlich-technische Anwendbarkeit der angestrebten Erkenntnisse im Rahmen von CCS-Projekten im Fokus der Untersuchungen. Wichtige Teilziele des Vorhabens waren u.a. i) Vergleich von gebleichten und ungebleichten Buntsandsteinproben um Unterschiede in der Reservoirgesteinszusammensetzung zu erfassen, die mit CO₂-Fluid-Mineralreaktionen in Verbindung stehen können, ii) Bestimmung der Druck- und Temperaturbedingungen, iii) Bestimmung von Elementtransferprozessen. Zu diesen Fragen konnten wichtige Beiträge geliefert werden.

2. Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens

In wissenschaftlicher Hinsicht konnten wichtige Beiträge zum besseren Verständnis der Prozesse geliefert werden, die für einen wirtschaftlichen und sicheren Betrieb der CCS Technologie notwendig sind. Die in diesem Projekt durchgeführten Untersuchungen leisten einen wertvollen Beitrag zum Verständnis von CO₂-induzierten Fluid-Mineralreaktionen. Diese Daten sind für die Entwicklung realitätsnaher Entwicklungsmodelle und die Bewertung von potentiellen Speicherhorizonten unabdingbar.

3. Fortschreibung des Verwertungsplans

Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen

Nicht zutreffend.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Nicht zutreffend.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Die Ergebnisse dieses Vorhabens wurden zusammen mit der Proben-Dokumentation in einer Datenbank erfasst. Diese Daten stehen und standen anderen Arbeitsgruppen auf Anfrage zur Verfügung. Neben unseren eigenen Ergebnissen wurden auch die in Kooperation erzielten (CSIRO, RWTH Aachen, Uni Bonn) Ergebnisse mit in die Datenbank aufgenommen (l. 5.). Es folgt eine Liste der geplanten und bereits veröffentlichten Publikationen und Abschlussarbeiten und der Tagungsbeiträge innerhalb des Gesamtprojektes:

Tagungsbeiträge und Meetings:

Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Köster, J., Hilse, U., Gaupp, R., Nover, G. (2010) **CO₂-sequestration: Permeability variations of the Buntsandstein sandstone under the influence of supercritical carbon dioxide**, DMG, Münster, Abstract Volume, p.44

Hilse, U., Pudlo, D., Gaupp, R. (2011): **Element mobilization and mineral (re-) precipitation in sedimentary rocks from Central Germany on a microscopic scale**. Geophysical Research Abstracts, Vol. 13, EGU2011-13821-1, EGU General Assembly 2011

Hilse, U., Goepel, A., Pudlo, D., Gaupp, R. (2011): **Fluid-characterization by combined geochemical and evolved gas analysis in Rotliegend sandstones of the Altmark area**. Annual Status Meeting of the CLEAN project, GFZ Potsdam, 27.-28.01.2011.

Hilse, U., Pudlo, D., Gaupp, R. (2010): **Geochemical variations in German Buntsandstein and Rotliegend sandstones-the main CO₂ reservoir rocks in Germany**, Goldschmidt, Knoxville/USA, Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 74, Issue 11, Supplement 1, p.A405

Hilse, U., Goepel, A., Pudlo, D., Heide, K., Gaupp, R. (2010) **Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments by directly coupled evolved gas analysis (DEGAS)**. IMA, Budapest/Ungarn, Acta Min. Petro. Abstract Series, Vol. 6, p.701

Hilse, U., Goepel, A., Pudlo, D., Heide, K., Gaupp, R. (2010) **Characterization of CO₂-induced (?) bleaching phenomena in German red bed sediments by combined geochemical and evolved gas analysis**, EGU, Wien/Österreich, J. Geophys. Res. Abstracts, Vol. 12, p.1684-1685.

