

---

**ZE:**

Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Institut für Geowissenschaften

**Förderkennzeichen:**

- **03G0704G** -

---

**Vorhabenbezeichnung:**

*Verbundprojekt UR III CLEAN - Vorhaben: Untersuchungen zur Faziescharakterisierung und der Bedeutung der Mineral-Poren-Grenzfläche bei Fluid-Gesteinsreaktionen in den Rotliegend-Sandsteinen des Altensalzwedel Block, Altmark, Sachsen-Anhalt.*

---

**Laufzeit des Vorhabens:**

01.09.2008 - 30.06.2011

---

**Berichtszeitraum:**

01.09.2008 – 30.06.2011

---

**Dr. D. Pudlo, Prof. Dr. R. Gaupp und Dipl.-Geol. B. Kohlhepp**

mit Beiträgen von

Dipl.-Geol. F. Jähne und Dipl.-Geol. U. Hilse

**Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Institut für Geowissenschaften  
Lehrstuhl für Allgemeine und Historische Geologie  
Burgweg 11  
D-07749 Jena**



Institut für  
Geowissenschaften Jena

## Danksagung

Der eingereichte Forschungsbericht des Teilprojektes TV III-1.3 "Untersuchungen zur Faziescharakterisierung und der Bedeutung der Mineral-Poren-Grenzfläche bei Fluid-Gesteinsreaktionen in den Rotliegend-Sandsteinen des Altensalzwedel Block, Altmark, Sachsen-Anhalt" der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Geowissenschaften (Prof. Dr. R. Gaupp/Dr. D. Pudlo) wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen des Sonderforschungsprogrammes GEOTECHNOLOGIEN gefördert (Förderkennzeichen 03G0704G). Das vorgestellte Projekt ist Bestandteil des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens (F&E) CLEAN "**CO<sub>2</sub> Large-Scale Enhanced Gas Recovery in the Altmark Natural Gas Field**", das im Zeitraum 01.09.2008 – 30.06.2011 gefördert wurde.

Wir danken dem BMBF für die gewährte finanzielle Förderung und dem GEOTECHNOLOGIEN Büro (Dr. L. Stroink, Fr. Dr. U. Münch) sowie dem ProjektTräger Jülich (PTJ), Außenstelle Rostock (Dr. U. Hünken) für die vertrauensvolle und angenehme Zusammenarbeit im administrativen und organisatorischen Bereich. Für die wissenschaftliche Projektleitung und Koordination des CLEAN-Verbundvorhabens gilt unser Dank dem Helmholtz Zentrum Potsdam, Deutsches GeoForschungszentrum (GFZ – PD Dr. M. Kühn, Fr. Dr. M. Tesmer, Dr. P. Pilz). Der GDF SUEZ E&P DEUTSCHLAND GmbH danken wir für die Überlassung von Kernbohrungsmaterial und diesbezüglichen Informationen sowie eines PETREL™-Modelles des Altensalzwedel Blockes der Altmark zur Anpassung einer Gesteinsparametrisierung und Optimierung dieses Modelles.

## Inhalt

Abbildungsverzeichnis		6
Tabellenverzeichnis		9
Zusammenfassung des Verbundprojektes CLEAN (Tesmer et al.)		10
<b>I</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	24
	<i>I.1 Aufgabenstellung</i>	25
	<i>I.2 Voraussetzungen</i>	27
	<i>I.3 Planung und Ablauf</i>	28
	<i>I.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand</i>	30
	<i>I.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen</i>	31
<b>II</b>	<b>Eingehende Darstellung der Ergebnisse</b>	35
	<i>II.1 Darstellung der Teilergebnisse</i>	35
	II.1.1 Geologische Entwicklung der Altmark	35
	II.1.2 Probennahme und makroskopische Bohrkern- /Probenbeschreibung - Lithofazies-Klassifizierung und Sedimentationsraum	36
	II.1.3 Petrographische, durch- und auflichtmikros- kopische Untersuchungen	47
	II.1.4 Submikroskopische Untersuchungen und Porenraumcharakterisierung	72
	II.1.5 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen (RDA/XRD)	100
	II.1.6 Geochemische Untersuchungen	105
	II.1.7 Zusammenfassung	121
	<i>II.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse</i>	126
	<i>II.3 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen</i>	127
	<i>II.4 Literaturverzeichnis</i>	128

	<i>II.5</i>	<i>Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse und Tagungsteilnahmen</i>	138
<b>A N L A G E N --- NICHT ENTHALTEN</b>			149
<b>Anlage 1</b>			149
<b>III</b>	<b>Erfolgskontrollbericht</b>		149
	<i>III.1</i>	<i>Beitrag der Ergebnisse zu den förderpolitischen Zielen</i>	149
	<i>III.2</i>	<i>Wissenschaftlich-technische Ergebnisse des Vorhabens</i>	149
	<i>III.3</i>	<i>Fortschreibung des Verwertungsplans</i>	151
	<i>III.4</i>	<i>Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben</i>	160
	<i>III.5</i>	<i>Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer</i>	160
	<i>III.6</i>	<i>Einhaltung der Ausgaben-/Kosten- und Zeitplanung</i>	161
	<i>III.7</i>	<i>Literaturverzeichnis</i>	162
<b>Anlage 2</b>			163
Berichtsblatt			
<b>Anlage 3</b>			164
Document Control Sheet			
<b>Anlage 4</b>			165
Einladung zu "International Conference on Geology of Mineral Deposits - 2012"			
<b>Anlage 5 (Publikationen)</b>			166
<b>A</b>	<b>Pudlo, D.</b> , Albrecht, D., Ganzer, L., Gaupp, R., <b>Kohlhepp, B.</b> , Meyer, R., Reitenbach, V. and Wienand, J. (2011) - Energy procedia, 4, S. 4648 – 4655.		
<b>B</b>	<b>Pudlo, D.</b> , Stadler, S., De Lucia, M., Nowak, T., <b>Kohlhepp, B.</b> and Gaupp, R. (2011) - Internat. conf. on "Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale - Pore2Field". IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, France, 16.11. – 18.11.2011. Extended abstract, <a href="http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract_Pudlo%20et%20al.pdf">http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract_Pudlo%20et%20al.pdf</a> , 4 S.		

<b>C</b>	Albrecht, D., Ganzer, L., Gaupp, R., <b>Kohlhepp, B.</b> , Meyer, R., <b>Pudlo, D.</b> , Reitenbach, V. and Wienand, J. (2011) - Tagungsband der DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung 2011, Celle, S. 563 - 572.
<b>D</b>	De Lucia, M., Stadler, S., Nowak, T., <b>Pudlo, D.</b> , and Kühn, M. (2011) - Internat. conf. on "Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale - Pore2Field". IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, France, 16.11. - 18.11.2011. Extended abstract, <a href="http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract_DeLucia.pdf">http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract_DeLucia.pdf</a> , 4 S.
<b>E</b>	Wendler, J., Köster, J., Götze, J., Kasch, N., Zisser, N., Kley, J., <b>Pudlo, D.</b> , Nover, G. and Gaupp, R. (2012) - Int. J. Earth Sci., 101, S. 159 - 176.
<b>F</b>	Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Köster, J., <b>Pudlo, D.</b> , Gaupp, R. and Nover, G. (2012) - Erdgas, Erdöl, Kohle, 128 S. 27 - 33.

## Abbildungsverzeichnis

1	<i>Schematische Darstellung der geplanten vernetzten Zusammenarbeit im Projekt "Gesteinsparametrisierung"</i>	25
2	<i>Schematische Darstellung des durchgeführten Probenaustausches im Projekt "Gesteinsparametrisierung"</i>	26
3	<i>Säulen-/Logprofil der Bohrung S1 mit Angabe der Probennahme-punkte, Litho- und Diagenestypen, Korngrößenverteilung und wichtiger mineralogischer Kennwerte</i>	38
4	<i>Säulen-/Logprofil der Bohrung S3 mit Angabe der Probennahme-punkte, Litho- und Diagenestypen, Korngrößenverteilung und wichtiger mineralogischer Kennwerte</i>	39
5	<i>Säulen-/Logprofil der Bohrung S4 mit Angabe der Probennahme-punkte, Litho- und Diagenestypen, Korngrößenverteilung und wichtiger mineralogischer Kennwerte</i>	40
6	<i>Konzeptionelles Modell typischer Sedimentationsräume im Rotliegend des Norddeutschen Beckens (McKie, 2011)</i>	42
7	<i>Aufnahmen aus Mauretaniens, einer Playa-Ebene mit Flußsystem während Feucht- und Trockenzeitphasen</i>	42
8	<i>Bohrkern- und Kalottenaufnahmen mit bevorzugter Bleichung entlang von Klüften und stratiform ausgebildeter Bleichung</i>	43
9	<i>Relikte von gebleichten Bereichen in roten Gesteinen weisen auf Alterationsprozesse hin, die die pristinen roten Sedimente bleichten</i>	44
10	<i>Entlang von lithologischen Grenzflächen (Ton-Sandstein-Kontakten) ist häufig eine Farbzonierung vorhanden</i>	44
11	<i>Beziehung zwischen Bleichung und Lithofaziestypen</i>	45
12	<i>Lichtmikroskopische Aufnahmen der Lösungsstadien in Feldspatklasten</i>	50
13	<i>Lichtmikroskopische Aufnahmen vollständiger Klasten- (Feldspat?) Lösung</i>	51
14	<i>Stadien einer beginnenden Zement- (hier Calcit) Lösung</i>	52
15	<i>Scan-Dünnschliffaufnahmen mit stratiformer Zementation/Porosität</i>	53
16	<i>Scan-Dünnschliffaufnahmen mit poikiloblastisches Auftreten von Zementen/Porositäten</i>	53
17	<i>Mikroskopische Dünnschliffaufnahmen Bitumen überzogener Klastenüberzüge und angelöster Feldspäte</i>	54
18	<i>Mikroskopische Dünnschliffaufnahmen von mit Bitumen überzogenen Klastenüberzügen, die von einer 2. Anhydritgeneration überwachsen werden.</i>	55

19	<i>Mikroskopische Dünnschliffaufnahmen eines typischen roten und eines gebleichten Sandsteines</i>	56
20	<i>Klassifikation der untersuchten Altmark-Sandsteine im QFL-Diagramm nach McBride (1963)</i>	57
21	<i>Darstellung der Entwicklung der Porosität in Sandsteinen, infolge von Zementations- und Kompaktionsvorgängen (nach Houseknecht, 1989)</i>	60
22	<i>Paragenetisches Modell zur Abfolge von Mineralreaktionen</i>	62
23	<i>Farblich hervorgehobene Abgrenzung großer intergranularer Poren gegenüber dem Mineralbestand</i>	64
24	<i>Markierung von authigenen Chlorit und Illit auf kutinierten Klastenoberflächen</i>	64
25	<i>Darstellung des porenexponierten, effektiven Mineralanteiles im Vergleich zum volumetrischen Gesamtgehalt definierter Mineralphasen in gebleichten und roten Sandsteinen</i>	65
26	<i>Darstellung der Beziehung zwischen pristinen Rotsedimenten und gebleichten/alterierten Sandsteinen mit der Häufigkeit von blockigen Zementen</i>	65
27	<i>Darstellung des Zementationanteiles in den untersuchten Sandsteinen</i>	66
28	<i>Darstellung der Beziehungen zwischen Sedimentstrukturen und den Poro-Perm-Eigenschaften</i>	67
29	<i>Darstellung des Mineralbestandes und zugehöriger Para-metrisierungsklassen</i>	68
30	<i>Darstellung der sechs Parametrisierungsklassen in Bezug zu deren Porosität und Permeabilität</i>	69
31	<i>Mineralchemische Punktanalysen einer heterogenen, rauhen Karbonatoberfläche</i>	73
32	<i>Darstellung des CaCO<sub>3</sub> und MnCO<sub>3</sub>-Gehaltes in Karbonaten aus roten und gebleichten Sandsteinen</i>	74
33	<i>REM-Aufnahmen von Karbonat- (und Anhydrit-) Oberflächen in roten und gebleichten Sandsteinen</i>	74
34	<i>REM-Aufnahmen, die das Auftreten von dreieckigen Lösungsstrukturen in verschiedenen Motiven und Proben gebleichter Sandsteine belegen</i>	75
35	<i>REM-Aufnahmen, die das Auftreten von Mn-reichen Calcit in Mn-freien Calcit zeigen</i>	75
36	<i>Korrelation von FeCO<sub>3</sub> und MnCO<sub>3</sub> in den untersuchten Karbonaten</i>	76
37	<i>REM-Aufnahmen von Kutanen und deren detritischer Komponenten</i>	78
38	<i>REM-Aufnahmen, die eine Umkristallisation von Kutanen in Chlorit und Illit belegen</i>	79

39	<i>Darstellung von Chlorit- und Kutanzusammensetzungen in Rotliegend (nach Velde, 1985)</i>	81
40	<i>Fe/(Fe+Mg)-Verhältnisse und Si-Gehalt in Chloriten des Rotliegend aus dem Norddeutschen Becken, der Altmark und der Thüringischen Vorderrhön</i>	81
41	<i>Darstellung möglicher Chloritbildungstemperaturen bei Anwendung von verschiedenen Geothermometern</i>	82
42	<i>Reaktionsschema zur Chloritbildung nach Hutcheon et al. (1980)</i>	83
43	<i>REM-Aufnahme von einem Gesteinsbruchstück in dem eine 2. Anhydritgeneration, authigen gebildeten Chlorit überwächst</i>	84
44	<i>REM-Aufnahme von spät-diagenetisch gebildeten, porenfüllenden Baryt</i>	84
45	<i>Kathodolumineszenz-Aufnahmen von Karbonatoberflächen in roten und gebleichten Sandsteinersuchungen</i>	87
46	<i>AFM-Aufnahmen eines Kontaktes zwischen zwei detritischen Quarzen mit hämatitisch-illitisch-chloritischen Kutan</i>	89
47	<i>AFM-Aufnahmen eines Kontaktes detritischen Quarz und Feldpat</i>	90
48	<i>AFM-Aufnahmen von Oberflächenstrukturen in Calcizement</i>	90
49	<i>AFM-Aufnahmen von Oberflächenstrukturen von Calcizement</i>	91
50	<i>REM-Aufnahme eines Anschnittes von Tonkutanen mit FIB-Technologie</i>	92
51	<i>3D-Modell mit FIB-REM-Verfahren zur Porenstruktur und einer numerischen Simulation eines Fluidtransportes in Sandsteinen</i>	93
52	<i>Abbildungen von CSLM-Sequenzen zur Porenverteilung in untersuchten Sandsteinen</i>	94
53	<i>3D-Modell mit CSLM-Verfahren zur Verteilung und des Anteiles von Porenraum in Sandsteinen</i>	94
54	<i><math>\mu</math>-CT-Aufnahmen zweier Sequenzschnitte zur Darstellung der Porenraumverteilung</i>	95
55	<i>3D-Modell mit <math>\mu</math>-CT-Verfahren zur Porenstruktur eines Sandsteines mit Zementfüllung</i>	96
56	<i>Darstellung der Beziehung zwischen Fe-Gehalt im Gesamtgestein und der spezifischen Mineraloberflächen</i>	97
57	<i>Darstellung des röntgendiffraktometrisch bestimmten Mineralbestandes in Tonfraktionen aus Sandsteinproben</i>	101
58	<i>Bestimmung der Bildungsbereiche für Illit und Chlorit über deren Kristallinität</i>	103
59	<i>Gesteinsklassifikation anhand der geochemischen Gesteinszusammensetzung (nach Herron, 1988)</i>	105



60	<i>Ca- und Fe-Gehalte in roten und gebleichten Sandsteinen</i>	106
61	<i>PAAS normierte SEE-Gehalte aus einer zweifarbigen (roten – gebleichten) Probe</i>	107
62	<i>Fe<sup>tot</sup>- und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalte in roten und gebleichten Sandsteinen</i>	107
63	<i>Beziehung zwischen Ca-Gehalten und Porositäten in den roten und gebleichten Sandsteinen</i>	109
64	<i>Beziehung zwischen Fe<sup>tot</sup>-Gehalten und Porosität in den roten und gebleichten Sandsteinen</i>	109
65	<i>Beziehungen zwischen Fazies, Gesteinsfarbe, Porosität und Permeabilität in den Altmark-Proben</i>	109
66	<i>Medianwerte der Elementverhältnisse zwischen hell- und dunkelgrauen Sandsteinen eines Probenprofiles mit spät-diagenetischer Anhydritbildung</i>	111
67	<i>Beziehung zwischen dem Gesamtgehalt Seltener Erdelemente und Th-Gehalt und Darstellung synchisit-führender Sandsteine</i>	111
68	<i>Ca-Gehalte und Permeabilitätsveränderungen in Sandsteinen vor und nach CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimenten</i>	115
69	<i>Profilschnitte eines Sandsteines mit hell- (anhydritreichen) und dunkelgrauen (bitumenführenden) Bereichen</i>	116
70	<i>Entgasungsmuster in dunkel- und hellgrauen Bereichen des Profils aus Abbildung 69</i>	117
71	<i>Entgasungsmuster und 3D-Darstellung der S-Phasen in den Profilproben aus Abbildung 69</i>	118
72	<i>Entgasungsspektrum für die Massenzahl 78 (= C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>) einer hell- und einer dunkelgrauen Probe des Profiles aus Abbildung 69</i>	118

## Tabellenverzeichnis

1	<i>Wichtige Klastenparameter in einigen untersuchten Sandsteinen der Altmark</i>	48
2	<i>Porositäts- und Permeabilitätsbereiche der eingeführten sechs Parametrisierungsklassen</i>	68
3	<i>Lithofazies-Typen, Porositäten, Permeabilitäten und Hauptelement-gehalte von, in CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimenten benutzten plug-Proben</i>	113

# Zusammenfassung des Verbundprojektes CLEAN

## CO<sub>2</sub> LARGE-SCALE ENHANCED GAS RECOVERY IN THE ALTMARK NATURAL GAS FIELD (CLEAN)

MAJA TESMER<sup>1</sup>, PETER PILZ<sup>1</sup>, MICHAEL KÜHN<sup>1</sup> & CLEAN-PARTNER<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Helmholtz-Zentrum Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum - Zentrum für CO<sub>2</sub>-Speicherung, Telegrafenberg, 14473 Potsdam

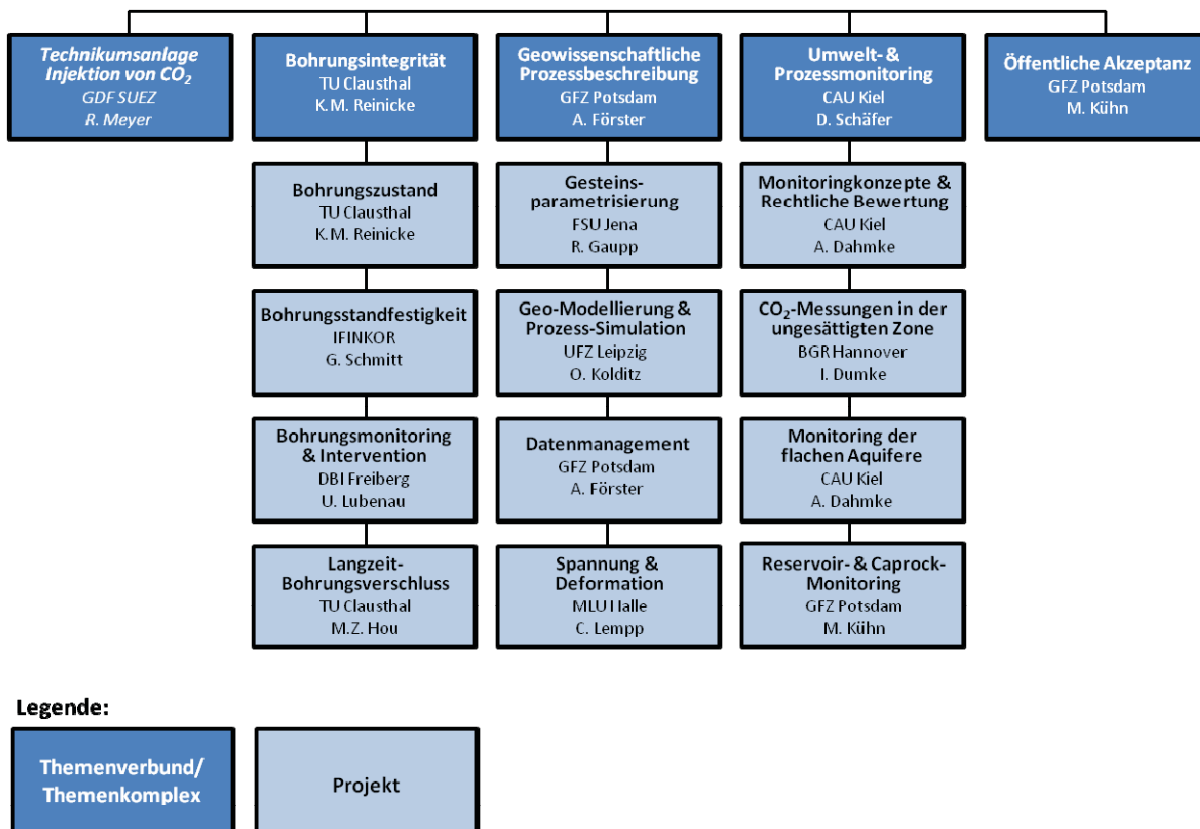
<sup>2</sup> im Folgenden aufgeführt:



Das Verbundprojekt CLEAN war ein Forschungs- und Entwicklungsvorhaben (F&E) von insgesamt 16 Institutionen der deutschen Wissenschaft und Wirtschaft, welches vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Zeitraum von 01.07.2008 bis 30.06.2011 gefördert wurde. Es handelte sich bei diesem F&E-Vorhaben um das wissenschaftliche Begleitprogramm zu einem EGR-Pilotprojekt („Enhanced Gas Recovery“), welches gemeinschaftlich von GDF SUEZ E&P Deutschland GmbH (GDF SUEZ) und Vattenfall Europe durchgeführt werden sollte. Hierzu wurden seitens des Lagerstättenbetreibers das nahezu vollständig abgebaute, strukturell und hydraulisch vom Hauptfeld isolierte Teilfeld Altensalzwedel ausgewählt und die zur Durchführung des Pilotprojektes erforderliche ober- und untertägige Infrastruktur eingerichtet bzw. bereitgestellt. Das Verbundprojekt CLEAN hatte zum Ziel, (1) die Möglichkeiten der Mobilisierung konventionell nicht förderbarer Erdgasmengen zur Steigerung der

Erdgasförderung zu testen, und (2) die generelle Tauglichkeit der Lagerstätte für die Injektion und Speicherung als auch die generelle Injizierbarkeit von CO<sub>2</sub> zu untersuchen. Im Rahmen des Pilotvorhabens war geplant, nahezu 100.000 Tonnen CO<sub>2</sub> in das Teilfeld Altensalzwedel zu injizieren.

Der Forschungsschwerpunkt von CLEAN lag dabei in der Entwicklung und Optimierung geeigneter Technologien und Verfahren (1) zur optimalen CO<sub>2</sub>-Injektion in Bezug auf eine größtmögliche Ausbeute des Erdgasreservoirs, (2) zur technischen Überwachung der CO<sub>2</sub>-Ausbreitung in der Lithosphäre unter Berücksichtigung umweltrelevanter Prozesse, (3) zur Realisierung eines Langzeitbohrungsverschlusses, (4) zur Ermittlung und Beurteilung der Bohrungsintegrität älterer Bohrungen sowie (5) der Untersuchung, Beschreibung und Bewertung aller mit der CO<sub>2</sub>-Injektion und der Verdrängung von Erdgas verbundenen Prozesse. Darüber hinaus sollte durch die Weiterentwicklung der wissenschaftlichen open-source Software OpenGeoSys und deren Anpassung speziell an Reservoirmodellierungen ein effektives Simulationswerkzeug für künftige EGR- und CO<sub>2</sub>-Speicherprojekte zur Verfügung gestellt werden.



**Abb. A:** Organigramm des F&E-Verbundvorhabens CLEAN

Das Verbundvorhaben wurde vom Helmholtz-Zentrum Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum (GFZ) in enger Abstimmung mit dem Verbundpartner und

Lagerstättenbetreiber GDF SUEZ koordiniert. Drei Themenverbünde bildeten den Kernbereich des Verbundvorhabens: „Bohrungsintegrität“, „Geowissenschaftliche Prozessbeschreibung“ sowie „Umwelt- und Prozessmonitoring“ (s. Abb. A). Jeder Themenverbund setzte sich aus 4 Projekten zusammen, die wiederum den Rahmen für verschiedene Teilprojekte bildeten. Ungeachtet dieser Strukturvorgabe waren die Teilprojekte auch untereinander verbundübergreifend vernetzt.

Zusätzlich wurde der ebenfalls vom BMBF geförderte Themenkomplex „Öffentliche Akzeptanz“ zur sachlichen Aufklärung und qualifizierten Information der regionalen Bevölkerung an das F&E-Vorhaben angegliedert. Die Aktivitäten in diesem Themenkomplex wurden vom GFZ aus geleitet und in engem Kontakt mit GDF SUEZ und dem BMBF realisiert. Mit CLEAN assoziiert war zudem der Themenkomplex „Technikumsanlage – Injektion von CO<sub>2</sub>“. Dieser von GDF SUEZ verantwortete Themenkomplex hatte sich zur Aufgabe gestellt, die technische Basis für die wissenschaftlichen Arbeiten im CLEAN-Vorhaben inklusive der Infrastruktur zur CO<sub>2</sub>-Injektion zu Verfügung zu stellen.

Für die interne Kommunikation stand für alle Projektpartner eine von der Firma GICON entwickelte und gepflegte, Web-basierte Informationsplattform zur Verfügung.

Der unerwartet große politische Einfluss auf das bergrechtliche Genehmigungsverfahren sowie die Verzögerungen bei der Umsetzung der Richtlinie des Europäischen Parlaments und Rates zur geologischen Speicherung von CO<sub>2</sub> (DIRECTIVE 2009/31/EC) auf bundesdeutscher Ebene hatten zur Folge, dass die zuständige Behörde (Landesamt für Geologie und Bergwesen, Sachsen-Anhalt) während der Projektlaufzeit keine Erlaubnis für die Injektion von CO<sub>2</sub> erteilte. Trotz dieses massiven Einschnitts in das CLEAN-Vorhaben konnten die Arbeiten zum überwiegenden Teil erfolgreich umgesetzt werden, wobei partiell verschiedene Anpassungen an die Durchführung und Ziele erforderlich waren. Die Themenverbünde „Bohrungsintegrität“ sowie „Geowissenschaftliche Prozessbeschreibung“ konnten ihre Ziele weitestgehend unbeeinflusst umsetzen. Im Themenverbund „Umwelt- und Prozessmonitoring“ wurden alle Projekte - mit Ausnahme des Projektes „Reservoir- & Caprock-Monitoring“ - mit geringfügigen Anpassungen realisiert. Alle im Projekt „Reservoir- & Caprock-Monitoring“ entwickelten Methoden konnten aber alternativ an anderen Standorten erfolgreich getestet werden.

Im 2. Quartal 2010 wurde, entsprechend der zu diesem Zeitpunkt immer noch unklaren politischen Rahmenbedingungen, von GDF SUEZ die Vergabe noch ausstehender Fremdleistungen ausgesetzt. Die betriebsbereite Informationsstelle in Salzwedel konnte nicht eröffnet werden. Die Öffentlichkeitsarbeit wurde an diese Situation angepasst weitergeführt. Das erarbeitete Informationsmaterial konnte alternativ im Besucherzentrum Ketzin der Öffentlichkeit präsentiert werden.

Insgesamt führten die im CLEAN-Verbundprojekt durchgeführten Arbeiten zu einer umfassenden Bewertung des EGR-Potentials der Altmark-Lagerstätte. Es wurden sowohl

digitale Datenbanken und Modelle als auch Bewertungen der Bohrungsintegrität, der Förderpotentiale sowie der Folgeerscheinungen bzw. Risiken einer EGR-Technologie am Standort Altmark erarbeitet. Auch konnten die wesentlichen in Verbindung mit einer CO<sub>2</sub>-Speicherung in-situ ablaufenden Prozesse dokumentiert, bilanziert und beurteilt werden. Die Weiterentwicklung und Erprobung unterschiedlicher Monitoringmethoden ermöglicht eine verbesserte Überwachung von CO<sub>2</sub>-Speicherstandorten. Hierdurch wurde der Kenntnisstand nicht nur im Bereich von EGR und CO<sub>2</sub>-Speicherung, sondern generell für Untersuchungen des tiefen Untergrundes (z. B. Geothermie, Kohlenwasserstoffexploration) befördert. Ein weiteres Resultat des Verbundvorhabens ist die Schaffung der technischen, logistischen und konzeptionellen Voraussetzungen für die Durchführung eines EGR-Pilotprojektes mit CO<sub>2</sub>-Injektion für den Standort Altmark.

Der wirtschaftliche Nutzen der bisher erfolgten Arbeiten besteht vorrangig in der optimierten Nutzung des potenziellen unterirdischen Speicherraumes und der Verringerung von Risiken bei künftigen EGR- bzw. CO<sub>2</sub>-Speichervorhaben. De facto aber hängt der wirtschaftliche Erfolg der geleisteten Arbeiten in starkem Maß von der politischen Entwicklung in den nächsten Jahren und Jahrzehnten ab.

Im Folgenden werden die gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse im Einzelnen vorgestellt:

### **Themenkomplex „Technikumsanlage Injektion von CO<sub>2</sub>“**

Im diesem Themenverbund wurden in der Projektlaufzeit folgende Arbeiten vorgenommen:

- Installation der Injektionsanlage,
- Materialbeschaffung (Rohrleitungen, Komplettierung der Injektoren),
- Schulung von Personal.

Aufgrund der während der Projektlaufzeit nicht erteilten bergrechtlichen Genehmigungen konnten die Übernahme des CO<sub>2</sub>, die Konditionierung des CO<sub>2</sub>, der Betrieb der Konditionierungsanlage, die Injektion des CO<sub>2</sub> in den Rotliegend-Speicher, die Erfassung der Platznahme des CO<sub>2</sub> in der Lagerstätte, die Bewertung der Injektivität der Bohrungen und des unmittelbar angrenzenden Speicherbereichs, die teilfeldbezogene Bewertung des EGR-Effektes sowie die Messung und der Nachweis der prognostizierten, gesteigerten Erdgasausbeute nicht durchgeführt werden.

### **Themenverbund „Bohrungsintegrität“**

Im Themenverbund „Bohrungsintegrität“ standen folgende Ziele im Vordergrund der Untersuchungen und wurden in vollem Umfang erreicht:

- Entwicklung wissenschaftlicher Methoden zur Erfassung und Bewertung des Bohrungszustandes im Hinblick auf dessen langfristige Eignung für eine sichere und ökologisch unbedenkliche CO<sub>2</sub>-Speicherung,
- Entwicklung wissenschaftlicher Konzepte zur Szenariendefinition und -bewertung möglicher CO<sub>2</sub>-Leckagen,
- Entwicklung von Monitoringprogrammen und Maßnahmen zur Vermeidung, Reparatur und Bekämpfung von Leckagen sowie
- Entwicklung eines dauerhaften geologischen Verschlusskonzepts von Bohrungen.

Basierend auf den aktuellen Monitoringtechniken und den potenziellen, relevanten Schadensprozessen wurden Bewertungsschemata zur Beurteilung des aktuellen Bohrungszustandes sowie der Langzeitsicherheit entwickelt. Verschiedene Prüfverfahren wurden einander gegenübergestellt und evaluiert. Als relevante Schadensprozesse wurden chemische Korrosion, mechanisch-thermische Beanspruchung sowie Herstellungsdefizite identifiziert und beschrieben. Bei offenen Bohrungen besteht das Prüfschema u. a. aus Bohrlochmessungen zur Ausweisung potenzieller Leckagewege, zur Feststellung der Druckdichte sowie dem Ausschluss von Fluidbewegungen. Für verfüllte Bohrungen wurde ein Kriterienkatalog zur Beurteilung der Qualität der Verfüllung entwickelt. Die Prognose der Langzeitsicherheit wurde anhand der Methode der „Features, Events and Processes (FEPs)“ durchgeführt. In Laborexperimenten konnten Selbstheilungsprozesse im Verbundsystem (an den Grenzflächen Salz-Zement und Zement-Casing sowie innerhalb des Zements) nachgewiesen werden.

Zur Quantifizierung der langfristigen Integritätsentwicklung von Bohrungen wurden Laborexperimente zum Korrosionsverhalten unterschiedlicher Stähle im Kontakt mit scCO<sub>2</sub> unter verschiedenen Einflussfaktoren (Wasser, Chlor, Temperatur, Inhibitoren und den Gasen O<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>S) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass das Vorhandensein von Wasser in dem System die Korrosion deutlich erhöht. Aus diesem Grund sollte CO<sub>2</sub>, bevor es in Rohrleitungen oder Injektionssonden gelangt, getrocknet werden. Beimengungen von Gasen sollten einen noch festzulegenden Grenzwert nicht überschreiten. Die Komplettierung der Sonden sollte mit 13Cr-Stahl erfolgen.

Nach Auswertung und Interpretation der von GDF SUEZ zur Verfügung gestellten Bohrlochuntersuchungen (1975 - 2000) im Untersuchungsgebiet wurden für repräsentative Bohrungsintervalle Festigkeitsberechnungen für alle Bohrungen gegenüber Kollaps und Bersten unter Beachtung der Korrosionsrate und injektionsbedingter Thermospannungen durchgeführt. Die berechneten Sicherheiten zeigen, dass die technische Bohrungsintegrität der 12 untersuchten Sonden für das EGR-Pilotprojekt CLEAN (3 Jahre mit insgesamt 100.000 t CO<sub>2</sub> Injektion) ohne weitere Intervention gegeben ist. Für den Fall einer Leckage wurden ein Maßnahmenkatalog erarbeitet und hierzu Risikoszenarien modelliert. Zementundichtigkeiten können durch Polymergelinjektionen oder Sekundärzementation behoben werden. Für Casing-

Reparaturen wird die Patch-Technologie empfohlen.

Für Langzeitbohrungsverschlüsse bieten natürliche Materialien (Steinsalz, Ton, Schwefel) gegenüber Stahl und Zement einen besseren Korrosionsschutz. Deshalb wurde für ein langzeitstabiles Bohrungsverschlussverfahren im salinaren Deckgebirge ein Konzept entwickelt, welches durch das Einbeziehen der natürlichen Kriech Eigenschaften einer mehrere hundert Meter mächtigen Steinsalzformation im Verbund mit weiteren, vorgesehenen Verschlussmaterialien (Polymergele im Porenraum, Zementbrücken unterhalb der Salzbarriere) zusätzliche Sicherheit bringen soll. Zur Ermittlung der Kriechparameter von Steinsalz wurden Laborexperimente durchgeführt, die in die numerischen Simulationen des Langzeitbohrungsverschlusses einfließen. In einem Feldversuch wurde die Eignung der Verschluss-technologie getestet. Hierzu wurde eine Bohrungssektion im Bereich der Steinsalzformation durch Ausfräsung von Verrohrung und Zementation geöffnet und die natürliche Steinsalzkonvergenz zum Verschluss der Bohrung beobachtet. Die Untersuchungen wurden von numerischen Simulationen begleitet. Im Vergleich mit den Verifikationssimulationen verliefen die in-situ Beobachtungen zur Steinsalzvolumenkonvergenz jedoch etwa 12- bis 15-fach langsamer. Das Feldexperiment wurde mit der zweiten Workover-Phase im Juni 2011 beendet. Die Begutachtung des gewonnenen Kernmaterials sowie die Auswahl von geeigneten Proben für die Laborversuche an Steinsalzkernen dauern derzeit an. Die Ergebnisse des Experiments sind im Abschlussbericht dargestellt.

### **Themenverbund „Geowissenschaftliche Prozessbeschreibung“**

Die Arbeiten in diesem Themenverbund waren auf ein verbessertes, ganzheitliches Systemverständnis der bei einer CO<sub>2</sub>-Injektion bzw. -Speicherung ablaufenden physiko-chemischen Vorgänge fokussiert. Die Forschungsschwerpunkte lagen auf der umfassenden geowissenschaftlichen Charakterisierung des geologischen Gesamtsystems der Reservoirgesteine, Fluide und des Deckgebirges sowie aller durch die CO<sub>2</sub>-Injektion induzierten Prozesse.

Folgende Zielsetzungen und Fragestellungen wurden verfolgt:

- Aufbau eines effizienten, ganzheitlichen Daten-Management-Systems zur optimalen Vernetzung der Themenverbundmitglieder als Voraussetzung einer ganzheitlichen geowissenschaftlichen Systemanalyse,
- Entwicklung neuer Laborverfahren und numerischer Methoden, die speziell auf die Belange einer CO<sub>2</sub>-Injektion ausgelegt sind,
- Demonstration und Quantifizierung von zu erwartenden Prozessen in verschiedenen Skalen: (1) Labor, (2) Bohrlocheffekte, (3) „Nah-Feld“-Effekte, (4) Reservoir- und Deckgestein-Skala und (5) Lagerstättenskala.

Es wurde ein Web-basiertes Informationssystem zur interaktiven Benutzung für die Arbeitsgruppen des Themenverbundes entwickelt. In diesem Informationssystem

wurden die von GDF SUEZ übergebenen Daten digital zur Verfügung gestellt. Es erfolgte ferner eine Verifizierung und Interpretation der geowissenschaftlichen Daten. Das Daten-Management-System diente zusätzlich der Archivierung neu erhobener chemischer, mineralogischer und thermodynamischer Daten sowie der Bereitstellung von Modellen, Simulationen und anderer Dokumente. Hierdurch wurde eine Plattform für eine verbesserte wissenschaftliche Kommunikation und einen schnellen Transfer von Daten geschaffen.

Für das Deckgebirge wurde ein geologisches Modell entwickelt und parametrisiert. Um die vorherrschenden Stressregime zu charakterisieren und künftige Entwicklungen der Spannungszustände in Bezug auf anthropogene Einwirkungen einzuschätzen, wurden in-situ Spannungsmodellierungen durchgeführt. Die Auswertung von Archivdaten erlaubte Rückschlüsse auf den aktuellen Spannungszustand im Untersuchungsgebiet. Zusätzliche Experimente an Gesteinen wurden im Labor durchgeführt, um weitere erforderliche gebirgsmechanische Parameter für die Modelle zu erhalten. Ein 3D-ArcGIS Deckgebirgsmodell wurde für das Untersuchungsgebiet bis in eine Tiefe von etwa 3 km entwickelt. Die ebenfalls im GIS-Modell enthaltenen Daten über Bohrlochrandausbrüche zeigen den Charakter der räumlichen Verteilung von Spannungsanisotropien in verschiedenen geologischen Horizonten.

Die sedimentologischen Untersuchungen der Rotliegendesedimente führten zur Klassifizierung der Sandsteine in verschiedene Litho- und Diagenesefaziestypen, die auf einer kontinentalen Überflutungsebene in einem Sabhka-Milieu abgelagert wurden. Detaillierte geochemische und mineralogische Untersuchungen zeigen zudem enge Zusammenhänge zwischen geochemischer Gesteinszusammensetzung, mineralchemischen und -morphologischen Charakteristika (besonders bei Chlorit- und Karbonattypen), spezifischen (reaktiven) Mineraloberflächen und petrophysikalischen Parametern (z. B. Porosität, Permeabilität, nicht reduzierbarer Wassersättigung, „wettability“) und den verschiedenen Litho- und Diagenesetypen. Dadurch wurden in den höher porösen und permeablen äolischen Faziestypen Fluid-Gestein-Reaktionen begünstigt, die zu einer Bleichung der ursprünglich roten Sandsteine führte. Die dabei beteiligten Fluide führten CO<sub>2</sub> und Kohlenwasserstoffe, welche eine Reduzierung von Eisenverbindungen und einen Massentransport von Elementen begünstigten. Die Lithofazies beeinflusst dabei stark die früh- bis spätdiagenetischen Mineralbildungs- und Lösungsprozesse, die wiederum großen Einfluss auf die Porositäten und Permeabilitäten haben. Hierbei erreichen äolische Dünen- und Flächensanden die höchsten Porositäten und Permeabilitäten. Das Ausmaß der Gestein/Fluid-Wechselwirkungen hängt im Wesentlichen von der Korngröße und -sortierung bzw. Porengröße, -form und -vernetzung ab. Die gefundenen Korrelationen konnten in Clustergruppen zusammengefasst werden und können somit zukünftige PETREL™-Modellierungen verfeinern.

Zudem zeigten durchgeführte Batchexperimente, dass mit CO<sub>2</sub> gesättigte Solen zur



Lösung von Mineralen und Änderungen der Fluid- und Transporteigenschaften der Sandsteine führen. Die dabei beobachteten Gesteinsalterationen zeigten große Ähnlichkeiten zu den gefundenen Phänomenen in den gebleichten (diagenetisch alterierten) Sandsteinen. In weiteren Laboruntersuchungen wurden geomechanische und geohydraulische Gesteinsuntersuchungen durchgeführt, das Primärspannungsfeld ermittelt sowie ein „multi-layer caprock reservoir“-2D-Modell erstellt. Die Laboruntersuchungen bestätigen die Eignung des Teilfelds Altensalzwedel für eine Pilotinjektion der geplanten 100.000 t CO<sub>2</sub> und lieferten wichtige Eingangsparameter für die numerische Prozessmodellierung.

Numerische Prozessmodellierung und -simulation führten zu einem verbesserten Prozess- und Systemverständnis, auf dessen Basis fundierte Prognosen für die Effektivität und Sicherheit der EGR-Technologie mittels CO<sub>2</sub>-Injektion getroffen werden konnten. In diesem Zusammenhang wurden zur Beschreibung der beobachteten thermo-hydro-mechanisch-chemisch gekoppelten Prozesse sowohl kommerzielle Simulatoren genutzt (z. B. Eclipse 100/300, TOUGH, FEFLOW, FLAC) als auch das wissenschaftliche open-source Softwareprojekt OpenGeoSys von verschiedenen Projektpartnern weiterentwickelt. Durch Code-Vergleiche bezüglich unterschiedlicher Aspekte der EGR-Prozesskette konnten Realitätsbezug und Zuverlässigkeit der entwickelten Modelle und deren Implementierung in OpenGeoSys nachgewiesen werden. Für unterschiedliche Untersuchungsskalen, die vom Bohrloch über das Reservoir-Nahfeld bis in das Gebiet der Gesamtlagerstätte reichten, wurden Modelle entwickelt und kalibriert. Zur Modellkalibrierung konnten neben Literaturdaten in vielfältiger Weise Ergebnisse von Laborexperimenten herangezogen werden, die im Projekt durchgeführt wurden (z. B. hydraulische, geomechanische und geochemische Parameter). Aufgrund der nicht genehmigten CO<sub>2</sub>-Injektion konnten die Modellierungen nicht anhand von neu erhobenen Messdaten (Injektionsmengen, -raten, etc.) validiert werden. Die erforderliche Leistungsfähigkeit der verwendeten bzw. entwickelten numerischen Codes konnte jedoch durch ein umfangreiches Benchmarking der untersuchten Vorgänge (physikalisch-chemische Einzelprozesse, gekoppelte Phänomene unterschiedlicher Komplexität) sichergestellt werden. In realistischen Szenariensimulationen wurde u. a. im Rahmen eines Code-Vergleichs zwischen Eclipse und OpenGeoSys der für das Untersuchungsgebiet geplante Tracer-Test modelliert, woraus sich Hinweise für effektive Monitoringstrategien und -verfahren ergaben.

Die Bohrlochmodelle zeigen u. a., dass bei einer gasförmigen Injektion des CO<sub>2</sub> in der Injektionssonde keine signifikanten thermischen Beanspruchungen des Zements oder des Casings zu erwarten sind. Basierend auf den Bohrlochmodellen wurde ein Konzept zur optimalen CO<sub>2</sub>-Injektion entwickelt. Im Rahmen der Entwicklung geeigneter Monitoringstrategien für die Erfassung der Temperaturentwicklung in unmittelbarer Bohrlochumgebung wurde das Wiederaufwärmverhalten der Speicher- und Deckgesteinshorizonte numerisch simuliert. Wie bei allen durchgeführten Code-

Vergleichen konnten auch hier sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen kommerzieller Codes (hier: FEFLOW) und OpenGeoSys erzielt werden.

Das Programm PHREEQC wurde weiterentwickelt und mit dem Simulationsprogramm OpenGeoSys gekoppelt, um physiko-chemische Prozesse, die bei EGR und CO<sub>2</sub>-Speicherung im Reservoir ablaufen, besser beschreiben und quantifizieren zu können. Hierzu wurde der Quellcode des Programms PHREEQC um zusätzliche Datensätze erweitert, Schnittstellen zu anderen Programmen entwickelt und eine Effizienzsteigerung der geochemischen Berechnungen durch algorithmische Beschleunigungen und Parallelisierung erreicht. In der PHREEQC/OpenGeoSys-Kopplung wird u. a. die wechselseitige Lösung von CO<sub>2</sub> in Wasser bzw. Wasser in CO<sub>2</sub> bei nicht-isothermen Gasfluss in porösen Medien berücksichtigt. Dies ermöglicht die Modellierung von Austrocknungseffekten im bohrlochnahen Bereich und von CO<sub>2</sub>-induzierten Fluid-Gestein-Wechselwirkungen. Ferner wurden Methoden zur Überprüfung von Unsicherheiten in chemischen Datenbanken basierend auf „small random perturbations“ entwickelt. In einem weiteren Schritt wurde eine systematische, multivariate Analyse zur Qualitätskontrolle der Datensätze und der chemischen Simulationen durchgeführt. Modellierungsergebnisse zur Injektion von CO<sub>2</sub> in der Altmark wurden mit veröffentlichten Ergebnissen natürlicher Analoga (z. B. Fizzy Gas Reservoir, Rotliegend, Nordsee) verglichen. Die durchgeführten Arbeiten waren maßgeblich für die Entwicklung des Simulators OpenGeoSys im Bereich der geochemischen Modellierung.

Die bereits erwähnten positiven Ergebnisse von Codevergleichen mit kommerzieller Simulationssoftware zeigen, dass die im Projekt geplante Weiterentwicklung der wissenschaftlich genutzten Software OpenGeoSys, als offenes, den Projektpartnern im Quellcode verfügbares System, den angestrebten Entwicklungsstand erreichen konnte. Als Vorteile gegenüber kommerziellen Lösungen sind u. a. die Realisierung innovativer Modelle für die Zustandsgleichungen realer Gase bzw. deren Mischungen sowie die modellseitige Kopplung unterschiedlicher physikalischer und chemischer Prozesse einschließlich deren effizienter Umsetzung in einem einheitlichen Softwarekonzept zu sehen. Die Software OpenGeoSys enthält zudem ein flexibles Schnittstellenmanagement für den Datenaustausch mit numerischen Werkzeugen der Geoinformatik, Prä- und Postprozessoren sowie anderen Simulatoren. Algorithmen für das Höchstleistungsrechnen sind ebenso implementiert wie Schnittstellen zu wissenschaftlichen 3D-Visualisierungs-instrumenten.

Geomechanische Simulationen im bohrlochnahen Bereich, die mit hydraulischen und thermischen Prozessen gekoppelt wurden, zeigten unter den geplanten Injektionsbedingungen zu keiner Zeit das Risiko der Schädigung des Speicher- bzw. Deckgesteins. Diese Aussage ließ sich auch auf das gesamte Reservoirmodell übertragen. Das Materialverhalten aller betrachteten Gesteinsschichten erwies sich über den gesamten Zeitraum während und nach der Injektion von CO<sub>2</sub> als elastisch. Plastische Effekte als Anzeichen für potenzielles mechanisches Versagen wurden nicht

festgestellt.

Zur Kontrolle der CO<sub>2</sub>-Injektion und Injektivität der Speicherhorizonte wurde ein Bohrlochmodell mit dem Reservoirmodell gekoppelt. Für das Reservoirmodell wurde ein History-Matching erfolgreich durchgeführt. Die Simulationen zeigen, dass die geplante Injektion von knapp 100.000 t im Vergleich zur Größe des Injektionsgebiets nur geringen Einfluss sowohl auf den Lagerstättendruck als auch auf den Ausbeutefaktor hat. Die Ausbreitung des CO<sub>2</sub> variiert in Abhängigkeit von der Reservoirheterogenität und den angenommenen Injektionsregimes. Die modellierten Szenarien lassen den Schluss zu, dass es innerhalb der Injektionsphase von 2 Jahren zu keinem CO<sub>2</sub>-Durchbruch an der 1.600 m vom Injektor entfernten Produktionssonde kommt, während in einer etwa 600 m entfernten Beobachtungssonde nach ungefähr einem Jahr bereits ein Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen messbar sein sollte.

### **Themenverbund „Umwelt- und Prozessmonitoring“**

Zu den Aufgaben dieses Themenverbundes gehörten die Entwicklung und Erprobung von Monitoringmethoden sowie die Ableitung eines Umwelt- und Betriebsmonitoringkonzeptes. Hierbei wurden die ungesättigte Zone, die oberflächennahen Grundwasserleiterkomplexe, das Deckgebirge und das Reservoir voneinander unterschieden. Folgende Ziele sollten erreicht werden:

- Die Entwicklung und Erprobung von Methoden zum Prozessmonitoring für die genannten Gebiete sowie die Durchführung des jeweiligen Monitorings:
  - geophysikalisches Monitoring (Seismik, Druck, Temperatur),
  - geochemisches und isotopengeochemisches Monitoring,
  - Erfassung der mikrobiellen Biozöosen,
  - Durchführung von Bodengasmessungen,
  - hydrogeologisches Monitoring.
- Die Erfassung der natürlich und anthropogen verursachten Schwankungsbreiten der jeweiligen Parameter und möglicher Indikatoren vor und während der EGR-Maßnahme.
- Die Bewertung der verschiedenen Methoden sowie Identifizierung, Ausweisung und Dokumentation der für ein EGR-Monitoring relevanten Parameter und Indikatoren.

Für die ungesättigte Zone sowie den Bereich der oberflächennahen Grundwasserleiterkomplexe konnte das geplante Bodengasmonitoring in vollem Umfang durchgeführt werden, da die Untersuchungen von einer CO<sub>2</sub>-Injektion unabhängig waren. Für das Bodengasmonitoring wurde ein Messnetz mit automatischer Datenübertragung im Untersuchungsgebiet aufgebaut, welches kontinuierlich die

Konzentration von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> in der Bodenluft aufzeichnete. Die Messungen zeigen natürliche Konzentrationsschwankungen, die sowohl zeitlich als auch räumlich stark variieren. Jahreszeitlich bedingte und auch auf kurzer Zeitskala beobachtete Veränderungen sind abhängig von der Temperatur und der Bodenfeuchte, die wesentliche Steuerparameter für den mikrobiellen Abbau sind. Mikrobiologische Untersuchungen bestätigen eine relativ große und aktive mikrobielle Population im Nahfeld der Messstationen, die natürlich vorkommendes organisches Material zu CO<sub>2</sub> umsetzen. Räumliche Konzentrationsunterschiede ergeben sich aus dem Flurabstand und dem Gehalt an organischen Substanzen. Um die natürliche Bandbreite der Gasmessungen abschätzen zu können, wird empfohlen, langjährige Baseline-Messungen durchzuführen, die es dann ermöglichen sollen, CO<sub>2</sub>-Leckagen von natürlichen Konzentrationsschwankungen zu unterscheiden.

Zur Erfassung der natürlichen Schwankungsbreiten der Konzentrationen von Wasserinhaltsstoffen in oberflächennahen Grundwasserleitern als Referenzzustand vor einer möglichen CO<sub>2</sub>-Injektion wurde das vorhandene Grundwasserbeobachtungsnetz durch zusätzliche Beobachtungspegel erweitert. In den neuen Messstellen wurden das Grundwasser sowie die Sedimente beprobt und analysiert und damit eine Basislinie definiert. Mittels geophysikalischer Messungen (Hubschrauber gestützte Aeromagnetik, Bohrloch/Oberflächen-Geoelektrik) wurden lineare und flächenhafte Informationen zur Verteilung des elektrischen Widerstands im Untergrund gewonnen, die ebenfalls als Basislinien-Messungen dienen und zusätzlich Aufschlüsse über die geologische Struktur am Standort liefern. Basierend auf vorhandenen geologischen Daten zur Stratigrafie des Untergrunds als auch unter Berücksichtigung der neuen Bohrprofile wurde ein geologisches Strukturmodell für die oberflächennahen Grundwasserleiter am Standort erstellt. Das Strukturmodell wurde in ein hydrogeologisches Strömungsmodell überführt und anhand gemessener Grundwasserstände kalibriert. Das hydrogeologische Modell diente als Datengrundlage zur Simulation von Szenarien zum CO<sub>2</sub>-Aufstieg in den oberflächennahen Grundwasserkomplex und zum Einfluss der Grundwasserfließgeschwindigkeit auf die Ausbreitung der Gasphase. Darüber hinaus wurden die geochemischen Auswirkungen einer CO<sub>2</sub>-Lösung im Grundwasser zur Beurteilung von Detektionsmöglichkeiten modelliert.

Im Bereich des Deckgebirgs- und Reservoirmonitoring wurden von den Arbeitsgruppen Monitoringkonzepte für das Untersuchungsgebiet entwickelt. Basislinien-Messungen zur Geochemie und Mikrobiologie wurden planmäßig durchgeführt, während die geophysikalischen Untersuchungen (Seismik, Druck, Temperatur) aufgrund des Projektverlaufs in der Altmark nicht umgesetzt werden konnten. Alternativ wurden von den betroffenen Arbeitsgruppen die neu- oder weiterentwickelten Monitoringmethoden (hybrides Bohrlochmesssystem, Gas-Membran-Sensor-Systeme (GMS)) und die neu erworbene Geophonkette an anderen Standorten (Groß Schönebeck, Windischeschenbach) erfolgreich getestet. Sämtliche Monitoringmethoden stehen

basierend auf den durchgeführten Entwicklungen und Tests für ein Monitoring im Untersuchungsgebiet nun zur Verfügung.

Das seismische Monitoring teilte sich in die Teilbereiche aktive und passive Seismik auf. Im Bereich der aktiven Seismik wurden die Effekte der CO<sub>2</sub>-Injektion auf die physikalischen Eigenschaften des Reservoirs aufgezeigt. Diese zeigen, dass eine direkte Lokalisierung des CO<sub>2</sub> im Reservoir unwahrscheinlich ist und das Hauptaugenmerk bei den Messungen auf eine Beobachtung der oberhalb des Reservoirs liegenden Grundwasserleiter zu richten ist. Dort sind Änderungen im seismischen Wellenfeld aufgrund größerer Dichteunterschiede zwischen CO<sub>2</sub> und Wasser schon bei geringen Mengen entweichenden Kohlendioxids zu erwarten. Im Teilbereich der passiven Seismik wurde im Rahmen des CLEAN-Projektes ein Algorithmus zur automatischen Lokalisierung seismischer Ereignisse basierend auf Diffraktionssummutation entwickelt und erfolgreich an synthetischen Datensätzen getestet. Grundlage dieser Datensätze waren das realistische Geschwindigkeitsmodell der Altmark, die geplante Empfängergeometrie und eine P- und S-Wellen abstrahlende Quelle. Ausgehend von diesen Tests ist es möglich die Methode zu nutzen, um mögliche injektionsinduzierte seismische Ereignisse schnell zu detektieren und zu lokalisieren. Dies ist wichtig, da ein seismisches Ereignis im Caprock theoretisch zu einer Undichtigkeit der Lagerstätte und somit zu einem Austritt des CO<sub>2</sub> führen kann.

Die auf die Bedingungen der Altmark abgestimmten thermo-hydraulischen Simulationen zeigten, dass passive Temperaturmessungen wichtige Beiträge für eine Injektions- und Produktionsprofilierung leisten können. Die ursprünglich geplante Anwendung der Wärmepulsmethode wurde aufgrund neuer Informationen zu den standortspezifischen Reservoirbedingungen und den für das Monitoring zur Verfügung stehenden Bohrungen verworfen. Als weiterer Beitrag zur Untersuchung injektionsbedingter Änderungen im bohrlochnahen Bereich wurde eine Sensitivitätsstudie zur Anwendbarkeit des Pulsed Neutron-Gamma-Verfahrens durchgeführt. Es zeigte sich, dass dieses Verfahren aufgrund des geringen Kontrasts zwischen CO<sub>2</sub> und dem im Reservoir vorhandenen Erdgas in der Altmark nur sehr eingeschränkt anwendbar wäre.