Kasch, N., Kley, J., van Geldern, R., Köster, J., Wehrer, M., Wendler, J. (2010): **Effects of CO₂-rich fluids on a redbed reservoir: outcrop analogue study from the Buntsandstein (Germany)**. AGU, San Francisco/USA Abstract Volume, GC31B-0872

Kasch, N., Kley, J., Köster, J., Martienßen, T., Wehrer, M., van Geldern, R. (2010) **Joint-related bleaching in the Buntsandstein: An indicator of migrating CO₂-rich fluids?**, GV, Darmstadt, Schriftenreihe Deut. Ges. Geowiss., 68, p.291

Kasch, N. (2010): **Liefert die CO₂-Versenkung einen Beitrag zum Klimaschutz?**, öffentlicher Vortrag, NABU Saale-Holzlandkreis Jena

Kasch, N., Hunger, Y., Kley, J., Martienßen, T., van Geldern, R. (2009) **Kluftgebundene Bleichung im Buntsandstein der Vorderrhön und Nordhessens**, TGV, Jena

Kasch, N., Kley, J., Köster, J., Wendler, J., Martienßen, T., van Geldern, R., Gaupp, R. (2010) **Fracture-related fluid migration and fluid-rock interaction in outcrop analogues of Buntsandstein**

reservoir rocks (southern Thuringia and northern Hesse), EGU, Wien/Österreich, J. Geophys. Res. Abstracts, Vol. 12, p.13194

Köster, J., Wendler, J., Pudlo, D., Gaupp, R. (2009), **Fault related bleaching phenomena in the Buntsandstein of central Germany-caused by CO₂ release from volcanic sources?**, IFP International Conference on Deep Saline Aquifers for Geological Storage of CO₂, Paris, Abstract Volume, p.103

Köster, J., Hilse, U., Pudlo, D., von der Gönna, J., Nover, G., Gaupp, R. (2009) **Fluidinduzierte Buntsandsteinalteration in Thüringen und Hessen und deren Einfluss auf die petrophysikalischen und geochemischen Gesteinseigenschaften**, TGV, Jena

Köster, J., Hilse, U., Pudlo, D., von der Gönna, J., Nover, N., Gaupp, R. (2010) **Geochemical and petrological investigation of the Buntsandstein of Central Germany: sandstone alteration associated with CO₂-rich fluids**, GV, Darmstadt, Schriftenreihe Deut. Ges. Geowiss., 68, p.323

Köster, J., Hilse, U., Pudlo, D., von der Gönna, J., Nover, N., Gaupp, R. (2010) **The Buntsandstein of N-Hesse and S-Thuringia as a natural analogue for CO₂-sequestration**, DMG, Münster, Abstract Volume, p.219

Köster, J., Hilse, U., Kunkel, C., Kasch, N., Pudlo, D., Kley, J., Gaupp, R., Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Nover, G. (2009-2011) **Projektfortschritt COMICOR**, GEOTECHNOLOGIEN Statusmeeting "Geologische Speicherung von CO₂", Aachen, Jena, Potsdam

Kunkel, C., Hilse, U., Voigt, T., Aehnelt, M., Pudlo, D., Gaupp, R.: **Facies analysis and reconstruction of fluid flow pathways in the lower and middle Buntsandstein (German Triassic) of the Hesse Trough, Germany**, SEDIMENT 2011, Leipzig, Abstract Volume, p.53

Nover, G., Zisser, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Wendler, J., Köster, J., Pudlo, D., Kasch, N., Kley, J., Gaupp, R. (2009) **Erste Ergebnisse von HPHT-Experimenten mit scCO₂ an Sandsteinen und Mineralphasen**, Experimentelles Arbeitstreffen, Kiel

Pudlo, D., Hilse, U., Gaupp, R., Gernert, U. (2009): **Genesis and alteration of volcanic lithoclasts in Rotliegend deposits in central Germany**, DGG, Dresden, Schriftenreihe Deut. Ges. Geowiss., 63, p.199.

von der Gönna, J., Heikamp, S., Nover, G., Schönbohm, D., Zisser, N. (2009) **CO₂ sequestration: electrical and petrophysical properties of sandstones**, FKPE, Windischeschenbach