Um bei einer künftigen CO<sub>2</sub>-Injektion in das Gasreservoir bereits kleinste Änderungen (im ppm- bis ppb-Bereich) in der Fluid- und Gaszusammensetzung wie der Isotopensignatur detektieren zu können, wurden umfangreiche geochemische Untersuchungen von Gasen und Fluiden aus diesem Bereich vorgenommen und eine entsprechende Daten-Baseline erstellt. Die durchgeführten Messungen belegen darüber hinaus, dass innerhalb des Gasreservoirs eine deutliche Variation der isotopischen, gas- und hydrochemischen Zusammensetzung existiert, und dass diese Variation bei anhaltender Förderung dynamischen Veränderungen unterliegt. Zudem wurde deutlich, dass die Art der Probenahme Einfluss auf die verschiedenen Parameter hat. So führten die Einfahrten mit gebräuchlichen Probennehmern wie Doppelkugelbüchse und „Positive Displacement Sampler“ zur partiellen Entgasungen insbesondere der Gase mit

geringerer Löslichkeit. Damit limitiert das Probenahmeverfahren die Sensitivität der Messmethoden, sowohl für die Gas- als auch für die Isotopenmessungen. Es wird daher empfohlen, für Gas- und Isotopenmessungen in den Fluiden die GMS-Technologie (Gas-Membran-Sensor) zu verwenden. Um unter den p/T-Bedingungen der Altmark eingesetzt werden zu können, wurde das GMS-System im CLEAN-Projekt weiterentwickelt und umgerüstet.

Darüber hinaus wurden an einer speziell für die p/T-Bedingungen der Altmark angepassten Hochdruckapparatur die Permeation aller reservoirrelevanten Gase durch die PDMS-Membran (Polydimethylsiloxan) des GMS unter verschiedenen p/T-Bedingungen bestimmt. Die Permeationsraten der Gase sind grundlegende Parameter für die Kalibration der GMS.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die natürlichen Isotopensignaturen der Fluide signifikant von dem zu injizierenden CO<sub>2</sub> unterscheiden, sodass  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  die Kalkulation von Isotopenmassenbilanzen ermöglichen und Aussagen über das Verhalten des injizierten CO<sub>2</sub> in der Lagerstätte erlauben. Anhand von Laborexperimenten wurde der Einfluss der p/T-Bedingungen und der Ionenstärke auf Isotopenfraktionierung und Kinetiken bestimmt und modelliert.

Als Ergebnis mikrobiologischer Untersuchungen wurden in moderat temperierten Produktionswässern mit PCR-SSCP-Analysen (Polymerase Chain Reaction - Single Strand Conformation Polymorphism) Mikroorganismen des Fe- und S-Kreislaufes identifiziert. Dagegen deuten die Ergebnisse der durch hohe Temperaturen und hohe Salinitäten gekennzeichneten Tiefenproben auf deutlich geringere DNA-Gehalte hin. Die nested-PCR-DGGE-Methode (Polymerase Chain Reaction - Denaturing Gradient Gel Electrophoresis) war sensitiv genug, um die direkt extrahierte DNA in den Fluidproben zu amplifizieren und verschiedene Mikroorganismen im heißen, hochsalinaren Reservoirfluid zu identifizieren. Daneben wurden Langzeitversuche zur CO<sub>2</sub>-Exposition von Gesteinsproben aus der Altmark unter in-situ Bedingungen durchgeführt. Die Fluidzusammensetzung nach der CO<sub>2</sub>-Exposition wies nach 10 Monaten eine leichte Erhöhung der Eisengehalte im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung auf.

Zusammenfassend wurden standortunabhängige Monitoringempfehlungen auf Grundlage nationaler und internationaler Leitfäden zum Monitoring von CCS und EGR sowie der EU-Richtlinie erfasst, verglichen und dokumentiert. Zur Bewertung der zur Verfügung stehenden CO<sub>2</sub>-Detektionsmethoden wurden Methodensteckbriefe erstellt, die einen schnellen Vergleich unterschiedlicher Methoden erlauben und als Grundlage zur Erstellung von Monitoringkonzepten dienen.

Neben den Arbeiten zum Monitoring erfolgten auch Betrachtungen zur Sicherheit und Umweltverträglichkeit von EGR. Schwerpunkte der Betrachtung stellten CO<sub>2</sub>-Freisetzungen aus dem Speicherbereich bzw. der Obertageanlage dar. Es erfolgten Berechnungen zur Ausbreitung des freigesetzten CO<sub>2</sub> und darauf basierende

Gefahrenbeurteilungen. Damit stehen belastbare Werkzeuge und Aussagen zur Bewertung derartiger Gefahrenpotenziale zur Verfügung.

### **Themenkomplex „Öffentliche Akzeptanz“**

Der Themenkomplex „Öffentliche Akzeptanz“ hatte zum Ziel, die allgemeine Öffentlichkeit objektiv und sachkundig über das Thema „Enhanced Gas Recovery“ zu informieren und aufzuklären, um weitgehende Akzeptanz für eine großtechnische CO<sub>2</sub>-Speicherung zu erreichen. Hierzu sollten folgende Aufgaben umgesetzt werden:

- Informationsveranstaltungen in öffentlichen Räumen,
- Qualifizierte Information der Presse,
- Installation eines internetbasierten virtuellen Informationsforums,
- Einrichtung und Betrieb eines Informationszentrums,
- Entwicklung von Informationsmaterialien und Exponaten.

Die Öffentlichkeit wurde durch Presseinformationen, Podiumsdiskussionen und Interviews über die Inhalte, Ziele und den aktuellen Sachstand des F&E-Vorhabens CLEAN informiert. Anfragen einer Bürgerinitiative, der Presse und von Politikern wurden schriftlich beantwortet oder bei direkten Treffen aufgegriffen. Eine Internetplattform stellte Informationen zum F&E-Vorhaben CLEAN zur Verfügung. Die geplante Eröffnung eines Informationszentrums in Salzwedel wurde im Einvernehmen mit dem BMBF und GDF SUEZ aufgrund des Projektverlaufs ausgesetzt. Unabhängig davon wurde die Öffentlichkeitsarbeit durch das GFZ weitergeführt, u. a. auch durch Präsentation der Exponate im Besucherzentrum des Pilotstandortes Ketzin. Zudem wurden umfangreiche Informationsmaterialien (Flyer, Exponate, Informationstafeln, Filme) zusammengestellt und entwickelt. Die Informationsmaterialien wurden der Öffentlichkeit im Besucherzentrum, auf Tagungen und anderen öffentlichen Veranstaltungen zugänglich gemacht.

### **Danksagung**

Die Autoren danken dem BMBF für die finanzielle Unterstützung des F&E-Vorhabens CLEAN, dem Sonderprogramm GEOTECHNOLOGIEN für die sehr gute Kooperation, den Projektpartnern für die effektive Zusammenarbeit und die erbrachten Leistungen sowie dem Projektträger Jülich, Außenstelle Rostock, für die herausragende Betreuung des F&E-Vorhabens CLEAN.

*Endbericht zum F&E Verbundvorhaben CLEAN,*

*Teilprojekt TV III.1-3*

***Untersuchungen zur Faziescharakterisierung und der Bedeutung der Mineral-Poren-Grenzfläche bei Fluid-Gesteinsreaktionen in den Rotliegend-Sandsteinen des Altensalzwedel Block, Altmark, Sachsen-Anhalt –***

Förderkennzeichen: 03G0704G

**Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Institut für Geowissenschaften  
Lehrstuhl für Allgemeine und Historische Geologie  
Burgweg 11  
D-07749 Jena**

Dr. D. Pudlo, Prof. Dr. R. Gaupp und Dipl.-Geol. B. Kohlhepp  
mit Beiträgen von  
Dipl.-Geol. F. Jähne und Dipl.-Geol. U. Hilse



seit 1558



Institut für  
Geowissenschaften Jena



**GEOTECHNOLOGIEN**



## I.) Einleitung und Zielsetzung

### I.1 Aufgabenstellung

Als Projektleiter des TV III-1 ("Gesteinsparametrisierung") im Verbundprojekt CLEAN (CO<sub>2</sub> Large-Scale Enhanced Gas Recovery in the Altmark Natural Gas Field) oblagen der FSU Jena die organisatorisch/administrativen Aufgaben in der Koordination und Außendarstellung der Arbeiten und Ergebnisse aus fünf Teilprojekten (Vergl. Kap. I.5) - dies beinhaltete u.a. die Repräsentation der Teilprojekte auf diversen Statustreffen des CLEAN-Projektes und des Projektträgers BMBF-GEOTECHNOLOGIEN sowie die Organisation von projektinternen Treffen (Vergl. Kap. II.4). Die Komplexität dieser koordinierenden Tätigkeit, die auf einem intensiven und für die in den Einzelprojekten geplanten Arbeiten nötigen Probenaustausch begründet ist, ist in dem Organigramm des Projektes (Abb. 1, 2) dargestellt.

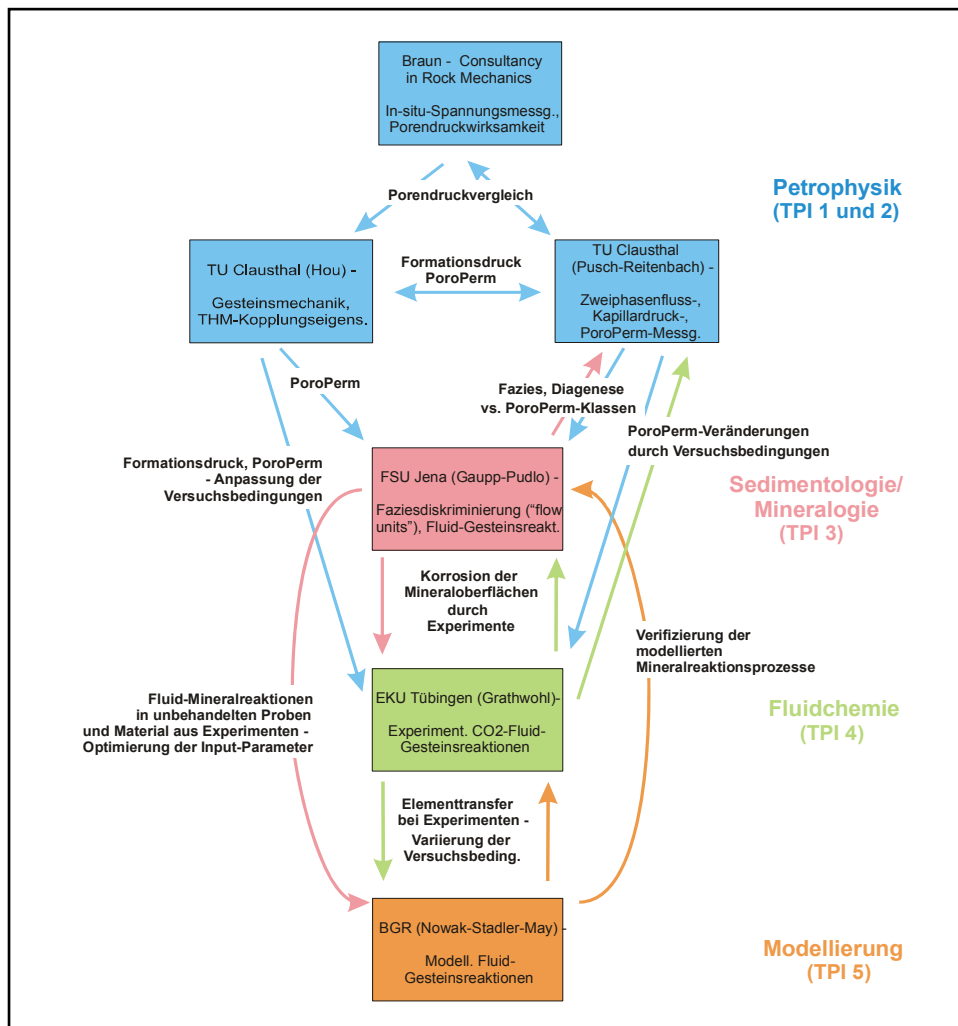


Abb. 1: Schematische Darstellung der geplanten vernetzten Zusammenarbeit im Projekt "Gesteinsparametrisierung".

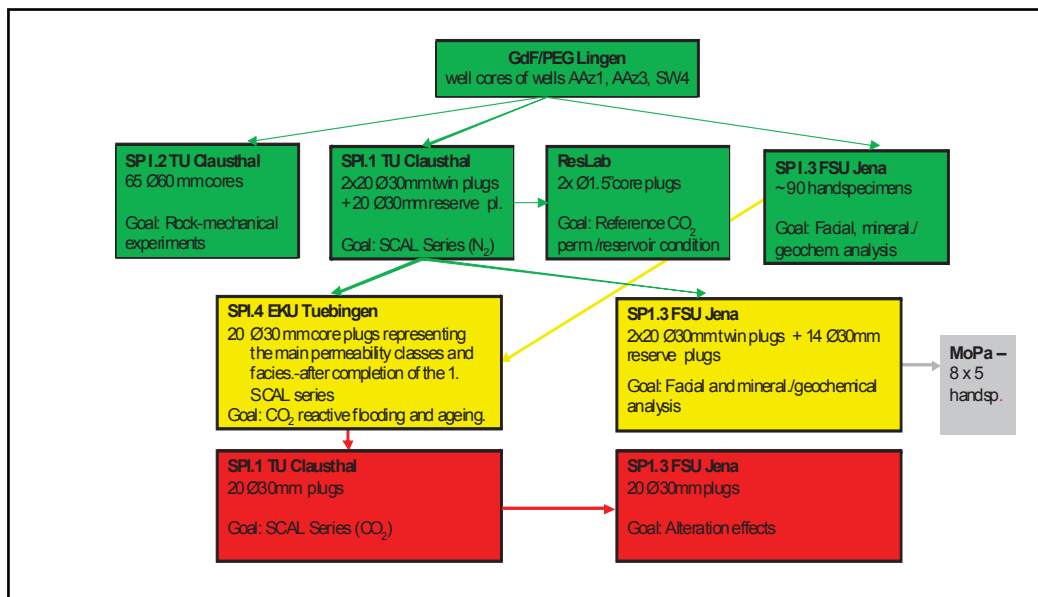


Abb. 2: Schematische Darstellung des durchgeführten Probenaustausches im Projekt "Gesteinsparametrisierung".

Inhaltlich bzw. fachspezifisch hatte das Teilprojekt TV III-1.3 antragsgemäß zwei Hauptaufgaben bzw. Forschungsschwerpunkte,

- die Erstellung eines faziell-diagenetischen Modelles für das Rotliegend im Altensalzwedeler Raum der Altmark mit besonderer Berücksichtigung möglicher Fluidmigrationswege während einer CO<sub>2</sub>-Injektion;
- die Untersuchung von Fluid-Gesteins-/Mineral-Wechselwirkungen, besonders von Tonmineralen und deren Einfluss auf die Porositäts- und Permeabilitätseigenschaften der Rotliegend-Reservoirgesteine.

Diese Arbeiten sollten exemplarisch an Material an drei, durch die GDF SUEZ E&P Deutschland GmbH bereitgestellten Bohrungen aus dem Altensalzwedel-Block der Altmark durchgeführt werden. Hierzu wurden detaillierte Bohrkern-/Probenbeschreibungen und Untersuchungen mittels hochauflösender petrographisch-mineralogischer und geochemischer (im Bereich der sedimentologischen Geologie teilweise innovativer) Methoden (Vergl. Kap. II.1) durchgeführt. Diese Datensätze wurden teilweise parametrisiert und auf der CLEAN-projektinternen Datenplattform (DMS) dem Gesamtprojekt zur Verfügung gestellt bzw. insbesondere den modellierungsorientierten (Teil-) Projekten (TV III-2 - "Geomodellierung und Numerische Simulation") direkt übermittelt. Dadurch wurden deren Simulationskalkulationen zur geochemischen Modellierung von Fluid-Gesteinsreaktionen und der physikalischen Ausbreitung eines CO<sub>2</sub>-plumes mit geologisch-mineralogischen Input-Daten unterstützt und deren Szenarien und Ansätze in u.a. PHREEQC- und

PETREL™ Modellierungen verfeinert.

Die, für die Beantwortung der projektspezifischen Fragestellungen erforderlichen Informationen sollten durch eine Evaluierung (möglicher) mineralogisch-geochemischer Unterschiede zwischen pristinen roten Sandsteinen und deren vermutlich durch diagenetische Vorgänge alterierten hellen (= gebleichten) Modifikationen evaluiert werden. Aus diesen Datensätzen sollten dann wahrscheinliche Reaktionspfade abgeleitet sowie deren mögliche Auswirkungen auf die Gesteinsporosität und -permeabilität dargestellt werden. Da eine solche Alteration vermutlich in Anwesenheit von CO<sub>2</sub>-führenden Fluiden stattfand, können diese Gesteine bzw. Prozesse auch als natürliches Analogon für eine industrielle CO<sub>2</sub>-Verpressung im Rahmen von EGR-Verfahren in Rotliegend-Abfolgen der Altmark angesehen werden. Diese These sollte durch die Erfassung möglicher Veränderungen in der mineralogisch-geochemischen Zusammensetzung von ausgesuchtem Probenmaterial vor und nach CO<sub>2</sub>-Beschlagnungsexperimenten überprüft werden.

Im Rahmen der, durch die FSU Jena durchgeführten Arbeiten, wurden diese Aufgabenstellungen voll bzw. teilweise übererfüllt. So konnte die Relevanz von sedimentologischen Strukturen für die Fluidmigration, die mineralogisch/geochemische Auswirkung von Fluid-Gesteinsreaktionen auf die Reservoir-Sandsteinzusammensetzung (und damit die Porositäts-/Permeabilitätseigenschaften der Gesteine) aufgezeigt und die Fortentwicklung/Verbesserung von modellierenden Konzepten unterstützt werden.

Die erzielten Ergebnisse wurden in Publikationen und zahlreichen (Tagungs-) Präsentationen vorgestellt (Vergl. Kap. II.4).

## **I.2. Voraussetzungen**

Die Hauptvoraussetzung für die Durchführung dieses CLEAN-Teilprojektes war die Bereitstellung von geeigneten Probenmaterial (und diesbezüglicher Informationen) durch GDF SUEZ E&P Deutschland GmbH, so dass eine Gesteinsaufbereitung für die geplanten petrographisch-mineralogischen (in Form von Dünnschliffpräparaten), petrophysikalischen (Porositäts- und Permeabilitätsmessungen an Plugproben) und geochemischen Untersuchungen (destruktive Aufbereitung/Zermahlen des Materials) ermöglicht war. Diese Anforderung wurde seitens GDF SUEZ E&P Deutschland GmbH vollständig erfüllt.

Eine weitere wichtige Voraussetzung für das Gelingen dieses Teilprojektes war die enge Kooperation mit TV III-1.1 ("Experimentelle Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Speicher- und Fließparameter für die Erdgaslagerstätte Altmark" - Ganzer/ Reitenbach, TU Clausthal) bzw. deren Bereitstellung von vor allem Porositäts- und Permeabilitätsdatensätzen. Im

Rahmen der Jenaer Arbeiten war dies von besonderer Bedeutung für die Evaluierung von bevorzugten Fluidmigrationen entlang von möglicherweise faziell/diagenetisch vorgeprägten Sedimentstrukturen.

Diese Kooperation hat sich als ausgesprochen erfolgreich erwiesen und mündete neben mehreren gemeinsamen Publikationen und Tagungspräsentationen, auch in gemeinsamen Forschungsanträgen auf bundesministerieller und industrieller Ebene im Anschluss an das CLEAN-Projekt (Vergl. Kap. III.3).

Die geplanten Arbeiten vor und nach Laborexperimenten im Rahmen anderer Teilprojekte, zur Verifizierung von Alterationsphänomenen infolge natürlicher (geologischer) und experimentell in Autoklaven induzierter Mineralreaktionen konnten in Zusammenarbeit mit dem Teilprojekt TV III-1.1 (TU Clausthal) verwirklicht werden. Dadurch konnten dem Teilprojekt TV III-1.5 (Nowak, Stadler – BGR, Hannover- "Simulation von Fluid-Gesteinsreaktionen im Rahmen des EGR-Vorhabens Altmark") und dem Projekt TV III-2 ("Geomodellierung und numerische Prozess-Simulation") Daten von prä- und postexperimentellen Gesteins- und Fluidzusammensetzungen für deren Simulationsberechnungen von, in den pristinen und (durch geologische Prozesse) alterierten/gebleichten Gesteinsproben beobachteten Mineralphänomenen sowie Porositäts- und Permeabilitätsänderungen zur Verfügung gestellt werden, die deren geplante THMC- (Thermal-Hydrological-Mechanical-Chemical) Kalkulationen förderten.

Damit waren alle erforderlichen Voraussetzungen erfüllt, um die geplanten Arbeiten in diesem Teilprojekt durchführen zu können.

### **I.3. Planung und Ablauf**

Im Vergleich zur beantragten Projektplanung gab es keine nennenswerten, die Arbeiten dieses Projektes beeinträchtigen Veränderungen. Lediglich im Einsatz bestimmter Methoden gab es kleinere Veränderungen, die jedoch durch andere (und erfolgreichere) Verfahren mehr als kompensiert wurden. Somit wurden, mit Ausnahme von

- HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy - infolge eines längerfristigen Geräteausfalles);
- XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) - wegen der, durch eine begleitende Dissertation belegte Schwierigkeit einer Dateninterpretation. In nachfolgenden Projekten ist geplant über diese Thematik Diplom- und Doktorarbeiten zu vergeben. Hierzu ist eine enge Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Hydrogeologie (Prof. Dr. K.U. Totsche und Dr. K. Eusterhues) der FSU Jena geplant, an dem bereits Arbeiten mit dieser Methodik zu bodenkundlichen Fragestellungen stattfinden;

- TG-DTA (ThermoGravimetrisch-Differential-Thermische Analyse) zur Charakterisierung von Elementspezies – stattdessen wurde die Anzahl der Untersuchungen mit der Methode DEGAS (Directly coupled Evolved GAS analysis) erhöht, da hiermit eine genauere und umfangreichere Identifizierung solcher Verbindungen möglich war.

Alle anderen beantragten Analysemethoden wurden erfolgreich eingesetzt.

Im Ausgleich für die drei fehlenden Untersuchungsmethoden wurden zudem zusätzliche Verfahren genutzt, wie

- Infrarot-Spektroskopie (zur Charakterisierung von Mineralphasen – an der FSU Jena);
- digitale Bildanalyse zur mikroskopischen und submikroskopischen (mittels Mikrosonde/Rasterelektronenmikroskopie) Charakterisierung der Poren-raum-Mineraloberflächen-Grenzflächen – an der FSU Jena);
- $\mu$ -XRF ( $\mu$ -X-Ray Fluoreszenz Analyse) zur Elementbestimmung in (experimentell genutzten) Fluiden im ppm Bereich (an der Universität Tübingen);
- FIB-REM (Focused Ion Beam – RasterElektronenMikroskopie) zur 3D-Charakterisierung der Porenraum-Mineraloberflächen-Kontakte im nm- bis  $\mu$ m-Massstab (an der TU Berlin);
- FE-REM (FeldEmissions-RasterElektronenMikroskopie) Analysen waren zwar als Auftragsvergabe an die TU Berlin beantragt, konnten aber durch die zwischenzeitliche Anschaffung eines solchen Gerätes in Jena noch erweitert und ergänzt werden. Dabei wurden besonders die Fluid-Bodensätze und die (eingedampften) Lösungen aus den CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimenten der TU Clausthal an dem Gerät der FSU Jena untersucht;
- BET (= Brunauer, Emmett, Teller-Verfahren) zur Bestimmung der Reaktivität/spezifischen Oberflächen von Mineral-/Gesteinsproben (an der TU München);
- CSLM (Confocal Scanning Laser Microscopy) zur dreidimensionalen Porenraumdarstellung im Dünnschliffmassstab (an der FSU Jena);
- $\mu$ -CT ( $\mu$ -ComputerTomographie) zur dreidimensionalen Darstellung des Porenraumes im Probenmassstab (an der Universität Mainz).

Durch diese Veränderungen der Methodik wurden nur geringe Veränderungen im Arbeitsplan notwendig, die OHNE jegliche Auswirkungen auf die Finanzplanung blieben. Zusätzlich konnten durch diese neu aufgenommenen Methoden bemerkenswerte und wichtige Ergebnisse erzielt werden, die bereits in ersten und weiteren geplanten Veröffentlichungen verbreitet wurden (z.B. Kohlhepp et al., 2010, Pudlo et al., 2010, Kohlhepp et al., 2011) bzw. werden sollen (Pudlo et al., in prep. - A, Pudlo et al., in

prep. – B; Vergl. Kap. II.4).

#### **I.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand**

Zur Reduzierung einer weiteren Erderwärmung infolge der Emission von (industriellen) Treibhausgasen halten u.a. die Autoren des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 2005) eine Speicherung von, in Industrieanlagen abgeschiedenen CO<sub>2</sub> in den Untergrund für einen wichtigen Bestandteil der klimapolitischen Maßnahmen. Der Einsatz einer solchen CCS- (Carbon Capture Storage) Technologie erfordert eine langfristige und sichere CO<sub>2</sub>-Einlagerung ("Sequestrierung") in geeignete geologische Formationen, die zwar eine CO<sub>2</sub>-Einbringung in Reservoirgesteine erlauben, gleichzeitig aber deren Austritt/Entgasung durch überliegende Deckgesteine ("caprocks") verhindern. (Ausgeförderte) Erdgaslagerstätten sind daher potentiell geeignete Standorte für eine mögliche CO<sub>2</sub>-Sequestrierung, da sie im Laufe ihrer Millionen Jahre langen Entwicklung diese erforderliche Dichtigkeit bewiesen. Zudem ist eine solche Nutzung dieser Lagerstätten auch von ökonomischem Interesse, da durch die Injektion von CO<sub>2</sub> bisher aus technologischen Gründen nicht förderbares Erdgas gewonnen werden kann. Dieses EGR- (Enhanced Gas Recovery)-CO<sub>2</sub> Verfahren wird u.a. seit Jahren im kanadischen Weyburn eingesetzt (Emberley et al., 2004).

Für die Umsetzung einer solchen CO<sub>2</sub>-Untergrundspeicherung sind jedoch Kenntnisse der geologisch-sedimentären Strukturen und des, möglicherweise reaktiven Mineralbestandes der Reservoir- und Deckgesteine erforderlich.

Daher waren u.a. Überlegungen von Watson et al. (2003) und Förster et al. (2006) Grundlage der geplanten Arbeiten an der FSU Jena im Rahmen des CLEAN-Projektes. In diesen Arbeiten ist die Bedeutung von lithologischen, faziellen und diagenetischen Merkmalen für Voraussagen über potentielle Fluidmigrationswege und Fluid-Gesteinswechselwirkungen bei der Injektion von Wässern und Gasen in den Untergrund hervorgehoben. Mögliche Ansätze zur Untersuchung solcher Prozesse sind dabei

- Laborexperimente (z.B. Kirste et al., 2004; Batemann et al., 2005);
- thermodynamischen Modellierungen (z.B. Kirste et al., 2004);
- Untersuchungen an natürlichen Analoga von CO<sub>2</sub>-Fluid-Gesteinsreaktionen (z. B. Haszeldine et al., 2005).

Dabei erschweren fehlende thermodynamische Datensätze bzw. die Evaluierung möglicher Fluid-Mineralreaktionen im µm-Bereich numerische THMC (thermisch-hydrologisch-mechanisch-chemische) Simulationen (u.a. Rochelle et al., 2004; May, 2005). Zudem wurden bei solchen Untersuchungen an Gesteinen aus vermuteten CO<sub>2</sub>-Analoga auch nur Minerale berücksichtigt, die in mengenmäßig hohen Anteilen auftraten, ohne jedoch die Bedeutung von porenrandständigen, häufig volumenmäßig

nur untergeordnet auftretenden (meist Ton-) Mineralen zu beachten.

### **I.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Im Rahmen der durchzuführenden Projektarbeiten fanden Kooperationen mit anderen Stellen vor allem auf drei Ebenen statt

- Kooperation mit (internen) CLEAN-Partnern;
- Kooperation mit anderen, durch die Bundesregierung geförderten CO<sub>2</sub>-relevanten Projekten;
- Kooperation mit, vor allem privat-wirtschaftlich/industriell geförderten Projekten mit Bezug zu den geplanten Arbeiten.

#### Kooperationen mit (internen) CLEAN-Partnern

Neben der eigenen wissenschaftlichen Forschung war eine Hauptaufgabe der FSU Jena, vertreten durch die beiden Projektleiter R. Gaupp und D. Pudlo die Koordination, Vertretung und (Ergebnis-) Darstellung der fünf, im Projekt TV III-1 ("Gesteinsparametrisierung") des Themenverbundes "Geowissenschaftliche Prozessbeschreibung" zusammengefassten Teilprojekte. Dabei waren in TV III-1 die Teilprojekte

- TP 1.1 - TU Clausthal (M. Hou - "Untersuchung zu Primärspannungszuständen, geomechanisch und hydromechanisch gekoppelten Eigenschaften von Reservoir-Gesteinen und Cap-Rocks in der Altmark");
- TP 1.2 - TU Clausthal (L. Ganzer/V. Reitenbach - "Experimentelle Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Speicher- und Fließparameter für die Erdgaslagerstätte Altmark");
- TP 1.3 - FSU Jena (R. Gaupp/D. Pudlo - "Untersuchungen zur Faziescharakterisierung und der Bedeutung der Mineral-Poren-Grenzfläche bei Fluid-Gesteinsreaktionen in den Rotliegend-Sandsteinen des Altensalzwedel Block");
- TP 1.4 - EKU Tübingen (P. Grathwohl/S. Haderlein/P. Blum - "Geochemische Veränderungen im Porenwasser und im Feststoff durch die Injektion von superkritischen CO<sub>2</sub>");
- TP 1.5 - BGR Hannover (T. Nowak/S. Stadler, - "Simulation von Fluid-Gesteinsreaktionen im Rahmen des EGR-Vorhabens Altmark")

zusammengefasst.

Im Zuge der Koordinationsaufgaben wurden, neben zahlreichen und intensiven telefonischen Gesprächen und e-mail-Kontakten, mehrere Treffen der Teilprojekte

durchgeführt, auf denen das weitere Vorgehen der Forschungsarbeiten abgestimmt wurde (vergl. Kap. II.4).

Die Vertretung und Ergebnisdarstellung fand in mehreren workshop- und Tagungsbeiträgen, sowie Publikationen statt – dabei ist insbesondere die enge Zusammenarbeit mit den Teilprojekten Ganzer/Reitenbach (TU Clausthal) und Nowak/Stadler (BGR), ergänzt durch TV III-2 ("Geomodellierung und numerische Simulation"), hier besonders das Teilprojekt Kühn/de Lucia (GFZ) hervorzuheben (Vergl. Kap. II.4).

Darüberhinaus wurde ein Informations- und Datenaustausch mit weiteren Projekten des CLEAN-Verbundes gepflegt, z. B. mit

- TV III-2 ("Geomodellierung und numerische Simulation") unter der Leitung von Prof. Dr. O. Kolditz und Dr. U.-J. Görke, UFZ-Leipzig. Dabei wurden seitens der FSU Jena erhobene sedimentologisch-mineralogische Daten zur Modellierung von Reservoireigenschaften und -entwicklung während bzw. nach einer möglichen CO<sub>2</sub>-Injektion, zur numerischen Simulation möglicher mineralogischer Fluid-Gesteinsreaktionen und zur verbesserten Parametrisierung von PETREL-Modellen bereitgestellt. Hierbei flossen unsere Ergebnisse besonders in die Arbeiten von Kühn/de Lucia (GFZ-Potsdam), Nowak/Stadler (BGR-Hannover) und Bauer/Beyer (CAU Kiel) ein;
- TV III-3 ("Datenmanagement und Visualisierung") unter der Leitung von Fr. Dr. habil. A. Förster, GFZ-Potsdam). Hierbei wurden sedimentologische, mineralogische und geochemische Daten auf der DMS-Plattform hinterlegt, um somit eine breite (verbundsinterne) Nutzung dieser Daten zu gewährleisten;
- TV IV-3 - Mo3 ("Hydrogeochemical Monitoring and Leakage Experiment in shallow Aquifers") unter der Leitung von Prof. Dr. J. Barth und Dr. A. Myrztinnen, Universität Nürnberg-Erlangen. Hierbei wurden seitens der FSU Jena Probenmaterial und sedimentologisch-mineralogische und geochemische Datensätze zur Verfügung gestellt, die eine isotopenchemische Charakterisierung des Ablagerungsmilieus und der Wechselwirkungen zwischen fossilen und rezenten Fluiden verbesserten;
- TV IV-4 - Mo4 ("Seismic Monitoring") unter der Leitung von Dr. S. Buske, FU Berlin. Hierzu wurden seitens der FSU Jena mineralogische und geochemische Daten zur Verfügung gestellt (bzw. sind nach Abschluss, derzeit noch laufender mikrobiologischer "batch"-Experimente noch zu erheben). Die Arbeiten an der FU Berlin sollen Aussagen über mögliche Veränderungen von s- und p-Wellengeschwindigkeiten erlauben, die durch experimentell induzierte Gesteins-/Mineralalterationen verursacht sind;



- Ebenfalls im TV IV-4 wurden Fr. Dr. H. Würdemann/Fr. Dr. A. Vieth zum Thema "Characterization of the deep microbial life in the Altmark natural gas reservoir" Probenmaterial und Daten für deren mikrobiologische Experimente zur Verfügung gestellt. Nach Abschluss dieser Versuche soll das dabei verwendete Material von Jenaer Seite aus weiter untersucht werden.

#### Kooperationen mit anderen, durch die Bundesregierung geförderten CO<sub>2</sub>-relevanten Projekten

- Ein besonders intensiver Erfahrungs- und Datenaustausch fand mit dem durch das BMBF geförderten Verbundprojekt **COMICOR** ("Störungsbezogene CO<sub>2</sub>-Fluidmigration und ihr Einfluss auf die Alteration und Speichereigenschaften von CO<sub>2</sub>-Reservoirsteinen – Untersuchungen am Buntsandstein der Hessischen Senke (Deutschland) als natürliches Analogon für industrielle CO<sub>2</sub>-Sequestrierung") zwischen der FSU Jena und der Universität Bonn statt. Für die Gesamtprojekt-Koordination und Leitung des Teilprojektes "Sedimentologie/Mineralogie" in COMICOR waren R. Gaupp und D. Pudlo verantwortlich. Diese in vielen Diskussionen und wöchentlichen Arbeitsgruppentreffen ausgetauschten Informationen führten zu großen synergetischen Effekten, die zu einer Vielzahl an gemeinsamen Tagungspräsentationen und Publikationen sowie zwei Qualifikationsarbeiten (U. Hilse, 2009; S. Schneider, 2010) führten (vergl. Kap. II.4).
- Mit dem Projekt **COSONOSTRA** ("CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>-Stimulated Rock Alteration" unter der Leitung von Prof. Dr. J. Erzinger (GFZ-Potsdam) wurde und wird im Bereich petrophysikalischer und mineralogisch-geochemischer Veränderungen durch Batch- und Durchflusseexperimente zusammengearbeitet (Fr. Dr. J. Kummerow, GFZ-Potsdam). Hierbei reagieren Rotliegend-Sandsteine der Altmark mit Fluiden unterschiedlicher Zusammensetzung um u.a. den Effekt von verunreinigtem CO<sub>2</sub> auf Mineralreaktionen zu untersuchen. Diese Kooperation wird ergänzt durch geophysikalische Messungen von S. Buske und L. Haupt (FU Berlin, CLEAN Teilprojekt TV IV-4 – Mo4) um mögliche Veränderungen der seismischen Wellengeschwindigkeiten durch diese Experimente zu erfassen.
- In dem, durch das BMWi, das BMBF und die EU geförderten Verbundvorhaben **CO<sub>2</sub>SINK** (= CO<sub>2</sub> Storage by Injection into a Saline Aquifer at Ketzin) wurde in Zusammenarbeit mit Fr. Dr. habil. A. Förster im Teilprojekt WP2.1 ("Geological Field Model") eine Diplomarbeit von A.-W. Blaschke (2008) unter der Betreuung von R. Gaupp und R. Schöner angefertigt;
- Im Nachfolge-Projekt von CO<sub>2</sub>SINK, dem Verbundvorhaben **CO<sub>2</sub>MAN** ("CO<sub>2</sub> Management") ist eine Teilnahme der FSU Jena geplant und findet bereits seit dessen Beginn ein intensiver Informationsaustausch statt (u.a. mit der

- Teilnahme an Statusseminaren und Generalversammlungen). Hierbei ist von der FSU Jena eine Projektdauer vom 01.06.2012 (= nach Niederbringung einer weiteren Bohrung) bis 31.08.2013 vorgesehen und seitens des PTJ Rostock und des BMBF bereits angekündigt. Antragsteller sind hier R. Gaupp, R. Schöner und D. Pudlo, wobei das geplante Teilprojekt die "Geochemie und Mineralogie CO<sub>2</sub>-kontaminierter Reservoirgesteine" untersuchen soll.
- Im Rahmen bzw. im Anschluss an das BMBF GEOTECHNOLOGIEN geförderte Verbundvorhaben **CSEGR** ("Carbon Sequestration with Enhanced Gas Recovery", Projektkoordination durch Prof. Dr. G. Pusch -TU Clausthal, em.) wurde der FSU Jena seitens der BGR, Hannover (Dr. F. May und Fr. Dr. H. Rütters) und Dr. Martin (Regierungspräsidium Freiburg i. Br., Baden-Württemberg, Abt. 9 - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau) Proben- und Datenmaterial zur mineralogisch-geochemischen Untersuchung, mit besonderer Berücksichtigung einer möglichen CO<sub>2</sub>-Beteiligung bei der Gesteinsalteration zur Verfügung gestellt. Dieses Material wurde, unter der Betreuung von R. Gaupp und D. Pudlo, im Rahmen einer Diplomarbeit von Fr. S. Schneider (2011) bearbeitet.
  - Auf Einladung der Projektkoordinatorin Fr. Dr. H. Rütters des BMWi-geförderten Projektes **COORAL** ("CO<sub>2</sub>-Reinheit für die Abscheidung und Lagerung") wurde die FSU Jena gebeten, Forschungsergebnisse zu Fluid-Gesteinsreaktionen einem industriellen und wissenschaftlichen Fachpublikum auf dem COORAL-Zwischenseminar an der BGR in Hannover vorzustellen. Diese Einladung belegt, die Erkenntnis einer zunehmenden Bedeutung solcher Prozesse für die CCS-Technologie und scheint zudem eine Wertschätzung der Forschungen an der FSU Jena auf diesem Gebiet zu sein. Durch diesen Beitrag (Hilse et al., 2011) wurden Kontakte u.a. zu weiteren universitären Einrichtungen ermöglicht – z. Zt. finden mit diesen erste Gespräche zu möglichen Forschungs Kooperationen statt.
  - Obwohl nicht direkt mit der Fragestellung einer CO<sub>2</sub>-Sequestrierung verbunden, haben unsere Resultate aus dem CLEAN-Projekt auch Eingang in das, durch die Exzellenzinitiative Ost geförderte Verbundvorhaben **INFLUINS** ("Integrierte Fluidynamik in Sedimentbecken") gefunden. Ein Aspekt dieses Forschungsverbundes ist u.a. die Klärung einer möglichen Nutzung des Untergrundes. Hierbei sind neben einer Energiespeicherung (in Form von Druckluft), die Geothermie und auch die CO<sub>2</sub>-Sequestrierung aufgeführt. Für alle diese drei Nutzungen sind die, in CLEAN gewonnenen Erkenntnisse von außerordentlichem Interesse und haben speziell diesen Forschungsansatz maßgeblich mitbestimmt. Mittlerweile ist eine enge Zusammenarbeit, hinsichtlich Fluid-Gesteinsreaktionen und Fluidmigration in klastischen Sedimenten zwischen den INFLUINS- und den (ehemaligen) CLEAN-

Mitarbeitern aufgebaut, die u.a. auch in zahlreichen gemeinsamen Tagungsbeiträgen und geplanten Publikationen belegt ist (vergl. Kap. II.4).

Kooperationen mit, vor allem privat-wirtschaftlich/industriell geförderten Projekten mit Bezug zu den geplanten Arbeiten

- Durch SHELL-NAM, Rijswijk wurde ein Auftrag an R. Gaupp und D. Pudlo zu "Geological and mineralogical investigation of Rotliegend gas reservoirs in the Netherlands and their capability for CO<sub>2</sub>-sequestration and EGR" vergeben. Dieses Projekt startete 02.2009 und ist seit 07.2011 offiziell abgeschlossen. Eine Doktorarbeit im Rahmen dieses Projektes ist durch Fr. Dipl.-Geol. S. Waldmann abgeschlossen worden und wurde im Dezember 2011 verteidigt (Waldmann, 2012). Dieses Projekt wurde in Kooperation mit dem GFZ-Potsdam durchgeführt und wird mit Beteiligung der RWTH Aachen in einigen Aspekten noch weiter fortgeführt.
- Durch RWE-DEA, Hamburg wurde ein Auftrag zu "Sedimentologisch-petrographischen Untersuchungen an Oberkarbon-Sandsteinen (Westfal) NW-Deutschlands mit dem Ziel der Rekonstruktion der Diagenese-geschichte zur Abschätzung der Speichergesteinseigenschaften und des geothermischen Potentials" vergeben. Die Projektlaufzeit ist 06.2010 – 12.2011 und wurde vor allem von R. Gaupp und M. Aehnelt geleitet. Bisher wurden hierin 4 Diplomarbeiten angefertigt, die sich vor allem mit den Speichergesteinseigenschaften und dem Geothermie-Potential dieser Sandsteine befassten.
- Mit Earth Energy Analytics & Development GmbH, Weimar wurde eine Machbarkeitsstudie zur möglichen kommerziellen (geothermischen) Nachnutzung einer Forschungsbohrung in Erfurt angefertigt. Dieses Projekt wurde durch die Thüringer Energie und Greentech Agentur auf Initiative des Thüringer Wirtschaftsministeriums gefördert. Die Projektleitung seitens der FSU Jena oblag hier R. Gaupp und M. Aehnelt.

## **II. Eingehende Darstellung der Ergebnisse**

### **II.1 Darstellung der Teilergebnisse**

#### **II.1.1 Geologische Entwicklung der Altmark**

Das Altmark-Gebiet gehört zum Norddeutschen Becken, einem Teilbecken des "Southern Permian Basin" und ist damit Bestandteil des "Central European Basin System (CEBS)", das von England bis nach Polen reicht (Gast et al., 1998). Im

Oberkarbon bis Unter-Rotliegend wurde das variszische Basement des CEBS durch dextrale Scherbewegungen und Vulkanismus geprägt, wobei NNE-SSW und NW-SE streichende Störungszonen entstanden, die Schwellen- und Beckenbereiche begrenzten (z.B. Ziegler, 1990; Stottmeister and Poblozki, 1999). Zu Beginn des Rotliegend war dabei die Sedimentation auf lokale störungsdefinierte Teilbecken beschränkt, bevor im Ober-Rotliegend bis zur Trias großräumige Subsidenz einsetzte, in dessen Verlauf auch das Altmark-Becken gebildet wurde (Gast, 1988). Die permisch-mesozoischen Sedimentablagerungen erreichten dabei Mächtigkeiten von  $\sim 3.500 - 5.500$  m (Stottmeister and Poblozki, 1999). In der Trias und Unterkreide setzte dann eine Beckeninversion mit blocktektonischen Bewegungen ein, so dass diese Becken gehoben wurden – begleitet von einer Reaktivierung der Zechstein-Salzdiapire (Gast, 1988; Fischer et al., subm.). Die, dabei gebildeten Strukturen (Blöcke) bestimmen rezent die strukturelle und geologische Situation im Norddeutschen Becken und damit auch in der Altmark, wobei der Altensalzwedel Block ein geo-hydraulisch isoliertes Kompartiment bildet (Norden et al., subm.).

### **II.1.2 Probennahme und makroskopische Bohrkern-/Probenbeschreibung – Lithofazies-Klassifizierung und Sedimentationsraum**

Die Bohrkernbeprobung mit gleichzeitiger Bohrkernbeschreibung diente der repräsentativen Auswahl von Proben für weiterführende analytische Untersuchungen und einer ersten Charakterisierung der sedimentären Lithofazies-Typen und damit des Ablagerungsraumes dieser Sedimente während des Rotliegend in dem Altmarkgebiet.

Zu Beginn des Projektes fand gemeinsam mit den beiden Teilprojekten der Technischen Universität Clausthal TP 1.1 (M. Hou - "Untersuchung zu Primärspannungszuständen, geomechanisch und hydromechanisch gekoppelten Eigenschaften von Reservoir-Gesteinen und Cap-Rocks in der Altmark") und TP 1.2 (L. Ganzer/V. Reitenbach - "Experimentelle Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Speicher- und Fliessparameter für die Erdgaslagerstätte Altmark") eine Bohrkernbeprobung und -aufnahme im Kernlager der GDF SUEZ DEUTSCHLAND E&P GMBH von Bohrungen (S1, S3, S4), die in den 70-ziger Jahren vom VEB Erdöl Erdgas Gommern abgeteuft wurden, in Lingen statt. Dabei wurden ca. 220 Proben aus drei Bohrungslokalitäten des Altensalzwedel-Blockes entnommen und später in Jena weiter detailliert - zunächst makroskopisch - später auch mikroskopisch beschrieben. Hierzu und zur stratigraphischen Einordnung wurden uns dankenswerterweise von GDF SUEZ DEUTSCHLAND E&P GMBH Bohrungsberichte zur Verfügung gestellt. Damit erfolgte eine Zuordnung der entnommenen Proben (den verschiedenen Stufen) der Peckensen- und Mellin (?) - Folgen der Hannover-Formation des Rotliegend (Abb. 3-5). Solch eine Einordnung ist möglich, da im Raum der

gesamten Altmark lithologische Korrelationen über Gamma-Kurvenverläufe, die insbesondere durch die pelitischen Gesteinsanteile kontrolliert sind, eine lithostratigraphische bzw. lithologisch-fazielle Einordnung erlauben (Ellenberg, 1969).

Durch die vor Ort und in Jena vorgenommenen Bohrkernaufnahmen, von insgesamt ca. 300 m Kerngewinn, wurden die erfassten Ton-, Silt- und Sandsteinabfolgen, mit Mächtigkeiten von bis zu max. 15 Metern sedimentologisch beschrieben.

Die aufgenommenen, meist dunkelbraunen und dunkelgrünen Tonsteine sind dabei massig/strukturlos bis fein laminiert und enthalten mit siltigen Material verfüllte "mud cracks" sowie aus siltigen Material bestehende kleine Rippelkörper. Nach Miall (1996), der anhand von Sedimentstrukturen, Korngrößen, Kornsortierungen, etc. Sedimente in Lithofaziestypen mit charakteristischen Ablagerungsbereichen klassifizierte, können solch laminierte bis homogene Tonsteine (Mt) einer "mud flat/lake (MF/L)" Überflutungsebene und eines ephermalen, flachen Binnensees zugeordnet werden.

Reine Siltsteine sind nur im cm-Bereich dokumentiert und treten nur selten auf. Meist sind siltige Abfolgen mit Ton- und Sandsteinfraktionen assoziiert und weisen nur diffuse Abgrenzungen zu diesen feineren bzw. gröberen Korngrößen in schräggeschichteten, heterolitischen, flaserigen Sedimentkörpern auf. Selten sind dabei auch interne (korngrößenbedingte) Laminationen und erosive Strukturen ("gekappte", schräg-/troggeschichtete Ton-Silt-Sandstein-Folgen mit Überlagerungen von horizontal geschichteten Sandsteinen) erhalten. Solche schlecht sortierten "diffuse silt-clay-sand-mixtures (Mds)" bzw. "diffuse sand-silt mixtures (Sd)" sind typisch für "sand-mud" bzw. "sand flats" (Miall, 1996), wobei die erosiven Diskontinuitäten auf eine Ablagerung bzw. Erosion (durch Überflutungsereignisse) im Bereich von Flussrinnen ("fluvial channels") hinweisen.

Besonders komplex waren die Sedimentstrukturen, in den meist sehr gut bis schlecht sortierten, fein- bis mittelkörnigen Sandsteinen, die vereinzelt auch feine Tonlamellen enthalten. Neben in solchen Lagen tritt toniges Material auch in Form von rundlich-ovalen Tonklasten (= erodierte Bestandteile der "mud flat") und zwickelfüllend zwischen den Klasten (= Tonmatrix) auf. Die Sedimentstrukturen umfassen ein massig/strukturloses Gefüge, schräg-/troggeschichtete und laminierte Lagen, die teilweise durch eine Korngrößengradierung bedingt sind. Zusätzlich treten in den Sandsteinen flaserige und wellenartige ("wavy") Strukturen und weißliche, rundliche Konkretionen aus Karbonat und Sulfat auf.

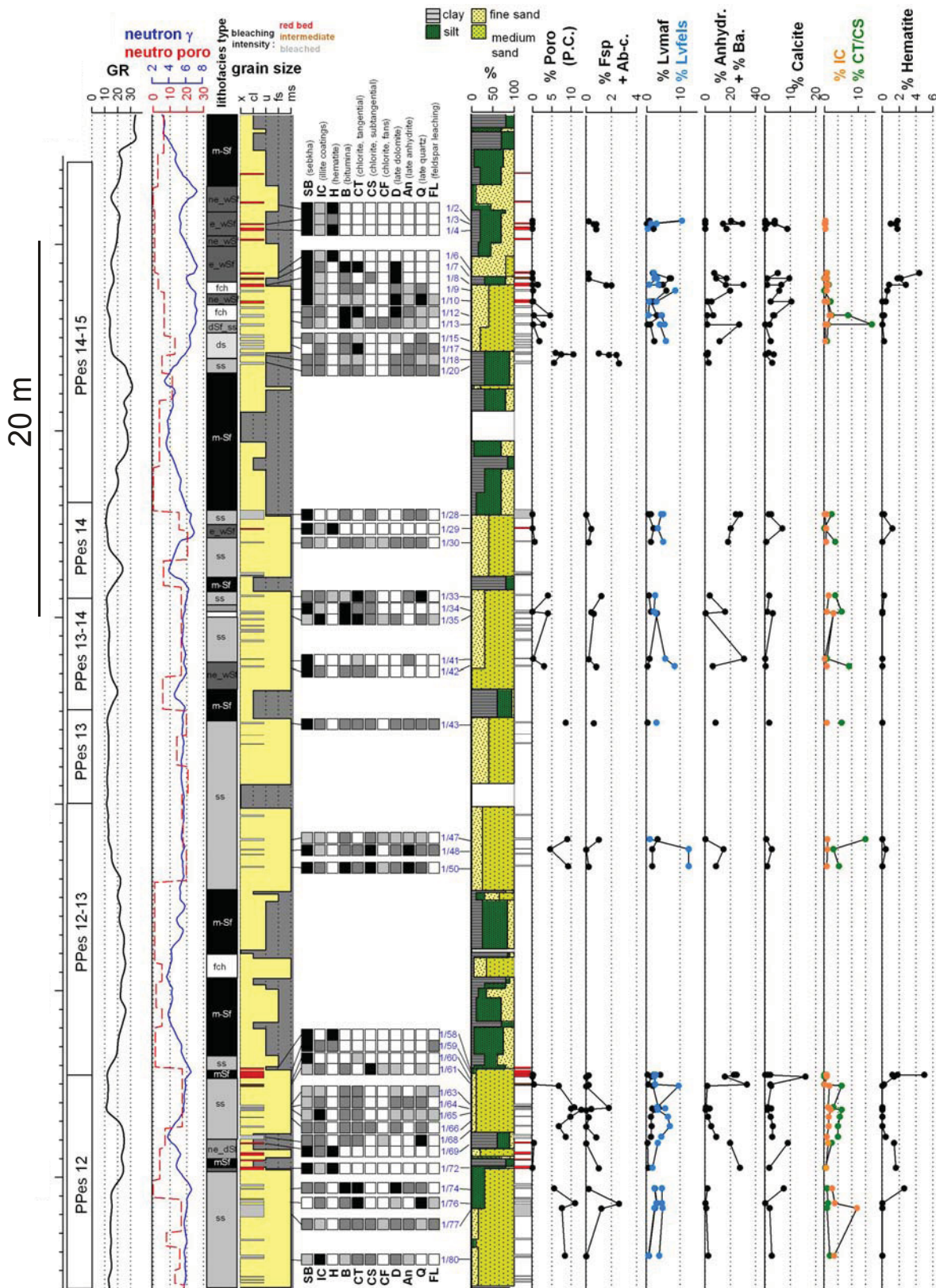


Abb. 3: Säulen-/Logprofil der Bohrung S1 mit Angabe der Probennahmepunkte, Litho- und Diagenesetypen, Korngrößenverteilung und wichtiger mineralogischer Kennwerte (verändert, aus Kohlhepp, 2012).

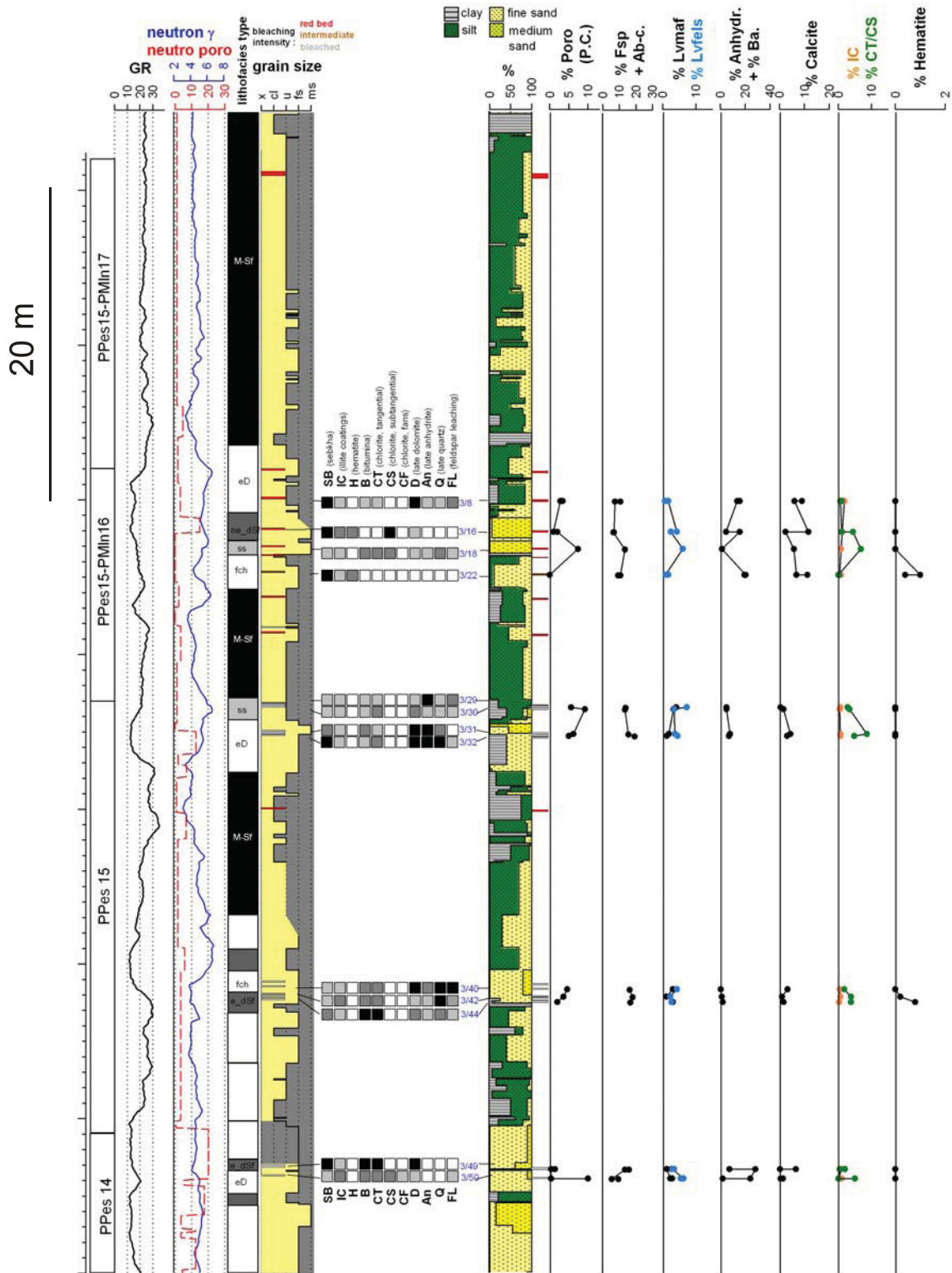


Abb. 4: Säulen-/Logprofil der Bohrung S3 mit Angabe der Probennahmepunkte, Litho- und Diagenesetypen, Korngrößenverteilung und wichtiger mineralogischer Kennwerte (verändert, aus Kohlhepp, 2012).