Wendler, J., Köster, J., Kasch, N., Zisser, N., von der Gönna, J., Kley, J., Pudlo, D., Nover, G., Gaupp, R. (2009) **Fault-related bleaching of Buntsandstein (Central Germany): Mineral reactions associated with fluids containing CO₂**, DGG, Dresden, Schriftenreihe Deut. Ges. Geowiss., 63, p.206

Zisser, N., Nover, G., Gafert-Kalaitzidis, N., Hbib, N. (2009) **Petrophysikalische Charakteristik gebleichter und ungebleichter Buntsandsteine-Eine natürliche Analogie zur CO₂-Gesteins-Wechselwirkung bei der CO₂-Sequestrierung?**, DGG, Kiel, Tagungsband, p.133

Publikationen:

Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Köster, J., Pudlo, D., Gaupp, R., Nover, G. (2011), **CO₂-Sequestrierung: Änderung petrophysikalischer und chemischer Parameter von Buntsandstein unter dem Einfluss von superkritischem CO₂**, Erdöl Erdgas Kohle, 127, Jg. 2011, Heft X, 1-7

Hilse, U., Pudlo, D., Gaupp, R. (in prep.): **Variations in element transfer of Buntsandstein and Rotliegend sandstones due to rock alteration/bleaching in the well site Metzels 1/64 (Thuringian Vorderrhön/Central Germany)**

Hilse, U., Goepel, A., Pudlo, D., Gaupp, R., Heide, K. (sub.): **Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments by directly coupled evolved gas analysis (DEGAS)**, Chem. Erde

Kasch, N., Hunger, Y., Köster, J. (2009) **Sedimentologische und strukturgeologische Untersuchungen im Unteren Buntsandstein des Werra-kaligebietes SW-Thüringen-Eine Aufnahme der Steinbrüche nordwestlich von Dorndorf/Rhön**, Beit. Geol. Thür., 16, p.99-117

Wendler, J., Köster, J., Götze, J., Kasch, N., Zisser, N., Kley, J., Pudlo, D., Nover, G., Gaupp, R. (2012), **Carbonate diagenesis and feldspar alteration in fracture-related bleaching zones (Buntsandstein, Central Germany)-possible link to CO₂-influenced fluid-mineral-reactions**, Int. J. Earth Sci. DOI: 10.1007/s00531-011-0671-1

Dissertationen:

Hilse, U. (in prep.), **Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments with mineralogical and geochemical analysis** (Arbeitstitel), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Kasch, N. (in prep.), **Kluftbleichungen im Buntsandstein als Indikator für kluft- und störungsbedingte CO₂-Fluidwegsamkeiten** (Arbeitstitel), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Köster, J. (in prep.), **Fluid-mineral-reactions in the Buntsandstein and its impact on wall rock alteration and the integrity of CO₂ reservoir rocks** (Arbeitstitel), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Kunkel, C. (in prep.), **Entwicklung eines hochauflösenden Modells für die Hessische Senke mit Bezug auf den Fluid-Flow im Mittleren Buntsandstein** (Arbeitstitel), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Weitere Abschlussarbeiten:

Coelho, L.M.A. (2010), **CO₂ Sequestrierung (CCS): Synthese von Dawsonit und Stabilitätsuntersuchungen unter superkritischen Bedingungen**, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Gafert-Kalaitzidis, N. (2010), **Experimentelle Untersuchungen zur Änderung petrophysikalischer Eigenschaften und zu Mineralreaktionen unter dem Einfluss von superkritischem Kohlenstoffdioxid (CO₂)**, Diplomarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Heerwagen, E. (2010): **Kartierung in Südwestthüringen-der Bibraer Sattel und der Neubrunner Wald östlich des Eichelbergtunnels**, Diplomkartierung, Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Hilse, U. (2009): **Vergleich diagenetischer Prozesse in Buntsandstein- und Rotliegend-Sandsteinen der Bohrung Metzels 1/ 64 (Thüringische Vorderrhön)**, Diplomarbeit, Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Hunger, Y., Kasch, N., Köster, J. (2009), **Sedimentologische und strukturgeologische Untersuchungen im Unteren Buntsandstein des Werra-Kaligebietes SW-Thüringen-Eine Aufnahme der Steinbrüche nordwestlich von Dorndorf/Rhön**, Forschungspraktikum (äquiv. Diplomkartierung), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Liebig, A. (in prep.): **Petrophysikalische Untersuchungen an CO₂-behandelten Sandsteinen des Buntsandstein**, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Schneider, S. (2010): **Leaching von Sandsteinen-Das Lösen von Rotliegend- und Buntsandsteinen unter Verwendung von Oxalsäure**, Forschungspraktikum (äquiv. Diplomkartierung), Universität Jena, Institut für Geowissenschaften