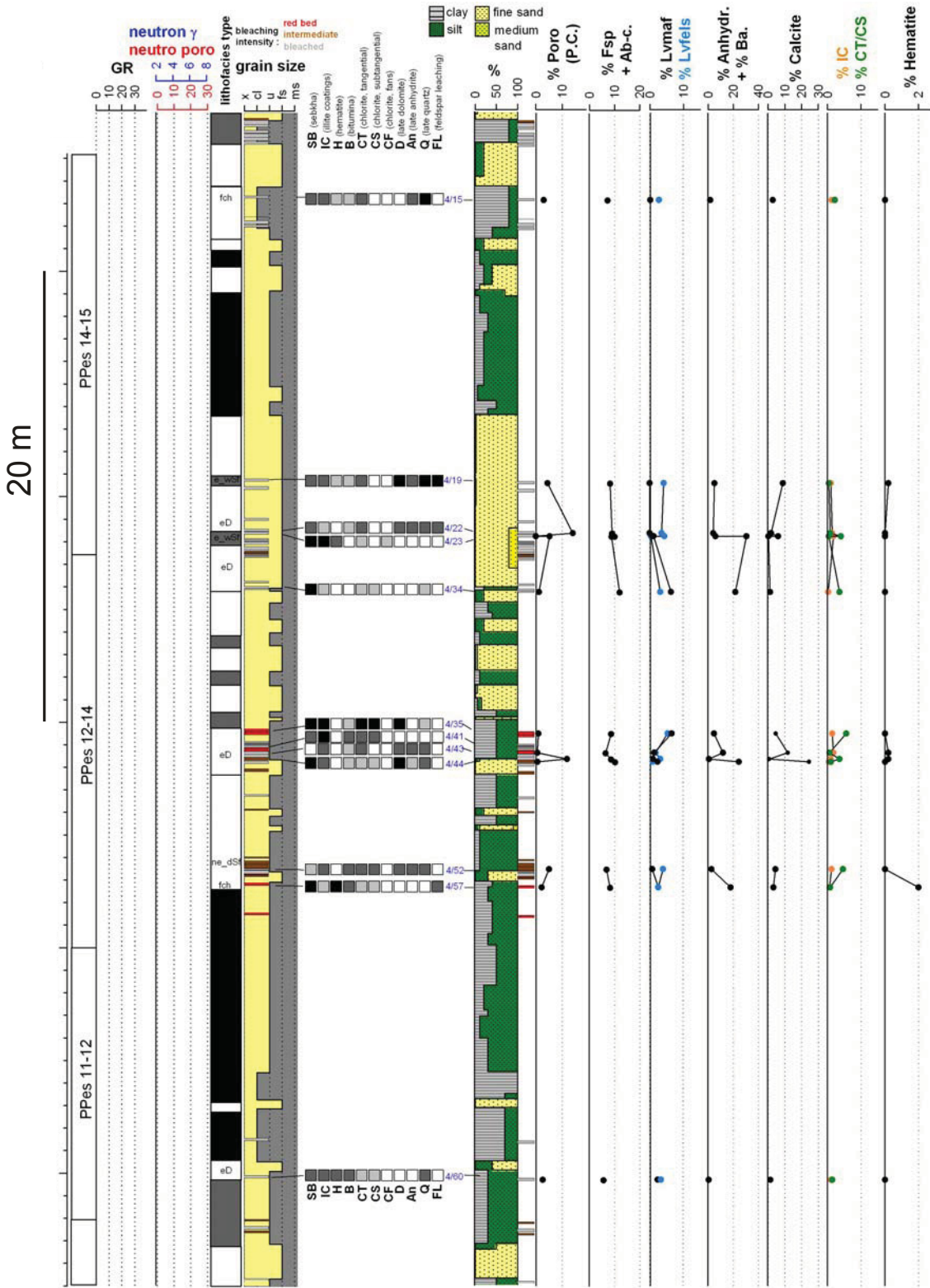


Abb. 5: Säulen-/Logprofil der Bohrung S4 mit Angabe der Probennahmepunkte, Litho- und Diagenesetypen, Korngrößenverteilung und wichtiger mineralogischer Kennwerte (verändert, aus Kohlhepp, 2012).



Dabei sind sehr gut sortierte, feinkörnige Sandsteine durch gut gerundete Klasten gekennzeichnet und besitzen in ihrer Schichtungsneigung Diskontinuitäten, die z. T. von "pin-strike" Strukturen begleitet sind. Tonige Bestandteile fehlen in diesen hochporösen Sandstein-Typ fast völlig. Nach Miall (1996) sind solche (Ss) Sandsteine, typisch für äolische Dünenkörper. Im Gegensatz dazu besitzen die eher massigen Sandsteine (Sm - nach Miall, 1996) wechselnde Mengenanteile an Ton und meist eine nur geringe Porosität und können einer (trockenen) Sandebene zugeordnet werden. Ein dritter Sandstein-Typ weist ebenfalls Schrägschichtungen auf, allerdings ist hier die Klastensortierung und -rundung schlechter entwickelt und tonige und siltige Lagen treten als Einschaltungen in den Sandstein-Körpern auf. Zudem sind Tonklasten, die als aufbereitete Teile einer ehemaligen Tonfläche interpretiert werden können in größeren Mengen vorhanden. Diese Ss-Sandsteine werden als Rinnenfüllungen eines Flusssystemes angesehen (FCH - nach Miall, 1996).

Nahezu alle Silt- und Sandsteine enthalten, wenn auch teilweise nur bereichsweise (poikiloblastisch) auftretende dünne rote Klastenüberzüge aus Hämatit, die auf oxidierende Ablagerungsbedingungen im Bereich eines fluktuierenden Grundwasserspiegels hinweisen. Diese Hämatit- (und auch die mikroskopisch identifizierten eisen- und tonführenden) Klastenüberzüge sind Ursache für die meist rote Farbe der Altmark-Sandsteine (van Houten, 1973). Das Auftreten der Karbonat- und Sulfatkonkretionen in den Sandsteinen belegt, dass diese Sedimentation unter einem semi-ariden Klima stattfand.

Damit weisen die Sedimentstrukturen in den drei untersuchten Bohrungen auf eine Ablagerung in einem Playa-Milieu während des Rotliegend, auch im Altensalzwedel Block der Altmark hin, wie es u.a. von Freund et al. (1969) und Plein (1993) für das Altmark-Gebiet und das gesamte Norddeutsche Becken (Gaupp et al.; 2000) postuliert wird.

Ein mögliches Modell der Sedimentations- bzw. Abtragungsräume im Rotliegend im Norddeutschen Becken und damit auch in der Altmark ist in Abbildung 6, ein rezentes Analog ein solches Gebietes aus Australien in Abbildung 7 dargestellt.

Auffällig war, dass Gesteinsfarbunterschiede in den Tonsteinen von dunkelbraun zu dunkelgrün besonders aber, in den Sandsteinen von dunkelrot-braun, über gelblich und grünlich bis zu (dunkel- und hell-) grau und weiss auftraten. Eine Zuordnung dieser Farben - insbesondere in den Sandsteinen - erfolgte mittels eines Farbkodierungsschema nach Goddard et al. (1963), die eine mögliche farbliche Einordnung von bestimmten Sedimenttypen ermöglichen sollte. Bei konsequenter Anwendung dieser Farbskala konnten dabei 7 von 26 möglichen, vorgegebenen Farbschattierungen in den Altmark-Sandsteinen ausgehalten werden (vergl. Abb. 3-5). Diese hohe Anzahl an farblichen Unterschieden erwies sich für eine sinnvolle Zuordnung von Sedimenttypen als ungeeignet, so dass im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur noch drei Klassen

(rot-braun, gelblich-grünlich und grau-weiß) bzw. zwei Klassen (pristin, rot-braun und alteriert/gebleicht, gelblich-grünlich-grau-weiß) betrachtet wurden.

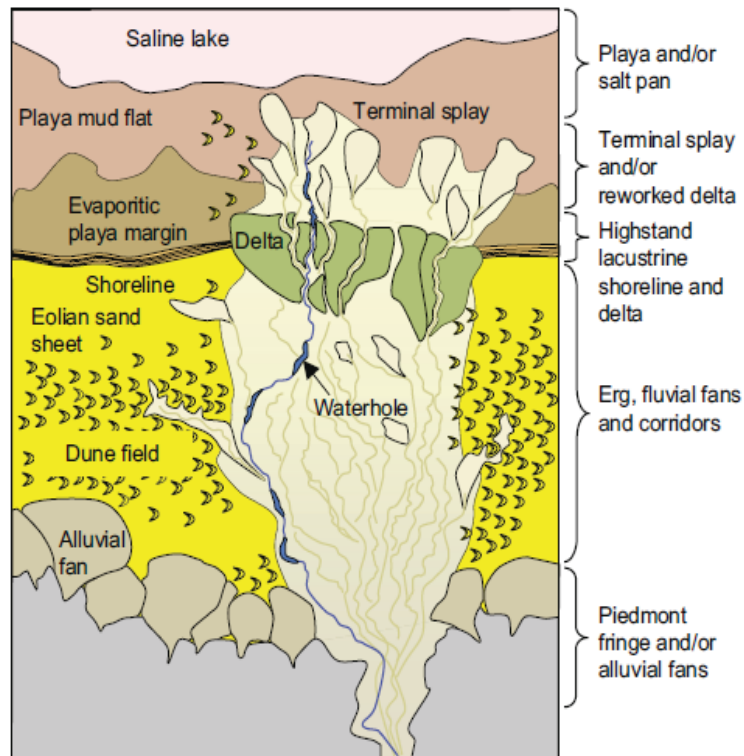


Abb. 6: Konzeptionelles Modell typischer Sedimentationsräume im Rotliegend des Norddeutschen Beckens (McKie, 2011). Durch tektonisch/geologische Bewegungen und/oder Klimaveränderungen sind dabei Verlagerungen der Ablagerungsräume möglich – wie sie u.a. in den Bohrungen des Altensalzwedel Blocks der Altmark reflektiert sind (z.B. Auftreten von "mud, wet and dry flats" und äolischen Dünen, etc).



Abb. 7: Aufnahme aus Australien einer Playa-Ebene am Lake Eyre in Australien. Hier tritt im Südosten eine Tonebene auf, die von einem Dünenfeld umgeben ist, an das sich im Norden ein Flusssystem anschließt (Mackie, 2011).

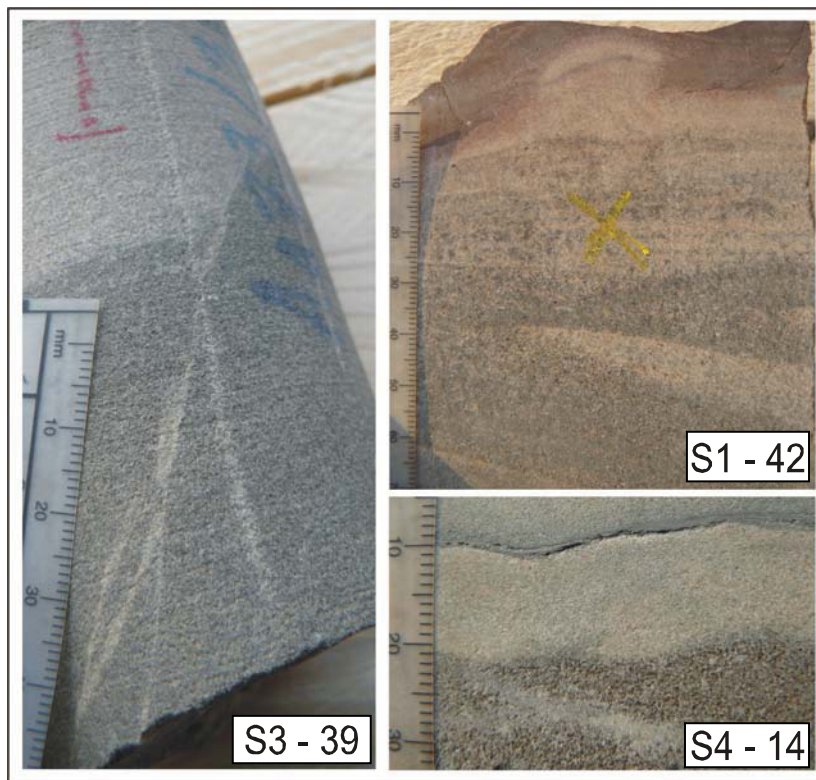


Abb. 8: Bohrkern- (oben) und Kalotten- (unten) -Aufnahmen mit bevorzugter Bleichung entlang von Klüften (links) und stratiform ausgebildeter Bleichung (rechts).

Die beobachteten Farbwechsel liegen vor allem im Bereich des vermuteten Gas-Wasser-Kontaktes der Altmark-Reservoire, sind im Allgemeinen stratiform ausgebildet und an flaser- und wellenartigen Strukturen oder (Korngrößen/Kornsortierungs-/Schichtungsbedingten) Diskontinuitäten sowie enge Klüfte/Spalten gebunden (Abb. 8). Farbwechsel, besonders die Bleichung/Alteration von pristinen Rotsedimenten werden meist als Beleg für diagenetische Fluid-Gesteinsreaktionen während der Versenkungsgeschichte angesehen. Hierbei wird durch z.B. H<sub>2</sub>S-, Kohlenwasserstoff- und/oder CO<sub>2</sub>-führende Fluide, das rotfärbende, nahezu immobile Fe<sup>3+</sup> der Hämatite zu gelblich-bräunlichen, löslichen, mobilen Fe<sup>2+</sup> reduziert und ggf. abgeführt wird (z.B. Hasezeldine, 2005).

Ein Hinweis auf eine solche Bleichung der roten Sandsteine in der Altmark sind in diesen Sedimenten, meist rundlich-ovale Bereiche in andersfarbiger Umgebung. So sind gräuliche bis weißliche Bereiche in roten Sandsteinen (Abb. 9) und Farbwechsel an Kontakten zwischen Sand- (und Tonsteinen), also Grenzflächen zwischen permeablen und impermeablen Gesteinsschichten (Abb. 10) vorhanden. Die rundlichen, gebleichten Bereiche sind dabei als Relikte der pristinen Gesteinszusammensetzung/-farbe gedeutet worden.

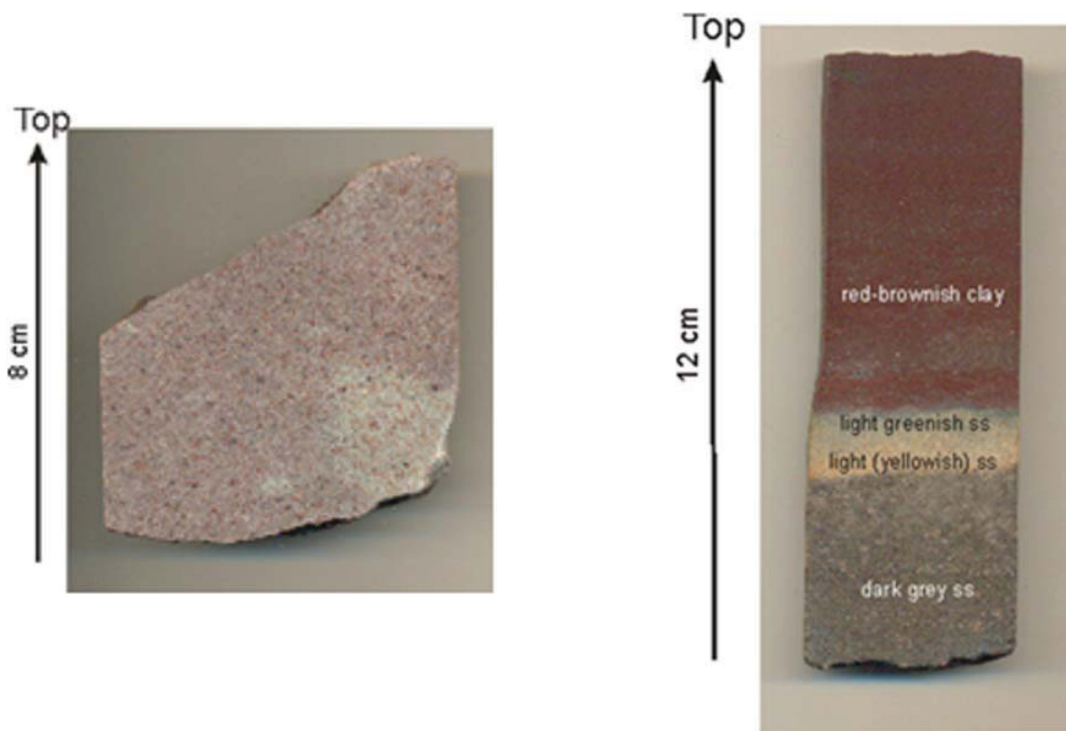


Abb. 9 (links): Relikte von roten Sandsteinen in gebleichten Sandsteinen oder wie hier gebleichten Bereichen in roten Gesteinen, weisen auf Alterationsprozesse hin, die die pristinen roten Sedimente bleichten.

Abb. 10 (rechts): Entlang von lithologischen Grenzflächen (Ton-Sandstein-Kontakten) ist häufig eine Farbzonierung vorhanden, die belegt, dass die impermeablen Tonschichten von Fluid-Gesteinsreaktionen kaum betroffen waren, während die permeablen Sandsteine bevorzugt als Fluidmigrationsbahnen dienten.

Das Auftreten der stratiformen Farbwechsel in den Sedimenten der Altmark bevorzugt an Korngrößen- und -sortierungswechseln (= Ausbildung von Diskontinuitäten) weist auf einen (kanalisierten) bevorzugten Fluidfluss in relativ höher permeablen (und porösen) Sedimentlagen hin, wobei möglicherweise bereits kleine Unterschiede in diesen petrophysikalischen Parametern eine solche Fluidmigration kontrollieren könnten (vergl. Kap. II.1.6). Diese Annahme wird durch das bevorzugte Auftreten von Bleichungen in den sehr gut bis gut sortierten äolisch dominierten Sandsteinkörpern (äolische Dünen, trockene Sandebene – Depofaziestypen ED und SF nach Miall, 1996) und (weniger ausgeprägt) in den Flussrinnenfüllungen (FCH – vergl. Abb. 11) bekräftigt. Besonders in grauen alterierten Sandsteinen treten stratiform auch dunkelgraue feine Schlieren auf, die mikroskopisch und pyrolitisch mit dem DEGAS-Verfahren bestimmt (Kap. II.1.3 und II.1.6), aus Bitumen ("dead oil") bzw. langkettigen Kohlenwasserstoffen bestehen. Dies deutet daraufhin, dass im Zuge der Bleichung/Alteration der roten Sandsteine auch Kohlenwasserstoffe beteiligt waren.

Die schichtungsungebundene Bleichung – entlang von Kluftsystemen - zeigt zudem, dass der Fluidfluss (und auch die Kohlenwasserstoffmigration) wahrscheinlich (zumindest annähernd) zeitgleich mit tektonischen Ereignissen in der Altmark auftrat, möglicherweise in der Trias/dem Jura (Fischer et al., subm.; Hartmann, 1997).

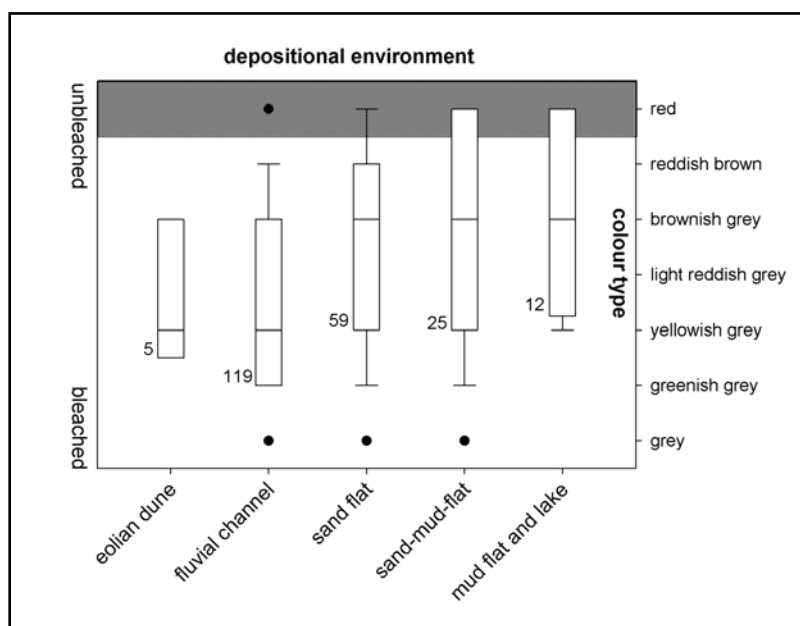


Abb. 11: Beziehung zwischen Bleichung und Lithofaziestypen – äolische Sedimente (Dünen, trockene Sandebenen - "sand flat" zeigen eine hohen Anteil an hellen, gebleichten Farben und weisen damit auf einen Zusammenhang zwischen Fazies und Farbgebung hin (Kohlhepp, 2012).

### **Die Bohrkernaufnahme belegt**

- Die erfassten Lithofaziestypen mit ihren charakteristischen Ablagerungsbedingungen von flachen, episodisch überfluteten und eintrockenen Sand- bis Tonebenen, die durch mäandrierende Flußsysteme durchzogen sind und von äolischen Dünenkörpern bedeckt ist, sind typisch für einen Playa (vormals als Sebkhah bezeichneten) Ablagerungsraum in einem (semi-) ariden Klima.
- Zwei Haupttypen von Litho- und Depofazien können in der Altmark unterschieden werden, die sich auch in ihren Gesteinsfarben unterscheiden –
  - (a) meist (rot-) braune Ton-, Silt- und Sandsteinabfolgen, die in einem aquatischen (fluviatil, limnisch,) Ablagerungsraum sedimentiert wurden
  - (b) meist gebleichte (gelblich, grünlich, graue und weiße) Sandsteine, äolischen Ursprungs (äolische Dünen, Sedimente einer trockenen Sandebene).
- Die pristinen roten und braunen Sedimente wurden durch Fluid-Gesteinsreaktionen während der diagenetischen Versenkungsgeschichte alteriert/gebleicht.
- Die Fluidmigration erfolgte stratiform entlang von höher permeablen, (sehr) gut sortierten Sedimentlagen und entlang von Kluftsystemen.
- Die Fluid-Gesteinsreaktionen erfolgten vermutlich annähernd zeitgleich mit einer Kohlenwasserstoffmigration und tektonischen Bewegungen in der Altmark während der Trias/des Jura (?).

### **II.1.3 Petrographische, durch- und auflichtmikroskopische Untersuchungen**

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen an ca. 120 abgedeckten Dünnschliffpräparaten umfassten

- eine detaillierte Ansprache der Klastenparameter (Korngröße, Kornsortierung, Kornrundung, etc.) mittels Petroskop an 500 Klasten; und die quantitative Erfassung des Mineralbestandes (mittels point-count-Analyse an 500 Objekten);
- die Charakterisierung des Mineral- und Porenbestandes an einem ZEISS AXIOPLAN Durch- und Auflichtmikroskop mit bis zu 400-facher Vergrößerung;
- die Gesteinsklassifikation nach Mineralbestand nach McBride (1963);
- eine Provenanz- (Liefergebiets-) Analyse;
- die Entwicklung einer diagenetischen Abfolge von Mineralneubildungs- und -lösungsvorgängen und eine Abschätzung der Kompaktions- und Zementationsgrade nach Houseknecht (1989) und Ehrenberg (1989);
- eine Charakterisierung der diagenetischen Faziestypen nach Gaupp (1994);
- eine Parametrisierung der Porenraum-Klastenoberflächen-Kontakte und weiterer mineralogischer und sedimentologischer Parameter (als Input-Parameter für Modellierungs- und Simulationsarbeiten in anderen Teilprojekten) mittels ZEISS AXIOPLAN Lichtmikroskop und dem Bildanalyse-Programm AxioVision.

#### Klastenparameter

Einige wichtige Parameter ausgewählter Proben sind in Tabelle 1 dargestellt.

Die mittleren Korngrößen in den Sandsteinen liegen meist zwischen 140 – 240 µm, mit maximalen Korngrößen von ~ 500 µm, so dass hier fein- bis mittelkörnige Sandsteine (Füchtbauer, 1988) in der Altmark vorliegen. Die Kornrundungsgrade liegen dabei im allgemeinen zwischen angerundet, über gerundet bis gut gerundet, während angulare Komponenten fehlen. Die Variabilität der Korngrößen innerhalb der jeweiligen Proben ist meist nur gering, so dass die Kornsortierung meist als gut bis mässig gut bezeichnet werden kann (Folk and Ward, 1957; Tab. 1) – die höchste Sortierungen weisen dabei die äolischen Dünensedimente auf. Diese Parameter deuten daraufhin, dass die abgelagerten Klasten durch einen weiten Transportweg (mässig) gut sortiert wurden und dabei mechanisch beansprucht wurden (gute Rundungsgrade). Die Modalität von Sedimenten ist ein Hinweis auf mögliche Transportmechanismen, wobei bimodale Kornsummenverläufe auf zwei, unimodale hingegen auf eine dominierende Transportart zurückgeführt werden (Füchtbauer, 1988 und Zitate dort). In den untersuchten Altmark-Proben treten sowohl uni- als auch bimodale Verteilungen auf. Unter Berücksichtigung der Bohrkernbeschreibungen sind somit äolische und fluviatile (inklusive flacher Überschwemmungen) Transporte wahrscheinlich.

Tab. 1: Wichtige Klastenparameter in einigen untersuchten Sandsteinen der Altmark (modifiziert, aus Kohlhepp, 2012).

Probe	arithm.	Median	maximale	Sortierung		1. Modalwert	Modalität
	Mittel [uml]	[uml]	Ker. [uml]	(Folk & Ward, 1957)			
S1-2	217,1	200,5	526,5	0,5	gut	200,5	unimodal
S1-3	157,1	151,5	370,5	0,4	gut	136,3	unimodal
S1-4	103,1	99,1	270,6	0,4	gut	99,1	unimodal
S1-6	200,8	192,9	419,8	0,5	gut	196,7	unimodal
S1-7A	193,0	188,0	394,1	0,3	sehr gut	184,5	unimodal
S1-7B	164,7	158,1	344,6	0,5	gut	147,1	unimodal
S1-8-1	180,6	174,3	414,8	0,5	gut	182,4	unimodal
S1-8-2	174,6	173,1	357,9	0,5	gut	139,7	bimodal
S1-9	208,7	192,9	574,6	0,6	mäßig gut	113,0	bimodal
S1-10A	178,4	166,7	598,7	0,6	mäßig gut	183,3	bimodal
S1-12B	193,3	183,8	501,0	0,5	mäßig gut	149,8	unimodal
S1-13A	172,3	163,8	476,4	0,7	mäßig gut	120,4	unimodal
S1-15	186,6	173,0	552,7	0,6	mäßig gut	309,6	bimodal
S1-17	209,9	195,0	1026,3	0,7	mäßig	222,6	bimodal
S1-20	210,5	192,2	632,0	0,6	mäßig gut	162,5	bimodal
S1-28A	50,7	48,9	222,6	0,5	gut	55,4	bimodal
S1-29	189,4	177,0	722,9	0,5	gut	165,4	bimodal
S1-30	224,2	217,7	555,0	0,5	mäßig gut	263,8	unimodal
S1-33	191,3	186,3	541,6	0,5	mäßig gut	209,9	unimodal
S1-34	162,5	161,7	417,0	0,6	mäßig gut	263,7	unimodal
S1-35	165,4	159,4	357,9	0,5	mäßig gut	150,0	unimodal
S1-41	145,5	141,1	374,0	0,7	mäßig gut	148,6	unimodal
S1-42	184,4	175,9	488,2	0,5	mäßig gut	195,9	unimodal
S1-43	165,0	161,8	693,7	0,5	mäßig gut	150,6	unimodal
S1-47	188,7	175,1	460,0	0,5	mäßig gut	207,5	bimodal
S1-48	247,3	257,6	611,2	0,7	mäßig	217,8	bimodal
S1-50	243,9	223,9	611,5	0,8	mäßig	300,2	bimodal
S1-58A	209,2	207,3	489,6	0,5	mäßig gut	215,0	unimodal
S1-59	200,0	197,5	509,1	0,6	mäßig gut	175,7	bimodal
S1-60	190,9	183,0	514,2	0,6	mäßig gut	193,1	unimodal
S1-61	197,7	180,7	604,0	0,6	mäßig gut	161,6	unimodal
S1-64	206,2	197,5	535,7	0,6	mäßig gut	232,8	unimodal
S1-65	184,5	174,8	376,6	0,6	mäßig gut	159,6	bimodal
S1-68A	176,2	171,6	494,0	0,6	mäßig gut	147,6	unimodal
S1-72	197,8	193,3	562,7	0,6	mäßig gut	179,5	bimodal
S1-74	162,3	155,3	516,5	0,7	mäßig gut	73,8	unimodal
S1-76	196,2	189,1	675,3	0,6	mäßig gut	73,0	bimodal
S1-77	189,1	167,1	879,3	0,7	mäßig gut	80,1	bimodal
S-8-1	139,4	136,0	331,8	0,4	gut	187,2	unimodal
S3-16	192,2	185,6	498,7	0,5	gut	207,2	unimodal
S3-29	176,5	170,8	440,4	0,4	gut	162,2	bimodal
S3-30	166,4	162,2	493,0	0,4	gut	184,9	unimodal
S3-31	160,8	161,5	316,6	0,4	gut	123,2	unimodal
S3-40	198,2	194,1	407,9	0,5	gut	174,9	unimodal
S3-42	179,7	174,2	385,3	0,5	mäßig gut	162,6	unimodal
S3-44	174,6	159,5	441,1	0,6	mäßig gut	135,3	unimodal
S3-49A	187,2	184,8	458,5	0,7	mäßig	259,3	unimodal
S3-49B	209,5	197,3	503,5	0,5	mäßig gut	189,8	unimodal
S3-50	240,5	231,7	727,4	0,6	mäßig gut	249,2	bimodal
S3-50A	218,0	194,7	709,6	0,5	mäßig gut	161,2	bimodal
S4-15	136,4	134,5	315,4	0,4	gut	112,4	unimodal
S4-19	150,0	146,7	298,3	0,4	gut	133,8	unimodal
S4-22	184,0	178,8	479,8	0,5	gut	163,6	unimodal
S4-23	161,5	156,9	363,7	0,4	gut	149,9	unimodal
S4-43	167,4	167,9	317,5	0,5	gut	164,6	unimodal
S4-52	153,6	148,5	404,2	0,5	gut	151,3	unimodal
S4-57	174,3	171,0	382,3	0,5	gut	92,2	unimodal
S4-60	177,4	174,0	526,9	0,5	mäßig gut	202,5	unimodal



Quantitative (point-count-Analyse) und qualitative Charakterisierung des Mineralbestandes

Der detritische Mineralbestand in den Altmark-Sandsteinen ist relativ einheitlich und monoton. Er wird dominiert von mono- und polykristallinen Quarz mit untergeordneten Anteilen an (intermediären bis mafischen) vulkanischen Lithoklasten und (teilweise albitisierten) Kalifeldspäten; während Plagioklase nur selten sind. Neben diesen Vulkanoklasten sind granitische (aus grobkörnigen Verwachsungen zwischen Quarz, Feldspat und Glimmer bestehende Komponenten), metamorphe (als feinkörnige, schiefrig ausgebildete, aus multiplen Mineralparagenesen bestehende Körner) und siliziklastische (aus nicht überprägten Assoziationen von Sand-, Silt- und Tonsteinen) Lithoklasten selten. Eine Ausnahme bilden in einigen Proben, vor allem der „wet to damp sand flat“ (= überfluteten bis feuchten Sandebenen) Fazies reine Tonklasten, die als aufbereitete Teile von Tonlagen in den Sandsteinen re-sedimentiert wurden. Während die chemisch stabilen Quarze keine Alterationserscheinungen aufweisen, sind die Feldspat- und (Vulkano-) Klasten unterschiedlich stark alteriert – dies reicht von unalteriert bis nahezu völlig gelöst (Abb. 12) bzw. im Falle der Vulkanoklasten zu einer Chloritisierung. Im Extremfall kann diese Lösung soweit führen, dass die ursprüngliche Klastenform nur durch den Erhalt/die Neubildung von klastenüberziehenden Mineralen oder in Intraklastenporen auftretende Mineralneubildungen (Abb. 13) erkennbar ist; die Lösung von Mineralen ist besonders in den gebleichten (äolischen) Sandsteinen ausgeprägt.