Sun, X. (2010), **Petrophysikalische Charakterisierung potentieller Speichergesteine, Wechselwirkungen zwischen superkritischem CO₂ und dem Speichergestein**, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Wynen, F. (2010), **Änderung von Gesteinseigenschaften infolge der Einwirkung von superkritischem Kohlenstoffdioxid (scCO₂)**, Bachelorarbeit, Universität Bonn, Steinmann Institut

Wissenschaftlich und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die wissenschaftliche Anschlussfähigkeit ist gegeben. Zum Einen wird wissenschaftlicher Nachwuchs in der Lehre und im Rahmen von Abschlussarbeiten an die Diageneseentwicklung in siliziklastischen Gesteinen und die CCS-Problematik herangeführt, und zum Anderen wurde im dritten Aufruf von GEOTECHNOLOGIEN ein gemeinsamer Antrag (CO₂VAULTS) der RWTH, Aachen, KIT, Karlsruhe, Uni Jena und der RFWU Bonn eingereicht. Neben den Antragstellern sind an diesem Projekt auch internationale Partner an einer engen Kooperation und Informationsaustausch interessiert, die Firma Shell, Rijswijk, Shell Houston, USA, die australischen Partner von CO₂CRC und die niederländischen Gruppen von CATO₂, hier die TNO, Utrecht und die Universität Cambridge, GB. Die wirtschaftliche Anschlussfähigkeit ergibt sich zum Einen durch die Anwendung und Fortführung der in diesem Projekt erhobenen Basisdaten auf dem Gebiet der CO₂-Fluid-Gesteinswechselwirkung (CCS), zum Anderen sind die Ergebnisse auch für Anwender im EGR oder EOR Bereich interessant, da hier häufig CO₂ untertägig in nicht ausgeförderte Lagerstätten verpresst wird um über die Lösungseigenschaften von Kohlendioxid die Produktivität der Lagerstätte zu erhöhen. Auch für strategische Erdgasspeicher-Projekte, für die H₂-Speicherung oder die Tiefengeothermie sind die hier erarbeiteten Daten und Konzepte von Interesse.

4. Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben

Die Untersuchung der Gesteinspräparate mittels Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy AFM) führte bislang zu keinem verwertbaren Ergebnis, da die Auf-

lösung des Mikroskops zu hoch ist und noch keine generalisierbare oder hochskalierbare Beurteilung der Proben möglich war. Die Arbeiten mit AFM an Porenoberflächen werden aber fortgesetzt. Fluideinschlussuntersuchungen konnten nicht durchgeführt werden, da die gefundenen Einschlüsse zu klein sind um sie mikrothermometrisch auszuwerten. Der faziell-petrographische Vergleich zum Buntsandstein der Bohrung Vielbrunn VB1 wurde aufgrund von zu großen mineralogischen Unterschieden im Rahmen dieser Studie nicht beendet.

5. Präsentationsmöglichkeiten

Auf Anfrage stellen wir Diagramme und Daten für etwaige Weiterbearbeitung gerne zur Verfügung.

6. Einhaltung der Ausgaben- und Zeitplanung

Die durchgeführten Arbeiten erfolgten im Einklang mit dem Arbeitsplan (siehe II. 2.).