Als frühdiagenetisch können porenraumfüllende (Mn- und Fe-freie) Calcit- und Anhydritbildungen, die besonders in den aquatisch dominierten Proben auftreten, angesehen werden. Diese Mineralphasen wurden während Eindampfungsperioden in "wet to damp sand flats" ausgefällt wurden. Diese Zementbildungen zeigen, ähnlich wie die detritischen Feldspat- und Lithoklastenkomponenten unterschiedliche Stadien der Alteration, von lediglich oberflächlichen Korrosionserscheinungen bis zur nahezu völligen Lösung dieser Salze (Abb. 14). Diese Alterationen sind zwar selbst im Dünnschliff-Maßstab heterogen, ihre Intensität ist aber generell in den gebleichten Sandsteinen stärker ausgeprägt. Diese unterschiedlich starke Korrosion der Calcitzemente ist wahrscheinlich auf (leicht) unterschiedliche physiko-chemische Bedingungen (besonders des pH-Wertes) an den (fluidführenden) Porenraum-Calcitzement-Grenzflächen zurückzuführen und damit den Mikro-Environment-Bedingungen, wie sie u.a. von Morad (1990) und Pudlo und Gaupp (2010) postuliert werden. Zur näheren Diskussion der Karbonat- (und Anhydrit-) Problematik siehe Kapitel II.1.4 – EMPA- und REM-Untersuchungen)

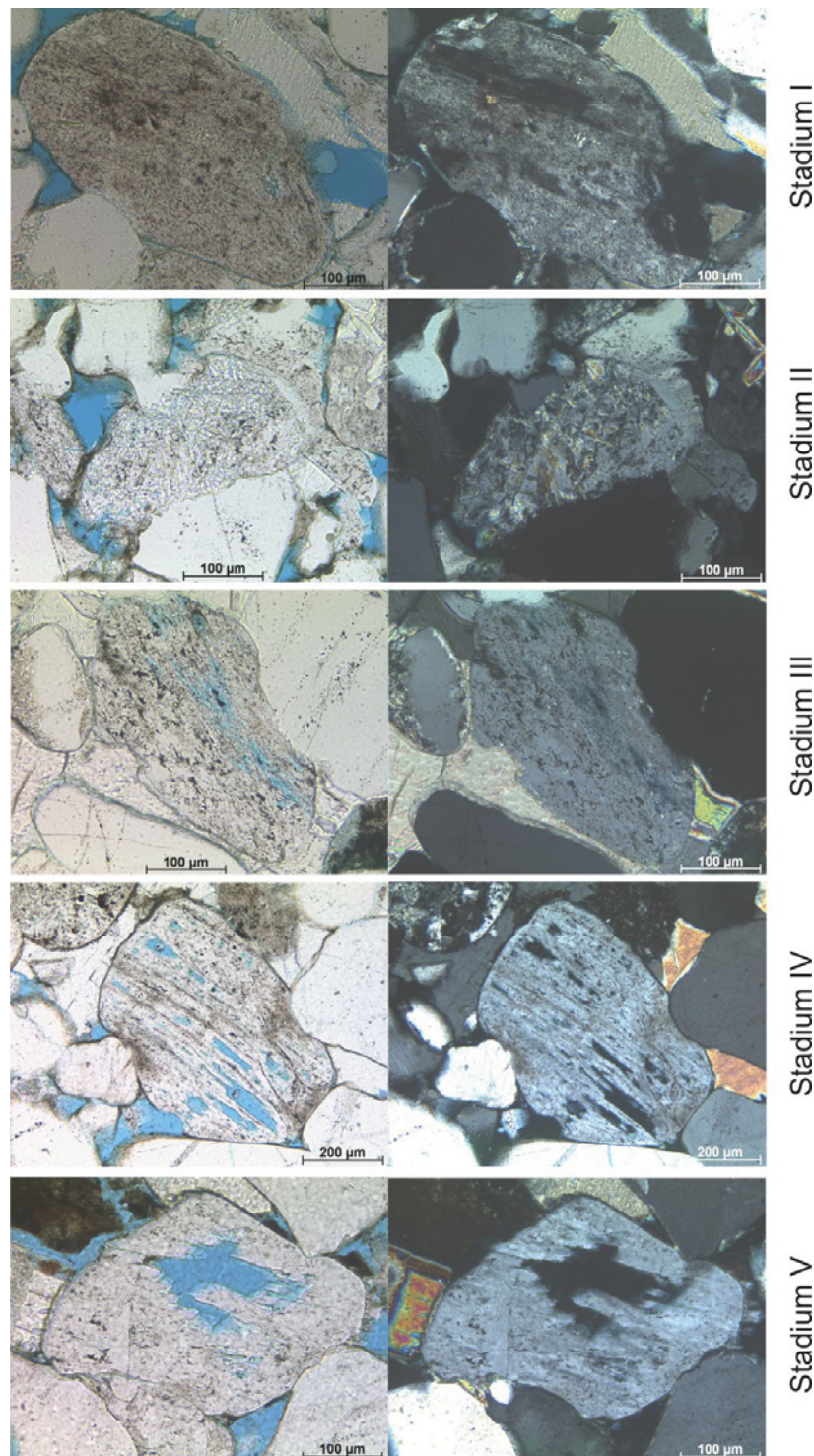
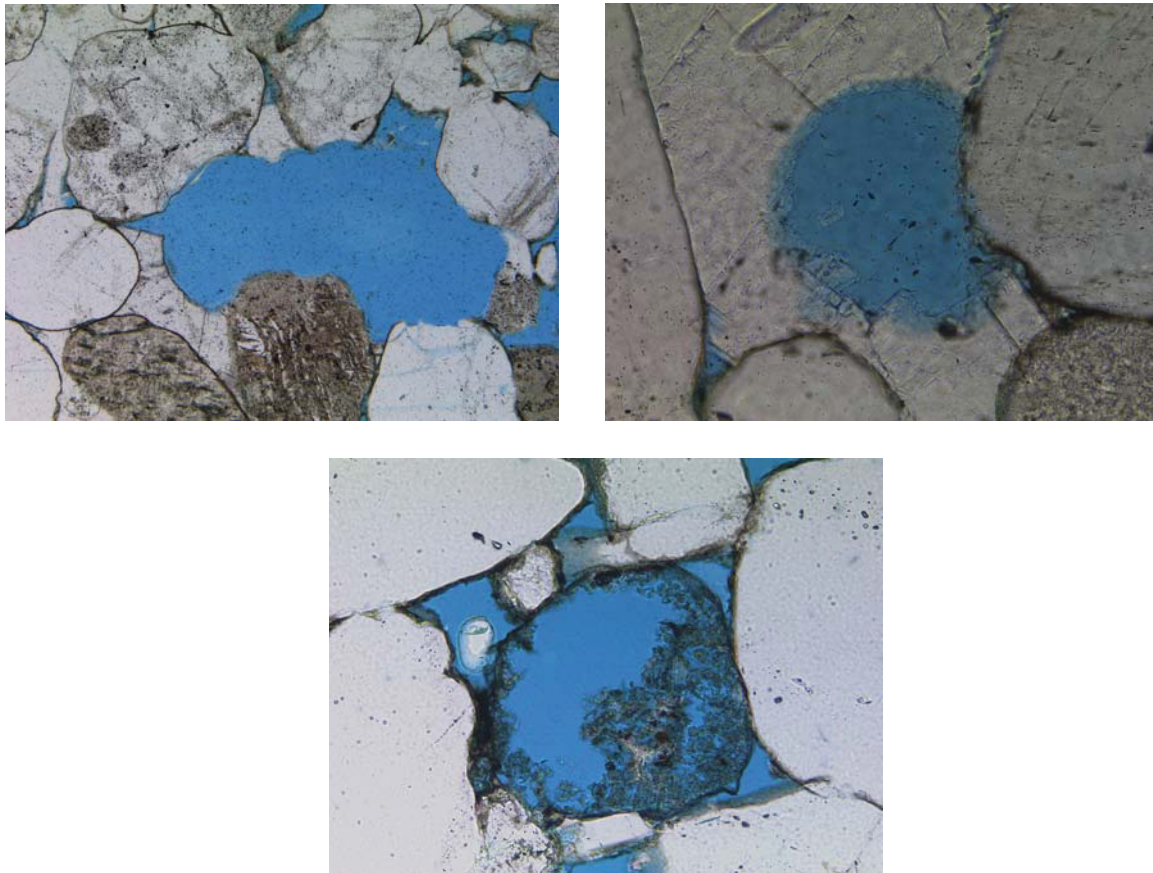


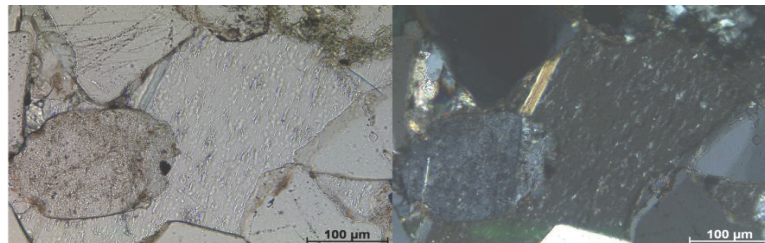
Abb. 12: Lösungsstadien in Feldspatklasten. Stadium 1 und 2 zeichnen sich vor allem durch Mikroporosität aus, mit fortschreitender Alteration tritt eine Porenvergrößerung auf und eine intragranulare Porosität (in blau) ist erkennbar. Links – Lichtmikroskopische Aufnahmen ohne, rechts mit gekreuzten Nicols (Kohlhepp, 2012).



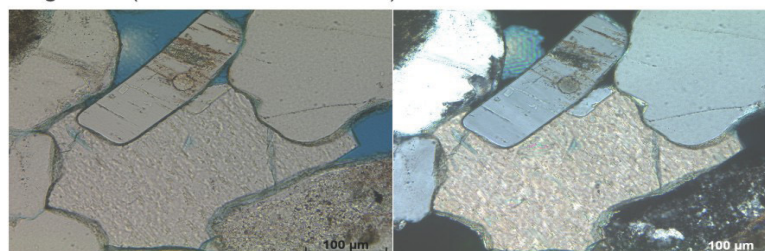
*Abb. 13: Vollständige Klasten- (Feldspat?) Lösung führt zu Poren (in blau), die deutlich die ursprüngliche Form dieser Klasten nachzeichnen. Das Auftreten dieser Poren in Karbonat- und Anhydritzementen (oben) belegt eine späte Lösung nach der Zementation. Nach der Klastenlösung kam es zu einer (Ton-) Mineralneubildung, die teilweise diesen neuen Porenraum wieder besetzte (unten) – die dunkelgrauen Farben sind durch dünne Bitumenschleier bedingt, die diese Tonminerale belegen. Eine Reaktion: Klasten- (Feldspat) Lösung → Tonmineralbildung + Bitumen- (Kohlenwasserstoff) Migration ist hier wahrscheinlich.*

In den gebleichten Sandsteinen sind diese Karbonat- und Anhydritzemente häufig stratiform (Abb. 15) oder poikiloblastisch, in "Nestern" angereichert (Abb. 16). Die stratiforme Verteilung deutet dabei wiederum auf bevorzugte Fluidmigrationsbahnen – bedingt durch leicht unterschiedliche Permeabilitäten, selbst im Dünnschliff-Maßstab hin. Die „nesterartige“ Verteilung hingegen unterstützt die Bohrkernbeobachtungen von konkretionär auftreten (weißlich ausgebildeten) Karbonat- und Sulfatanreicherungen. Bildungen solcher Konkretionen sind wiederum auf (kleine ?) Unterschiede der physikochemischen Eigenschaften im Gesteinsverband zurückzuführen. Dies beweist, dass die postulierten, spätdiagenetischen Fluid-Gesteinsreaktionen in den Altmarksedimenten nicht übergreifend gesamte Schichtenfolgen erfasste, sondern, selbst geringste physikochemische, also mineralogische Unterschiede in diesen Gesteinen ausreichten, um unterschiedliche (Lösungs- bzw. Fällungs-) Reaktionen auszulösen. Auffallend ist, dass besonders in gebleichten Sandsteinen Klasten, die zum freien Porenraum hin exponiert

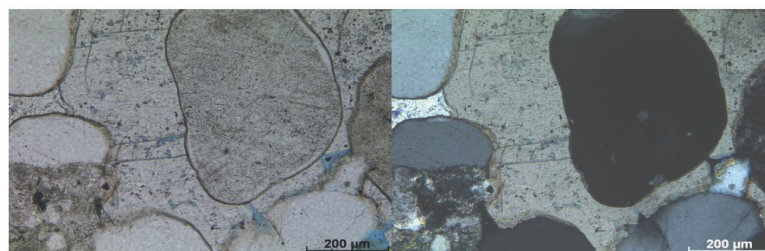
sind, keine (tonig-hämatitische) Überzüge besitzen, während Teile der gleichen Klasten, die allerdings durch Zemente überzogen sind und damit keinen Kontakt zu einem solchen Porenraum besitzen, solche "coatings" aufweisen. Dies deutet daraufhin, dass, verbunden mit der Zementlösung auch eine Korrosion solcher Überzüge stattfand – es sich also um einen relativ späten Prozess handelt.



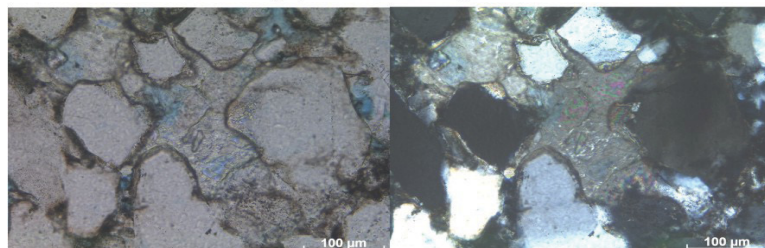
Ätzgruben (flacher als Schlifffdicke)



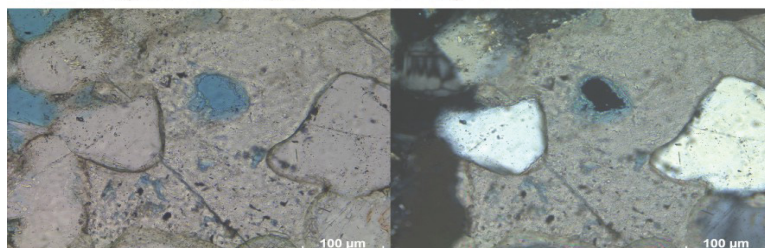
vereinzelt kleine Lösungsporen



zahlreiche kleine Lösungsporen und Ätzgruben

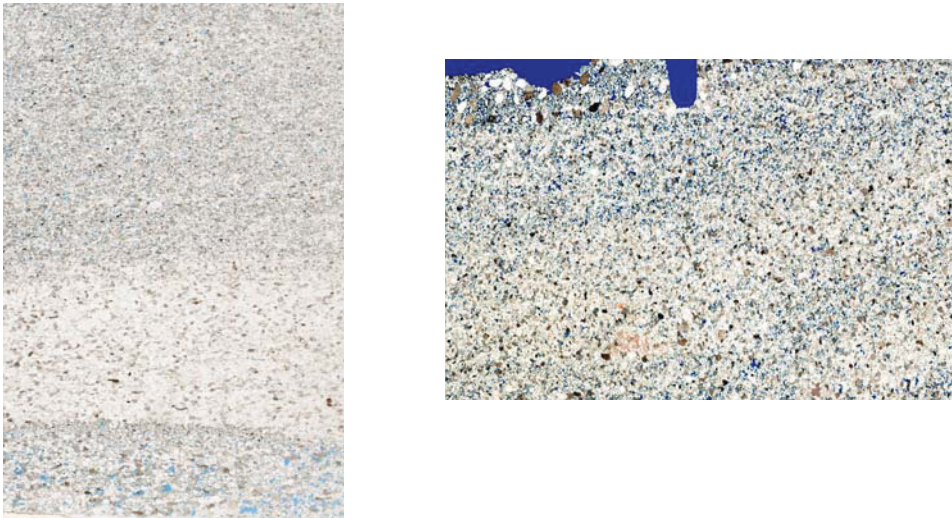


vereinzelt große Lösungsporen und Ätzgruben



große Lösungsporen bis Klastgröße

Abb. 14: Stadien einer beginnenden Zement- (hier Calcit) Lösung. Die Porosität (in blau) nimmt nach unten hin zu, wobei auch hier eine völlige Klastenlösung festzustellen ist. Links – lichtmikroskopische Aufnahmen ohne, rechts mit gekreuzten Nicols (Kohlhepp, 2012).



*Abb. 15: In einigen (gebleichten) Sandsteinen ist deutlich eine lagige Zementation zu erkennen (helle Bereiche), die auf einen stratiformen Fluidfluß hinweist. Die blauen Bereiche kennzeichnen wieder Bereiche mit erhöhter Porosität. Scans von ca. 5 \* 3 cm großen Dünnschliffen.*

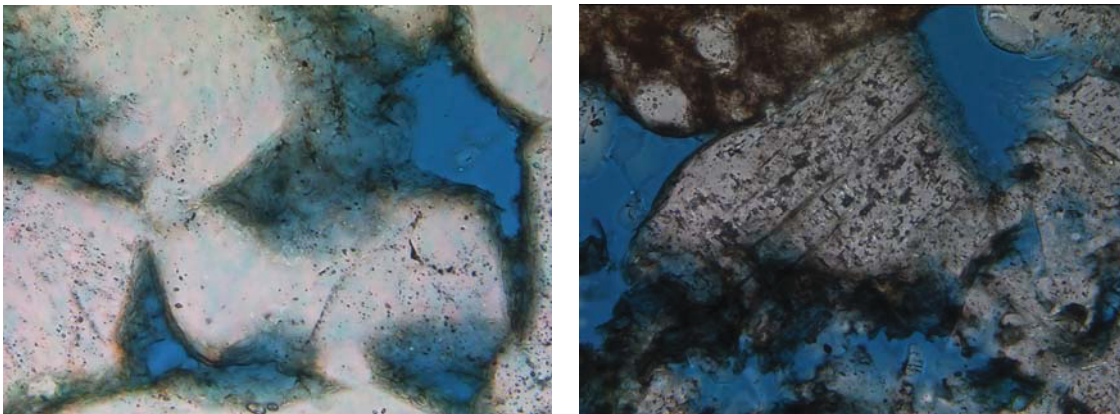


*Abb. 16: Hier zeigen die Scan-Aufnahmen der Dünnschliffe ein poikiloblastisches Auftreten der Zemente. In der linken Aufnahme ist eine hohe Porosität mit nur geringen Zementanteilen, rechts das gegensätzliche Verhalten erkennbar. Eine mögliche Erklärung für dieses "fleckige" Auftreten der Zemente/Zementlösung können leichte Variationen der physiko-chemischen Bedingungen im Mikrometer-Bereich sein.*

Die beschriebenen Lösungserscheinungen der Zemente, aber auch der detritischen (und illitisierten) Feldspäte und Lithoklasten sowie die Bildung von, in den freien Porenraum hineinragenden Faser- bis Maschenilliten und subtangentialen bis mikrogarbenartigen Chloriten (vergl. Kap. II.1.4 – EMPA und REM-Untersuchungen) sind vermutlich einem späten Stadium der Diagenese, während der Sedimentversenkung zu zuordnen. Diese These ist gestützt durch das ungehinderte Wachstum dieser Tonminerale in den freien Porenraum hinein, der im frühdiagenetischen Stadium zementiert war. Auffällig ist, dass (tonig-hämatitische) Klastenüberzüge ("Kutane") häufig zum Porenraum hin fehlen und stattdessen authigene Chloritbildungen auftreten (Abb. 38), während die selben Klasten, die von porenraum-/zwickelfüllenden Zementen umwachsen sind, solche Kutane aufweisen.

Dabei ist der mengenmässige Anteil von Chloritmineralen und (des mittels point-count-Analyse bestimmten) des (Intra- und Interklasten-) Porenraumes in den gebleichten Sandsteinen, im Gegensatz zu den pristinen Rotsedimenten erhöht. Zudem sprechen morphologische und mineralchemische Unterschiede von z.B. Karbonatphasen und Chlorittypen in pristinen Rotsedimenten und deren alterierten/gebleichten Modifikationen für Mineralreaktionen, die zu einer Gesteinsalteration durch Fluid-Gesteinsreaktionen in einem späten Diagenesestadium führten (vergl. Kap. II.1.4 – EPMA- und REM-Untersuchungen).

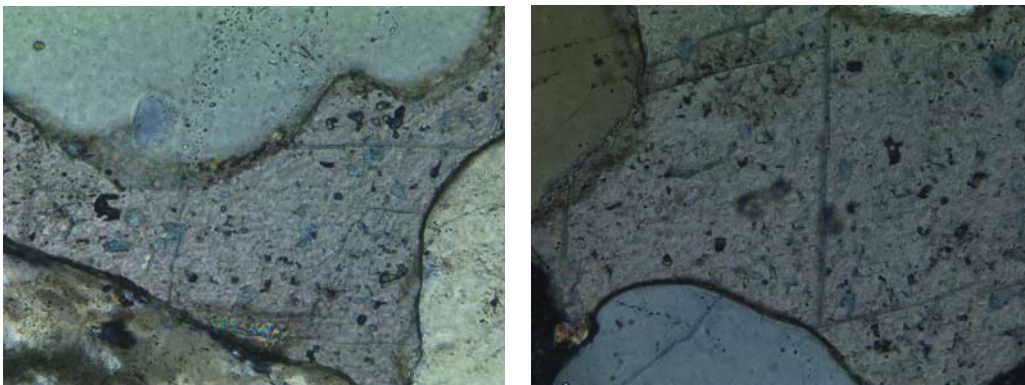
In den gebleichten Sandsteinen treten häufig (gräuliche) Überzüge bzw. Schleier aus Bitumen über Faser- und Maschenilliten, subtangentialen Chloriten und an Feldspatrelikten auf (Abb. 17), die damit eine graue Gesteinsfärbung bewirken. Das Überwachsen solcher bitumenimprägnierter Tonminerale durch Anhydritzemente belegt, ein zweites (spätdiagenetisches) Anhydritbildungsstadium (vergl. Abb. 18) nach einer Kohlenwasserstoffinfiltration - zur Bedeutung der Paragenesen zwischen Sulfat/Anhydrit und Kohlenwasserstoffen für eine der Thermo-Chemischen-Sulfat-Reduktion "TSR" (s. Kap. II.1.6). Dieses zweite, späte Anhydritwachstum führte zu einer starken Porenraumzementation, so dass diese weißen Sandsteine nur eine geringe Porosität/Permeabilität besitzen, während in den grauen Sandsteinen vor allem Karbonat als Zementphase auftritt, wenn auch in geringeren Mengen (vergl.. Kap. II.1.6 – DEGAS).



*Abb. 17: In den Porenraum hineinragende spätdiagenetisch gebildete Illite und Chlorite sind mit einem dünnen Schleier von Bitumen überzogen, die eine gräuliche Farbe in dieser Aufnahme bewirken (links). Rechts ist ein korrodierter Feldspat zu sehen, der besonders an den stärker alterierten Seiten einen dunklen Film aus Bitumen besitzt. Ähnlich wie in Abbildung 13 ist hier, eine Abfolge Feldspat-Lösung → Tonmineralbildung + Bitumen- (Kohlenwasserstoff) wahrscheinlich. Aufnahmen am Polarisationsmikroskop bei 400-facher Vergrößerung.*

Der Schwermineralbestand in den untersuchten Proben ist sehr gering und besteht vor allem aus Zirkon, Apatit und opaken Phasen. Auflichtmikroskopische Analysen belegen, dass diese detritischen opaken Mineralphasen meist als Hämatit, (Titano-)

Magnetit und nur vereinzelt als reiner Magnetit auftreten. Durch den detritischen Mineralbestand können die Sandsteine des Altensalzwedel Blocks als Sublitharenite bis Subarkosen klassifiziert werden (Abb. 19 – nähere Erläuterungen s.u.). Synsedimentäres Material liegt besonders in den aquatisch sedimentierten Proben als tonige, aus hämatitisch-illitisch-chloritischen Material bestehenden Klastenüberzügen und zwickelfüllender Matrix vor. Häufiger treten in solchen Kutanen auch Einschlüsse anderer Minerale auf, die allerdings nur im Rasterelektronenmikroskop als Apatit, Quarz, Albit,  $TiO_x$ - und  $FeO_x$ -Verbindungen (Anatas ? bzw. Hämatit/Goethit ?) verifizierbar sind (Abb 37). Hingegen sind in den äolischen Sandsteinen solche Kutane eher selten und fehlen in einigen Ablagerungen äolischer Dünen völlig.



*Abb. 18: In einigen, niedrig porösen gebleichten Sandsteinen sind bitumenführende, tonige/chloritische Klastenüberzüge von Anhydritzement überzogen. Es muss also nach der Feldspatlösung, Illit-/Chloritbildung und Bitumenmigration zu einer, zweiten nunmehr spätdiagenetischen Anhydritbildung gekommen sein, die die Porosität von gebleichten Sandsteinen stark reduzierte (vergl. Kap. II.1.6 – DEGAS). Aufnahmen am Polarisationsmikroskop bei 400-facher Vergrößerung.*

Die beobachteten Mineralphänomene lassen somit eine grobe Unterscheidung der Sandsteine in karbonat- und hämatit-/kutanreiche, niedrig poröse rote und (hoch) poröse, chloritreiche gebleichte Gesteine zu (Abb. 19). Sie bekräftigen hiermit die Ergebnisse der makroskopischen Bohrkernbeschreibung, dass die fluviatilen, aquatischen roten Sandsteine tonreich/hämatit-reich sind, während diese Substanzen in den äolischen, gebleichten Sedimenten weitgehend fehlen.

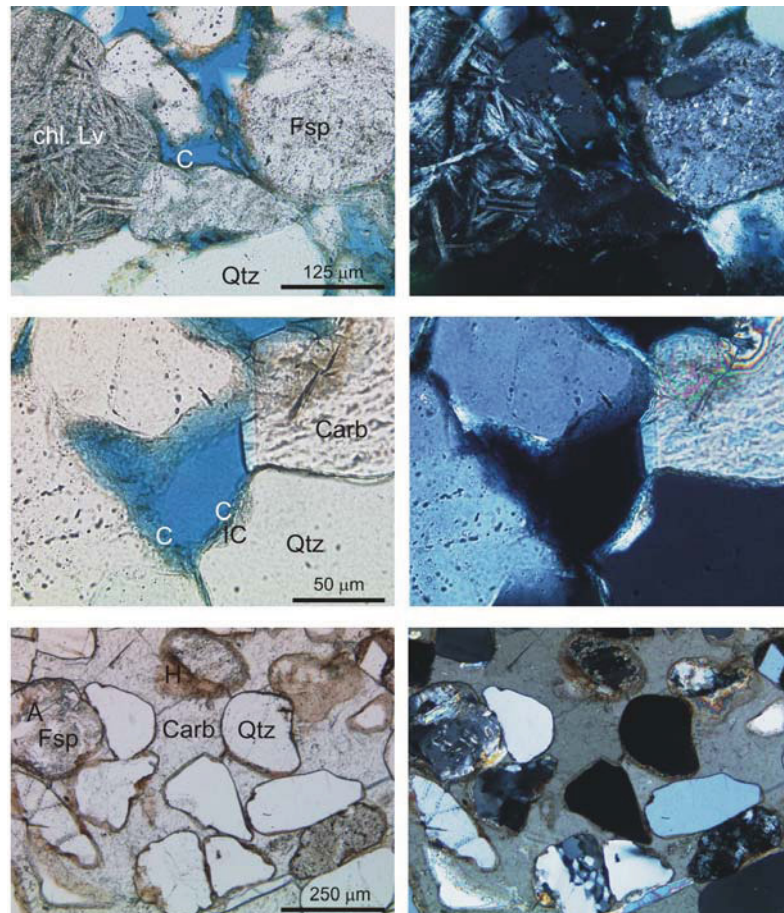


Abb. 19: Rote Sandsteine (unten) sind durch starke Zementation (hier Karbonat = carb) und braune, hämatitführende Tonkutane gekennzeichnet. In gebleichten Gesteinen (oben und Mitte) sind diese Zemente stark gelöst, so dass die Porosität (in blau) erhöht ist und spätes Chloritwachstum (C) auftreten konnte. Fsp = Feldspat, Qtz = Quarz, chl. Lv = chloritisierter vulkanogener Lithoklast. Diese Dünnschliffaufnahmen wurden links ohne und rechts mit gekreuzten Nicols erstellt (Kohlhepp, 2012).

### Gesteinsklassifikation (nach McBride, 1963)

Im **Quarz-Feldspat-Lithoklasten** (QFL)-Diagramm nach McBride (1963) können klastische Sedimente über deren detritischen Mineralbestand mittels point-count-Daten dargestellt und klassifiziert werden. Dabei werden unter "Quarz" sowohl der Anteil von Mono- und Polyquarzen (+ Cherts + Quarzite), unter "Feldspat" sowohl Kalifeldspäte, als auch Plagioklase und unter "Lithoklasten" sämtliche Typen von Gesteinsfragmenten zusammengefasst.

Diese Charakterisierung kann als erste Näherung auch als Ausdruck der chemisch/physikalischen Reife und damit der Weite des Sedimenttransportes genutzt werden, da Quarze als chemisch-physikalisch stabile Mineralphase in diese Darstellung



eingehen, während Feldspat und Lithoklasten als instabil gelten (McBride, 1963).

Bedingt durch den hohen Quarzanteil in den Altmark-Rotliegend-Sandsteinen und den nur untergeordneten Auftreten von Feldspäten und Lithoklasten können diese Gesteine als Sublitharenite, Lithische Subarkosen bis Subarkosen bezeichnet werden (Abb. 20). Die durch diese Benennung implizierte Deutung einer hohen physikalischen und kompositionellen Reife und damit eines relativ weiten Transportweges wird unterstützt durch die Analyse der Klastenparameter, die eine (sehr) gute bis mässige Rundung und eine fein- bis mittelkörnige Korngröße belegte (Tab. 1). Diese Merkmale können als weiterer Beleg für ein weiter entferntes Liefergebiet für diese Klasten angesehen werden.

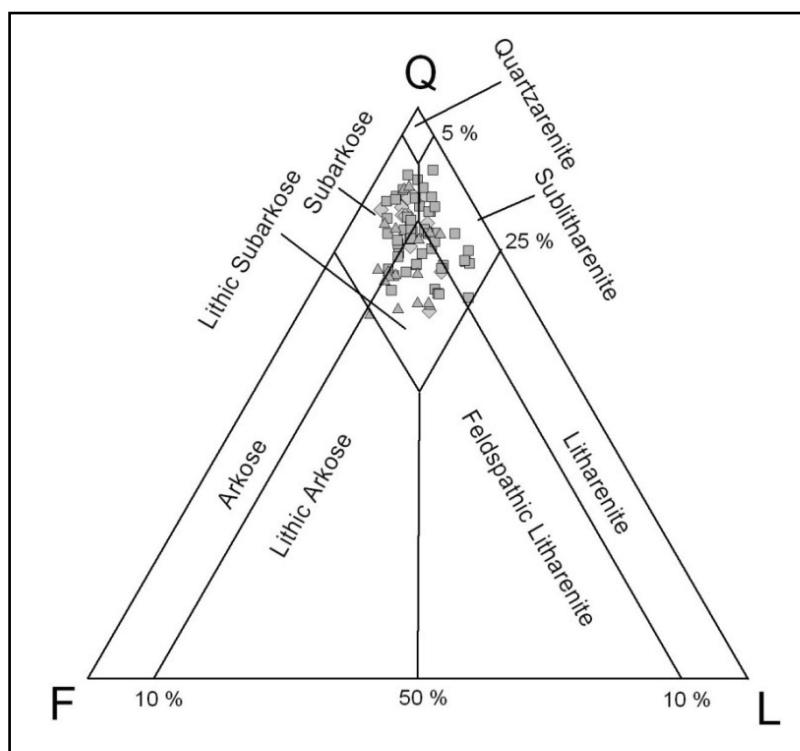


Abb. 20: Klassifikation der untersuchten Altmark-Sandsteine im QFL-Diagramm nach McBride (1963) – die Zusammensetzungen sind subarkosisch bis sublitharenitisch (aus Kohlhepp, 2012).

### Provenanz-Analyse

Eine Provenanz-Analyse dient der Charakterisierung des Liefergebietes für die detritischen Sedimentkomponenten, der Transport-/Ablagerungsbedingungen dieser Klasten und der klimatologischen Bedingungen unter denen der Klastentransport und die –ablagerung erfolgte.

Während die Transport-/Ablagerungsbedingungen (äolischer und fluviatiler/aquatischer

Transport) in einem Playa-Sedimentationsraum unter semiariden bis ariden Bedingungen (Kap. II.1.2 und s.u. – Diagenetische Faziestypen) weitestgehend belegt ist, bedarf die Klärung des möglichen Liefergebietes weiterer Betrachtung.

Informationen über ein potentiell Liefergebiet von detritischen Komponenten liefern die Art und Menge der Lithoklasten und des Schwermineralbestandes in den Sedimenten. Zudem können Kathodenlumineszenz-Untersuchungen an Quarzen zur Klärung dieser Fragen dienen (Marschall, 1988). Dass, in den hier untersuchten Altmark-Bohrungen Fehlen hochmetamorphoser Lithoklasten (z.B. granatführender Gesteinsbruchstücke) weist auf, auch an diesen Lokalitäten auf einen nur geringen Einfluß der, im Prä-Rotliegend aktiven Eichsfeld-Altmark-Schwelle (Paul, 1993) während der Ablagerung dieser Sedimente in der Hannover-Formation des Rotliegend hin. Auch andere metamorphe Lithoklasten (z.B. Glimmerschiefer, Quarz-Chloritschiefer, Quarzite) sind selten vertreten und bestätigen diese Interpretation. Neben, während der Sedimentationsprozesse im Rotliegenden, umgelagerten Ton- bzw. Ton-Silt- und Ton-Silt-Sandklasten stellen die vulkanischen/magmatischen Klasten, die häufigsten Lithoklasten in den untersuchten Proben. Von dieser Betrachtung ausgenommen ist das Auftreten von quarzitischer Cherts (= Kieselgesteinen, die vermutlich im Rahmen der diagenetischen Prozesse rekristallisierten und somit keine Aussage bezüglich des Liefergebietes erlauben). Da auch mögliche plutonische Komponenten (z.B. mikrographische und myrmekitische Mineralverwachsungen) selten sind, sind die häufigsten Lithoklasten (mit Ausnahme der umgelagerten Playa-Sedimentkomponenten) vulkanische Bestandteile. Felsische (hoch-differenzierte Vulkanite, z. B. Rhyolithe, Trachyte) sind dabei als feinkörnige Quarz-Feldspatverwachsungen mit gelegentlichem Auftreten von Glimmer und/oder Chlorit/Amphibol belegt). Hingegen sind intermediäre und mafische Vulkanoklasten besonders durch die deutlich ausgeprägten Plagioklasleisten in einer braunen (devitrifizierten ?) Grundmasse charakterisiert. Dabei treten in diesen Lithoklasten auch Chlorite (Alterationen von Fe-Mg-führenden, magmatischen Mineralen, wie Olivin, Pyroxen, Amphibol ?) auf.

Damit belegt der Lithoklastenbestand in den beprobten Gesteinsserien eine wahrscheinliche Aufarbeitung von Liegenden Rotliegend-Vulkaniten in der Altmark-Region, die dann im Altensalzwedel Block sedimentiert wurden.

Wie bereits oben – "petrographische Beschreibung" - erläutert wurde, ist der Schwermineralbestand in den untersuchten Proben, mit dem Auftreten von detritischem Apatit, Zirkon und Turmalin und opaken Phasen, wie Hämatit, Magnetit und Ti-Magnetit sehr monoton. Darüberhinaus ist deren Gehalt sehr gering (<1% in der mikroskopischen "point count"-Analyse von 500 Punkten – Kohlhepp, 2012), so dass eine statistische Auswertung und Interpretation dieser Daten keine relevanten Informationen liefern würde.

Allerdings konnten weitere Informationen zur Provenanz durch Kathodenlumineszenz-

Untersuchungen an Monoquarzen an der TU/Bergakademie Freiberg gewonnen werden. Hierbei traten zunächst grüne, bei zunehmender Messzeit in violette Farben wechselnde Lumineszenzen auf – typische Verhaltensmuster von Quarzen aus granitisch-pegmatitischen Eduktgesteinen (Götze, 2005). Da auch das (relativ häufige) Auftreten von Polyquarzen, auf ein metamorph/granitisches Liefergebiet hinweisen, ist neben einem vulkanischen Liefergebiet auch ein Eintrag aus einem metamorph/granitisch dominierten Bereich wahrscheinlich. Dabei dürfte dieser Bereich im Gebiet der granitischen, metamorph überprägten Eichsfeld-Altmark Schwelle liegen, aus dem vorwiegend eher fein- bis mittelkörniges Material (Quarze) geliefert wurden, während die im Allgemeinen größeren und gegenüber Transport- und Alterationsvorgängen empfindlicheren Vulkanoklasten aus einem näher gelegenen Gebiet stammen. Möglicherweise kann diese Diversität der Liefergebiete auch, neben unterschiedlichen Transportvorgängen, Ursache der, in mehreren Altensalzwedel-Proben beobachteten Bimodalität in den untersuchten Sandsteinen sein (vergl. Kap. II.1.2, Tab. 1).

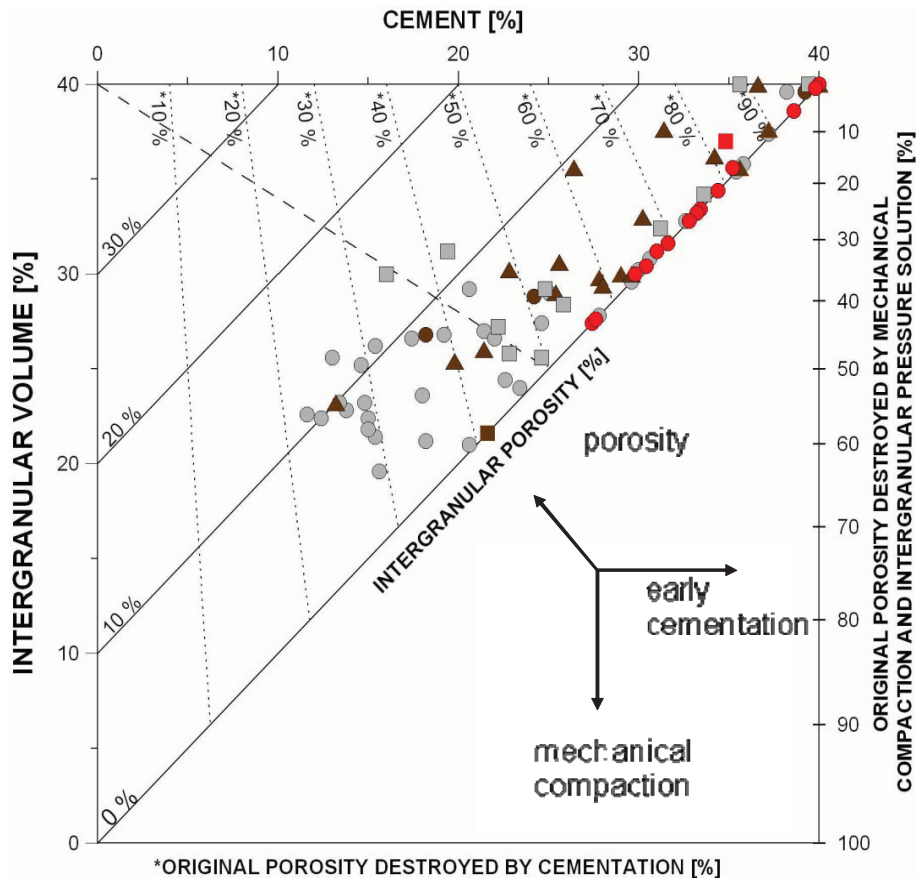
#### Paragenetische Abfolge

Eine zeitliche Einordnung von Minerallösungen und -bildungsprozessen ist zwangsläufig mit der Charakterisierung von Gesteinskompaktionsvorgängen und der Bildung von zwickel-/porenraumfüllenden Zementen bzw. der Entwicklung des Porenraumes verbunden. Nach Houseknecht (1989) und Ehrenberg (1989) ist anhand von point-count-Analysen eine Abschätzung von Kompaktions- und Zementationsvorgängen in Sandsteinen möglich. Dabei werden die Anteile des erfassten Porenraumes und der Zementphasen in einem Diagramm abgetragen, aus dem dann wiederum der Grad der Gesteinskompaktion und der relative Zeitpunkt einer Porenraumbildung abgeleitet werden kann (Abb. 21).

Typischerweise besitzen im Altensalzwedel Block pristine Rotsedimente einen höheren Anteil an intergranularem Volumen (IGV;  $\sim > 25\%$ ), das jedoch durch den hohen Matrixanteil und die frühe Calcit- und Anhydritzementation (um bis zu  $\sim 55\%$ ) und (weniger ausgeprägt) eine anschließende, während der Versenkungsgeschichte stattfindende Kompaktion nahezu völlig zerstört wurde.

Daher weisen diese Sandsteine eine nur äußerst geringe bis nahezu fehlende sekundäre, intergranulare Porosität auf (Abb. 21). Im Gegensatz dazu besitzen alterierte/gebleichte Sandsteine, bedingt durch den fehlenden bis niedrigen Matrixanteil lediglich ein intergranuläres Volumen von  $\sim > 15\%$ . Dieses IGV ist maximal um bis zu  $\sim 60\%$  durch Kompaktionsprozesse und völlig bzw. bis zu lediglich  $\sim 10\%$  durch Porenraum-Zementation zerstört. Dadurch ist in diesen gebleichten Sandsteinen keine intergranulare Porosität von bis zu  $\sim 15\%$  erhalten. Hervorzuheben ist dabei, dass diese Porositätsangaben auf mikroskopischen point-count-Analysen beruhen und lediglich der

intergranulare Porenraum in dem "Houseknecht-Diagramm" berücksichtigt wurde. Davon abgesehen ist bereits in den petrographischen Untersuchungen hervorgehoben wurden, dass in den alterierten/gebleichten Sandsteinen zwei Gesteinstypen auftreten, ein farblich leicht betonter Typus (gelblich, grünlich, grau) mit ausgeprägter Porosität und ein nahezu völlig weißer Typus, dem nahezu jegliche Porosität fehlt.



Effect of compaction and cementation on porosity of well sorted sandstones with initial porosity of 40 %. Diagram modified from Houseknecht (1987) and Ehrenberg (1989).

Abb. 21: "Houseknecht"-Diagramm zur Darstellung der Entwicklung der Porosität in Sandsteinen infolge von Zementations- und Kompaktionsvorgängen (Houseknecht, 1989). Gebleichte Sandsteine in der Altmark besitzen ein intergranulares Porenvolumen von bis zu 15%, während dieses in den roten Sandsteinen nahezu völlig fehlt; der Einfluss von Kompaktionsvorgängen ist in beiden Gesteinstypen nur relativ gering (Kohlhepp et al., 2010).

Aus Darstellung 21 ist somit ableitbar, dass die syndimentären bis frühdiagenetischen mineralischen Porenfüllungen in den pristinen Rotsedimenten durch, im Zuge nachfolgender spätdiagenetischer Prozesse nahezu völlig unbeeinflusst blieben und dadurch gerüstbildend eine stärkere Kompaktion dieser Gesteine verhinderten. Dies steht im Gegensatz zu den Prozessen, die die alterierten, gebleichten Sandsteine beeinflussten. In diesen Sandsteinen wurden die frühdiagenetischen Zement- und Matrixanteile weitestgehend gelöst, so dass ein offener Porenraum entstand, der durch

die Kompaktion während der spätdiagenetischen Versenkung zwar reduziert wurde, aber eine relativ hohe (im Vergleich zu den roten Sandsteinen) Porosität erhalten blieb – zumindest in den leicht gefärbten Gesteinen. In den gebleichten, weißen Sandsteinen weist die, durch eine starke Porenraum-Zementation fehlende Porosität, bei gleichzeitigen Fehlen von Klastenüberzügen (s.o. – Petrographische Untersuchungen) und nur geringer Gesteinskompaktion wahrscheinlich auf einen annähernd synchronen Prozess von Zementlösung und -fällung hin – wie er auch bereits im Zuge der petrographischen Ergebnisdarstellung diskutiert wurde.

Die im Kapitel II.1.3 beschriebenen Phänomene und Überlegungen zur Bildung/Erhaltung einer intergranularen Porosität in Abbildung 21 führen zu einer schematischen Abfolge von wahrscheinlichen Prozessen in den Rotliegend-Sandsteinen der Altmark (Abb. 22). Dabei sind vor allem die paragenetischen Zusammenhänge von auftretenden Mineralassoziationen für die Interpretation der zeitlichen Abfolge von Minerallösungs- und -bildungsprozessen einbezogen (z.B. Über-/Umwachsungen, Verdrängungen, Infiltrationen, etc.). Eine schematische Darstellung dieser Abläufe ist in Abbildung 22 dargestellt, wobei im eo-diagenetischen Stadium synsedimentäre bis frühdiaagenetische, in der meso-diagenetischen Phase spätere (bis spätdiagenetische) Vorgänge im Zuge der Sedimentversenkung berücksichtigt sind.

Abbildung 22 verdeutlicht das mehrphasige Auftreten von Anhydrit-, Karbonat-, Albit- und Quarzzementen, in einem frühen eo- und spätem mesodiagenetischen Stadium. Die frühen Zemente füllten dabei den Porenraum in allen Sandsteinen aus und sind gleichzeitig mit der Bildung von illitisch-chloritischen und hämatitischen Klastenüberzügen gebildet worden. Bereits während dieser Eodiagenese kam es zu ersten Lösungsprozessen, die die Anhydrite, Karbonate, Feldspäte und Lithoklasten erfasste. Eine solche Alteration dieser Mineralphasen fand auch in tieferen Bereichen in einem späteren Stadium, im Bereich der Mesodiagenese statt. Annähernd gleichzeitig erfolgte jedoch auch eine Ausfällung von Karbonat-, Quarz- und Albitzementen und die authigene Bildung von subtangentialen Chloriten und Maschenilliten in dem, durch die Lösungsvorgänge geschaffenen freiem Porenraum. Die Imgränation dieser Tonminerale belegt, dass diese Prozesse mit einer Kohlenwasserstoffzufuhr – wobei diese rezent als Bitumen vorliegen – stattfand. Diese Mineralreaktionen wurden abgeschlossen durch die Präzipitation von Sulfaten (Anhydrit), die diese bitumenüberzogenen Tone überwachsen. Die, mit diesen Vorgängen verbundene Lösung von hämatitführenden Tonkutanen führte dabei zur Bleichung der pristinen roten Sandsteine. Durch die Lösung der porenfüllenden und damit gerüststützenden Zemente konnten diese Gesteine auch mechanisch (leicht) kompaktiert werden. Die enge Koexistenz zwischen authigenen Mineralwachstum, Minerallösung und Bitumen sowie der Bleichung der Gesteine deutet auf Reaktionen im Zuge einer Kohlenwasserstoffmigration hin, die wahrscheinlich in der Trias/dem Jura erfolgte (s.o.).

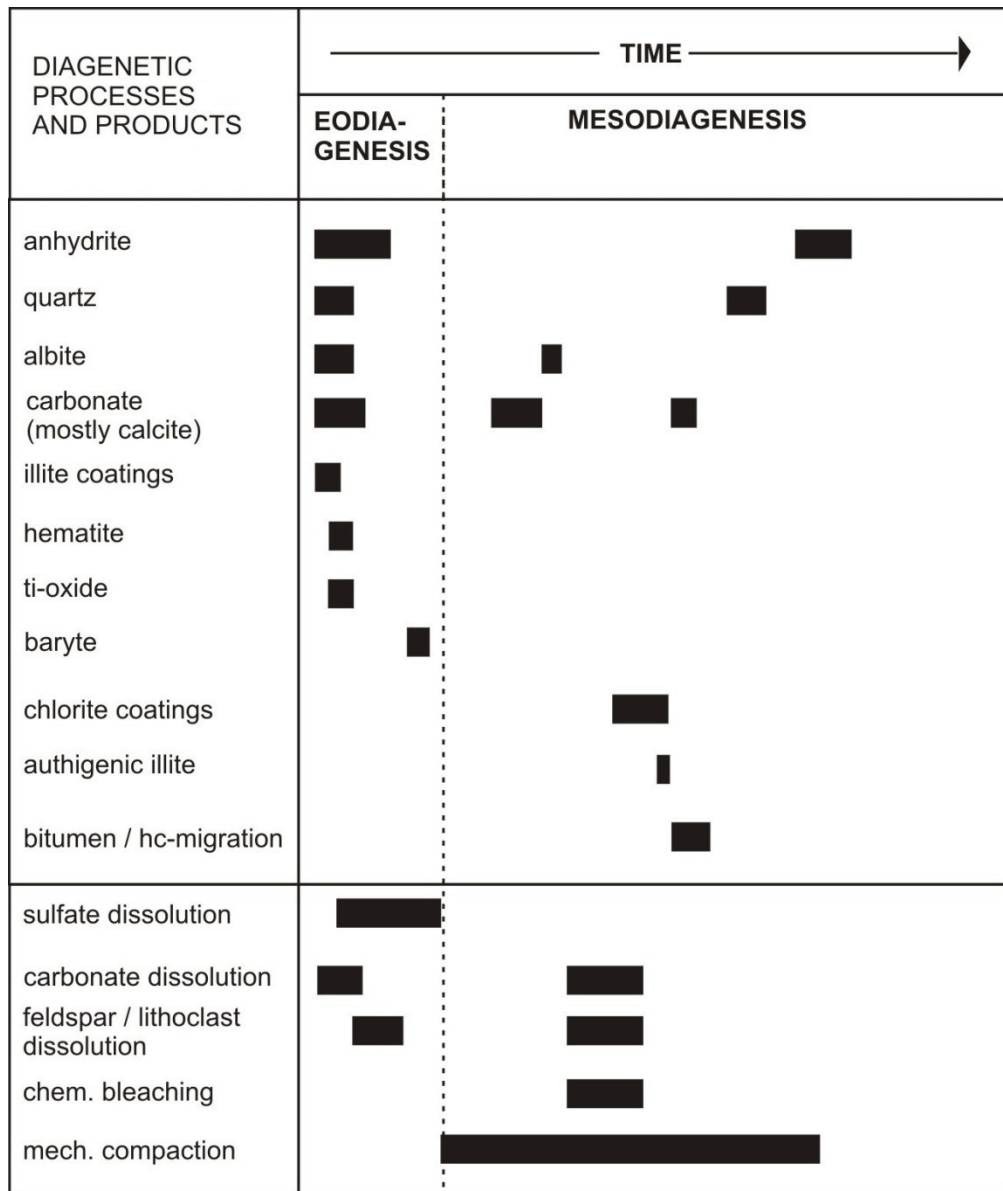


Abb. 22: Paragenetisches Modell zur Abfolge von Mineralreaktionen (aus Kohlhepp, 2012).

Eine mögliche Klassifizierung verschiedener Sandsteintypen und durch das Auftreten (von vor allem für die Reservoir-Nutzung) bedeutsamen, bestimmten Mineralmorphologien und -paragenesen wurde von Gaupp (1994) hervorgehoben. Die dort beschriebenen Charakteristika beeinflussen entscheidend die Porositäts- und Permeabilitätseigenschaften von Sandsteinen und damit die Nutzung bzw. Bedeutung solcher Sedimente für z.B. die Erdgas-/Erdölförderung und/oder Speicherung verschiedenster Stoffe – z.B. hinsichtlich der strategischen Erdgasspeicherung, der CO<sub>2</sub>-Sequestrierung und der Druckluft- und Wasserstoffeinlagerung als transformierte Energiereserven sowie als geothermischer Energieträger.

In den untersuchten Altmark-Sandsteinen treten lediglich zwei/drei, der von Gaupp (1994) postulierten diagenetischen Faziestypen auf, die wiederum den beiden zwei Litho-/Depofazies-Typen (äolisch vs fluviatil/aquatisch - s. Kap. II.1.2) zugeordnet werden können. Dabei werden die pristinen Rotsedimente den Sebka/Playa-Typ (SB-Typ nach Gaupp, 1994) bzw. bei erhöhten Anteilen an Hämatit, dem H-SB zugeordnet, während die alterierten/gebleichten Sandsteine dem (sub-) tangentialen chloritführenden (C-) Typ angehören. Während (H-) SB-Faziestypen, bedingt durch ihren (erhaltenen) hohen Anteil an porenfüllender Karbonat- und Anhydritzementation lediglich nur schlechte Reservoireigenschaften besitzen, weisen die (hoch-) porösen und permeablen Sedimente des chloritführenden C-Typen gute bis sehr gute Reservoirqualitäten auf (Gaupp, 1994). Damit bilden diese gebleichten/alterierten Sandsteine in der Altmark potentiell gut geeignete Speicherhorizonte für eine CO<sub>2</sub>-Verpressung.

### Parametrisierung

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse und Abbildungen vorgestellt, die Teil einer, im Rahmen des CLEAN-Verbundvorhabens an der FSU Jena von B. Kohlhepp (2012) angefertigten Dissertation sind und teilweise bereits vorgestellt wurden (Kohlhepp et al., 2011).

Die Parametrisierung von sedimentologischen und mineralogischen Gesteinseigenschaften sowie deren Porosität und Permeabilität ist eine wichtige Grundlage für geologisch-tektonische Modellierungen, die besonders im Bereich der Kohlenwasserstoff-Exploration bzw. dem physiko-chemischen Verhalten von potentiellen Förder- bzw. Speichergesteinen von großer Bedeutung sind – als ein Beispiel, im Rahmen des, durch die GDF SUEZ E&P DEUTSCHLAND GmbH erstellten und dem CLEAN-Projekt zur Verfügung gestellten Modells sei hier nur das PETREL™ (Schlumberger) Programm genannt. Ziel dieser Arbeiten war es daher jedem Voxel dieses PETREL™-Raummodells charakteristische mineralogische Eigenschaften zuzuordnen. Die Ergebnisse, der sedimentologischen und petrographisch/mineralogischen Untersuchungen wurden dabei genutzt, um mögliche Abhängigkeiten/Korrelationen zwischen diesen Datensätzen zu finden und diese definierten Klassen bestimmten Porositäten und Permeabilitäten zuzuordnen. Hierzu wurden noch weitere vor allem licht- und rasterelektronenmikroskopische Analysen gekoppelt mit dem Bildbearbeitungsprogramm AxioVision durchgeführt, um den Anteil porenexponierter Mineralphasen (Abb. 23) und deren spezifischer Oberflächen (Abb. 24) zu bestimmen. Die Poroperm-Daten wurden dabei dankenswerter Weise durch die TU Clausthal (TV III-1.2) zur Verfügung gestellt.

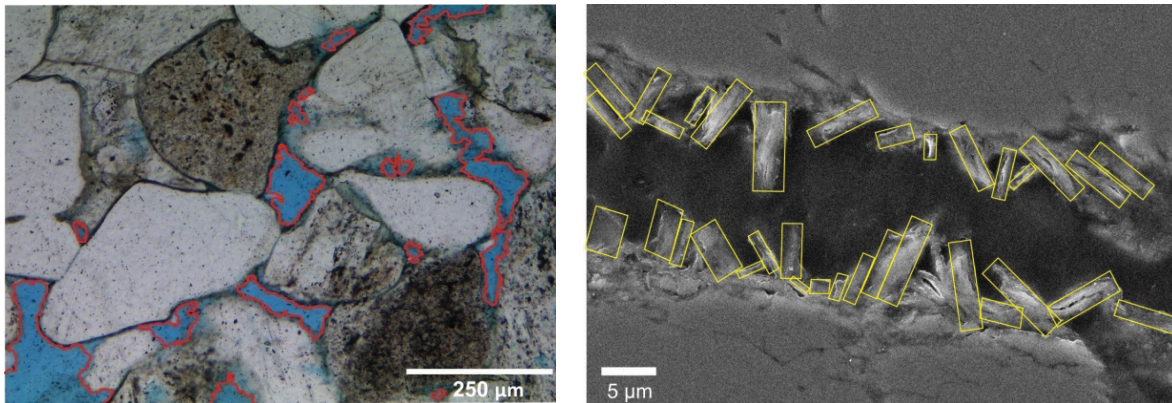


Abb. 23 (links): Farblich hervorgehobene Abgrenzung großer intergranularer Poren gegenüber dem Mineralbestand.

Abb. 24 (rechts): Markierung von chloritischen und illitischen authigenen Kristallaggregaten auf kutinierten Klastenoberflächen.

Durch diese Arbeiten war zudem eine Abschätzung der Relevanz von, durch "point counting" (semi-) quantitativ bestimmten Mineralphasen für Fluid-Gesteinsreaktionen möglich. Während beim "point counting" der Gesamtgehalt bestimmter Mineralphasen, weitestgehend ohne Berücksichtigung von deren Ausbildung erfasst wurde, erlaubte die Bildanalyse eine Bestimmung des Anteils dieser Phasen, die durch ihre Porenexponiertheit weitestgehend die Reaktivität der Sandsteine mit solchen Fluiden bestimmen. Porenexponiert treten in gebleichten Sandsteinen dabei überwiegend Chlorit, Albit, Anhydrit und Quarz, in roten Sandsteinen Anhydrit und Hämatit auf. Dabei sind besonders Chlorite und Albit-Zemente zu einem hohen Grad zum offenen Porenraum hin ausgebildet (Abb. 25) und damit bevorzugte Reaktionspartner in potentiellen Wechselwirkungen mit den Formationswässern.

Die Chloritbildung ist dabei eng mit der Lösung der (früh-) diagenetischen, porenfüllenden Anhydrit- und Karbonatzementphasen verbunden und tritt vor allem in den gebleichten Sandsteinen auf (Abb. 26). Diese äolischen Sedimente sowie die fluviatilen Rinnenfüllungen weisen dabei die höchsten Anteile an gelösten Zementphasen auf (Abb. 27) und zeigen dadurch die höchsten Porositäten. Diese Zemente kontrollieren teilweise auch die Permeabilität, zusätzlich wird hier jedoch auch ein Einfluss der Tonmineraltypen deutlich, wobei illitisch-chloritische Tonkutane die Permeabilität nur wenig, Maschenillite hingegen stark reduzieren können – die authigenen Chloritbildungen vermindern die Permeabilität nur moderat.



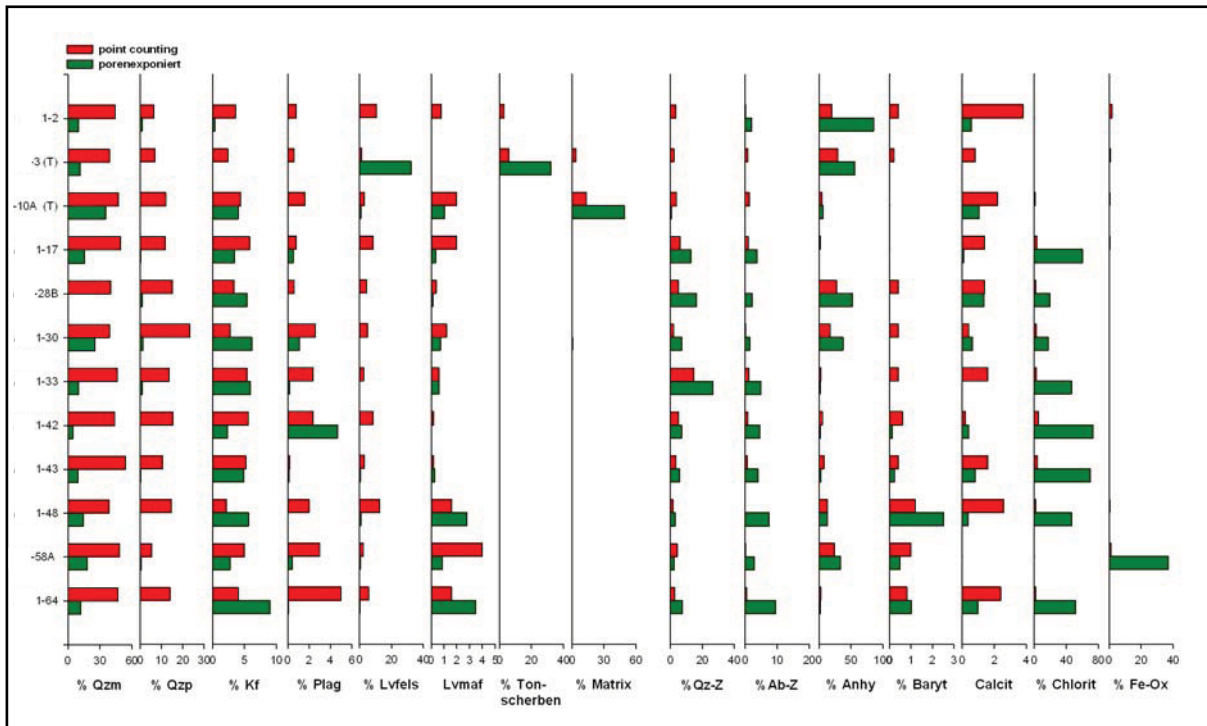


Abb. 25: Porenexponierter, effektiver Mineralanteil (grün) im Vergleich zum volumetrischen Gesamtgehalt (rot) definierter Mineralphasen in gebleichten und roten Sandsteinen – auffallend ist besonders der hohe Anteil an porenexponierten Chlorit und Albitzementen.

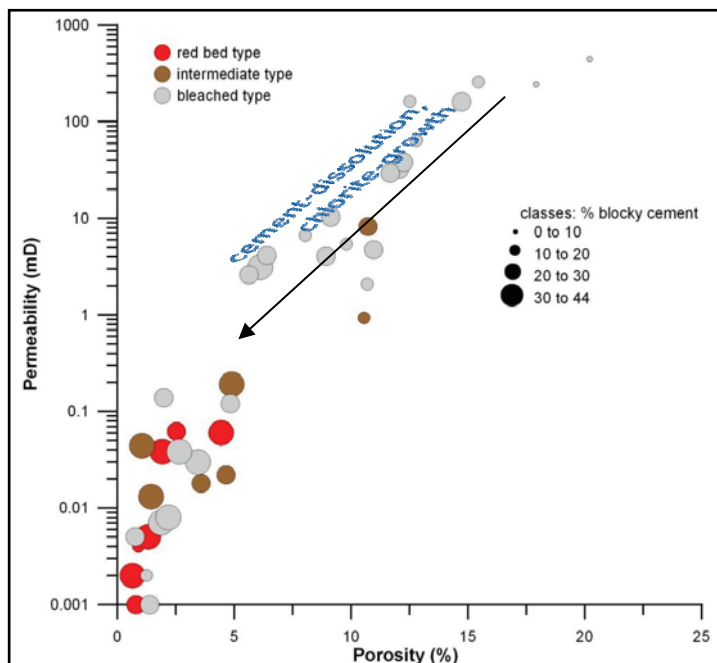


Abb. 26: Beziehung zwischen pristinen Rotsedimenten und gebleichten/alterierten Sandsteinen und der Häufigkeit von blockigen Zementen. Gebleichte Gesteine enthalten durchschnittlich geringere Anteile blockiger Zemente und sind (wieder) poröser und permeabler als die roten Sandsteine.

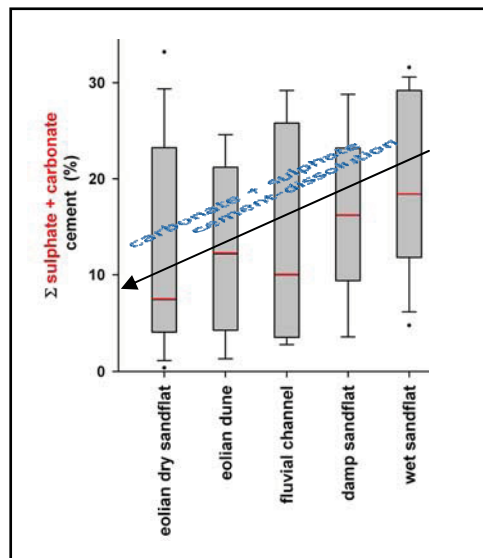


Abb. 27: Bei großer Überlappung wird eine durchschnittlich geringere Zementation mit Sulfat- und Karbonatphasen in trocken-äolischen Fazien deutlich.

Ein Einfluss der sedimentären Strukturen (Schichtung, Lamination, etc.) auf die Porosität und Permeabilität wird in Abbildung 28 deutlich, wobei massig bis laminiert ausgebildete Gesteine die höchsten Poroperm-Werte aufweisen. Dabei ist jedoch zuberücksichtigen, dass diese Gesteine vor allem dem äolischen Ablagerungsraum angehören und sich somit nur durch geringe Tongehalte auszeichnen, die die Permeabilität (und auch Porosität) herabsetzen könnten. Im Gegensatz dazu enthalten die roten Sandsteine hohe Anteile dieser Minerale, die teilweise die flasrig-welligen bis diffusen Strukturen bestimmen, so dass hier nur geringe Permeabilitäten auftreten.

Die Untersuchungen zeigten, dass die *Porosität* vor allem durch den Anteil von frühdiagenetischen blockigen Zementphasen, wie Karbonat, Anhydrit und Quarz kontrolliert wird, während spätdiagenetische Zemente nur von untergeordneter Bedeutung sind. Die Lösung dieser Zemente erhöht die Porosität, wobei die Anzahl an Großporen und die Variabilität der Porengrößen (kontrolliert durch die Sortierung der Gesteine) eine Erhöhung der Porosität bedingt. Eine Reduzierung der Porosität infolge von Kompaktionsvorgängen (vergl. Abb. 21) tritt nur vereinzelt in einigen Proben auf. Sedimentstrukturen, Tongehalt und Tonmineraltyp (z.B. illitische Kutane, Maschenillit, Chloritmorphotypen) haben einen nur eher geringen Einfluss auf die Porosität.

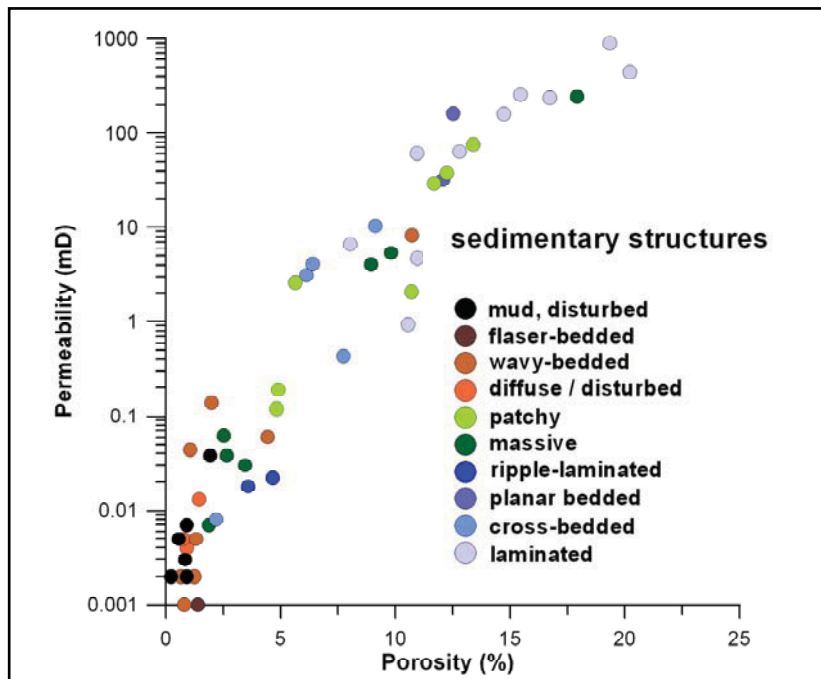


Abb. 28: Sedimentstrukturen und ihre Wirkung auf die Poro-Perm-Eigenschaften der untersuchten Sandsteine. Weitere Faziesfaktoren, die diese Eigenschaften beeinflussen sind Korngröße und -sortierung.

Die *Permeabilität* wird durch den Anteil und die (poikiloblastische) Verteilung der blockigen (Anhydrit- und Karbonat-) Zemente und den Gehalt an Tonmineralen (Illit, Chlorit) kontrolliert. Dabei ist die Bedeutung der Zemente in den gering porösen Gesteinen erhöht, während in moderat bis sehr porösen Sandsteinen der Einfluss des Anteiles von detritischen als auch authigenen Tonmineralen steigt.

Quarz- und Albitzemente treten vermehrt in den gering bis moderat porösen Sedimenten in Form von porenhalbsverengenden Bildungen und damit permeabilitätsreduzierend auf – in den hoch porösen, gebleichten Sandsteinen fehlen sie dagegen. In hoch bis sehr hoch permeablen Sedimenten spielt dabei die Porengeometrie eine wichtige Rolle. Hierbei führen große, oval bis längliche, wenig gerundete Poren mit geringem Schwerpunktabstand zu den höchsten Permeabilitäten. Dagegen wirken hohe Porendichten und Mikroporositäten (oft in Form von intragranularer Porosität) eher reduzierend auf die Permeabilitäten.

Diese Beobachtungen führten zu einer Zusammenfassung der mineralogischen Merkmale (in Abhängigkeit von Porosität und Permeabilität) in 3 Hauptklassen, mit jeweils 2 Untergruppen (Abb. 29, 30 und Tab. 2). Dabei ist in den Hauptklassen 1 und 2 der Anteil an Quarz- und Albitzementen sowie an authigen gebildeten Chloriten charakteristisch, während in der Klasse 3 Quarz- und Anhydritzemente sowie der Gehalt an Hämatit die Porositäten und Permeabilitäten der Sandsteine kontrollieren.

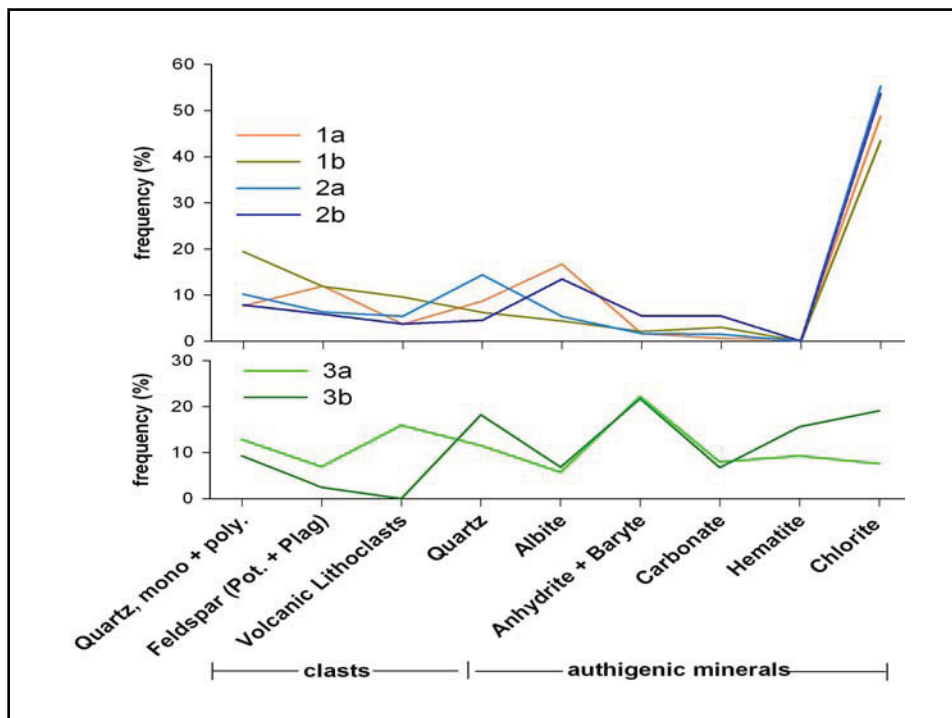


Abb. 29: Für die Parametrisierung, anhand mineralogischer Befunde definierte Klassen. (A) In den Klassen 1 und 2 hat der Anteil an Quarz- und Albitzementen sowie an authigen gebildeten Chloriten großen Einfluß auf die Poroperm-Eigenschaften, während in Klasse 3 die Gehalte an Hämatit, Anhydrit und Quarz kontrollierend wirken.

Tab. 2: Porositäts- und Permeabilitätsbereiche der eingeführten sechs Parametrisierungsklassen.

Parametrisierungsklasse	Porosität (%)	Permeabilität (mD)
1 a	10.0 – 23.75	100 - 1000
1 b	10.0 – 20	11 - 100
2 a	7.5 – 17.5	0.5 - 11
2 b	2 – 7.5	0.5 - 11
3 a	0 – 12	0.006 – 0.75
3 b	0 – 3.5	0 – 0.006

Die mineralogische Parametrisierung der Voxel des 3D-PETREL™-Modelles kann über diese Porositäts-Permeabilitäts-Werte im Diagramm30 vorgenommen werden. Für Modellierungen des Fluidflusses (Thermo-Hydraulische-Mechanische-Chemische Simulation - THMC) im Themenbereich TV III-2 am UFZ Leipzig (Prof. O. Kolditz) und dem GFZ Potsdam (Dr. habil. M. Kühn, Dr. M. de Lucia) stehen damit Daten von effektiven (kurzfristig) reaktionsfähigen Mineraldaten samt der Bestimmung der relativen spezifischen Oberflächen (BET-Daten in Pudlo et al., in prep. A) zur Verfügung.

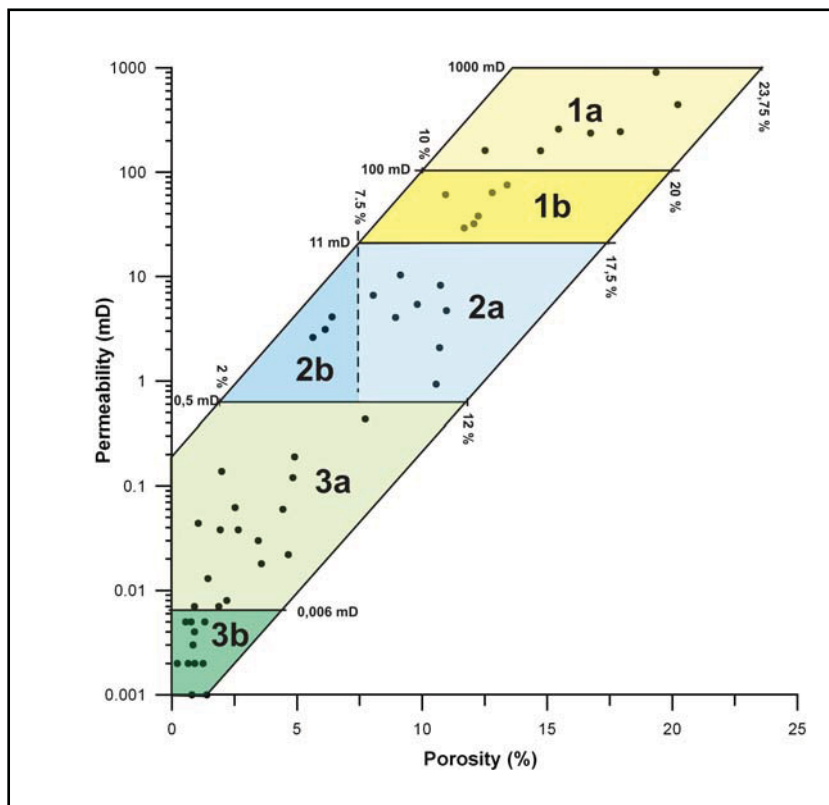


Abb. 30: Die mineralogischen Charakteristika wurden 6 Porositäts- und Permeabilitätsklassen zugeordnet, wobei die porositätskontrollierenden Faktoren der Anteil an blockigen Zementphasen und untergeordnet die mechanische Kompaktion, der Tonanteil und die Porengröße sind. Die Permeabilität dagegen wird vom Anteil und der (poikiloblastischen) Verteilung der Zemente, dem Gehalt und der Morphologie von Tonmineralen sowie der Porenraumvernetzung bestimmt.

### Die petrographischen Dünnschliffanalysen zeigen

Im Altensalzwedel Block treten fein- bis mittelkörnige, meist mässig bis gut sortierte Subarkosen, lithische Subarkosen und Sublitharenite auf.

Als Liefergebiet für die Klasten sind die Eichsfeld-Altmark-Schwelle und die Rotliegend Vulkanite im Bereich des Altensalzwedel Blocks wahrscheinlich.

Der detritische Mineralbestand in den untersuchten Proben ist relativ monoton und wird durch Mono- und Polyquarze, untergeordnet auch von Feldspat (meist Kalifeldspat) und von, vor allem vulkanischen Lithoklasten dominiert, wobei der intergranulare Raum durch

hämatitisch-chloritisch-illitische Matrix und Kutane sowie Anhydrit- und Calcizemente gefüllt ist. Der Schwermineral ist mit  $\sim < 1\%$  sehr gering und besteht meist Hämatit, Magnetit, Ti-Magnetit, Apatit, Zirkon und Turmalin.

Diese (frühen) Zementphasen und das Auftreten dieses hämatitisch-illitisch-chloritischen Matrixtypes weisen auf eine Bildung/Ablagerung auf einer Playa-Ebene unter (semi-) ariden Klimabedingungen hin.

Damit wird die Interpretation aus der Bohrkernbeschreibung (Kap. II.1.2 weiter gestärkt.

In den äolischen, gebleichten Sandsteinen sind die Zement- und Matrix-/Kutangehalte reduziert, so dass diese eine erhöhte Porosität, gegenüber den fluviatilen/aquatischen roten Gesteinen aufweisen.

Das Auftreten von zementüberzogenen Kutanen, während diese am porenexponierten Teil des gleichen Klastens in gebleichten Sandsteinen fehlen, zeigt, dass diese gebleichten Gesteine ein Alterationsprodukt der pristinen roten Sandsteine sind.

Das Auftreten bevorzugter Bleichung und Zementlösung in stratiformen Strukturen und entlang von Klüften weist auf einen bevorzugten Fluidfluss entlang höher permeabler/poröser Strukturen (u.a. kontrolliert von Korngröße und -sortierung) hin.

Im, durch Zementlösung geschaffenen freien Porenraum treten in den gebleichten Sandsteinen bevorzugt authigene Tonmineralbildungen (subtangente Chlorite, Faser- und Maschenillite) auf.

Diese porenexponierten Tonminerale und (an-) gelöste Feldspäte in den gebleichten Sandsteinen sind häufig von Bitumen überzogen.

Diese bitumenüberzogenen porenexponierten Tonminerale werden von Anhydrit überwachsen. Diese 2. Anhydritgeneration ist somit die späteste Mineralbildung in den untersuchten Proben.

Das bevorzugte Auftreten von Bitumen in den gebleichten Sandsteinen, die sich auch durch eine erhöhte Porosität, einen erhöhten Gehalt an gelösten Feldspäten, Lithoklasten und Zementen sowie authigenen Tonmineralneubildungen auszeichnen, weist auf einen Zusammenhang dieser Phänomene mit der Kohlenwasserstoffmigration hin.

Eine, annähernd gleichzeitig erfolgte, Abfolge von Reaktionen ist wahrscheinlich:

Lösung von Zementmineralen/Feldspat/Lithoklasten → Präzipitation von Chlorit und Illit → Kohlenwasserstoff-/Bitumenmigration → 2. Anhydritbildung.

Die Lösung der porenfüllenden und damit gerüststützenden

Zementphasen führte nur zu einer geringen mechanischen Kompaktion der Gesteine, so dass deren hohe Porosität erhalten blieb.

In den gebleichten Sandsteinen sind Chlorit, Albit, Quarz und Anhydrit die dominierenden porenexponierten Phasen, während in den roten Gesteinen besonders Anhydrit und Hämatit zum Porenraum hin auftreten.

Lithofazielle Faktoren wie Sedimentstrukturen, Korngröße und Kornsortierung sowie der Anteil an Zementmineralen und der Porentypus (Größe, Form, Geometrie, Konnektivität, etc.) bestimmen die Porositäts- und Permeabilitätseigenschaften der untersuchten Altmark-Sedimente.

Eine Parametrisierung mineralogischer Kennwerte und lithofazieller Merkmale in der Altmark ist möglich und führte zur Gruppierung der Gesteine in 6 Klassen mit Bezug zur Porosität und Permeabilität.

Diese Parameter waren eingebunden in ein PETREL™-Modell und lieferten wichtige Datensätze für die THMC-Simulation.

Die roten Sandsteine gehören dem (diagenetischen) Faziestyp SB bzw. bei hoher Hämatitführung dem (H) SB (SB = Sebka- bzw. Playatyp), die gebleichten Gesteine dagegen den C- (=Chlorit) Typ (nach Gaupp, 1996) an. Während SB-Typen nur schlechte Reservoireigenschaften besitzen, sind die C-Typen, bedingt durch ihre hohe Porosität und Permeabilität, gute bis sehr gute Speichergesteine.

In der Altmark sind daher die äolischen, gebleichten Sandsteine für eine potentielle CO<sub>2</sub>-Sequestrierung besonders geeignet.

### **II.1.4 Submikroskopische Untersuchungen und Porenraumcharakterisierung**

In diesem Kapitel werden Ergebnisse aus

- ElectronMicroProbe Analysis (EMPA - "Mikrosonde");
- Feld-Emission RasterElektronenMikroskop (FE-REM);
- KathodenLumineszenz-Analyse (KL);
- Kraftmikroskop (Atomic Force Microscopy – AFM);
- Focussed Ion Beam – RasterElektronenMikroskopie (FIB-REM);
- Konfokalen (confocal) Scanning Laser Mikroskopie (CSLM);
- $\mu$ -ComputerTomographie ( $\mu$ -CT)
- BET- (Brunauer-Emmett-Teller) Methode

mit Bezug zur Mineralchemie, der Porenwandungsmorphologie und der spezifischen (reaktiven) Mineraloberflächen vorgestellt.

FIB-REM-, CSLM- und  $\mu$ -CT-Untersuchungen konnten erst in der Endphase der Projektlaufzeit durchgeführt werden und wurden noch zusätzlich zum beantragten Arbeitsprogramm in die Studien mit aufgenommen – daher sind die vorgestellten Ergebnisse teilweise noch bruchstückhaft und nur vorläufig. Eine Publikation, in der die (finalen) Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt werden sollen, ist jedoch bereits in Vorbereitung Pudlo et al. (in prep. – B).

#### *ElectronMicroProbe Analysis (EMPA - "Mikrosonde") und Feld-Emission Raster-ElektronenMikroskop (FE-REM)*

Mineralchemische und –morphologische Untersuchungen sowie zum Mikrogefüge und Porenraum-Mineraloberflächengrenzflächen wurden an der Zentraleinrichtung ElektronenMikroskopie (ZELMI) der TU Berlin mit der ElectronMicroProbe Analysis (EMPA - "Mikrosonde") und einem Feld-Emission RasterElektronenMikroskop (FE-REM) durchgeführt. Hauptschwerpunkt dieser Arbeiten waren dabei die Analyse von Ton- und Karbonatmineralen an Dünnschliffen und Gesteinsbruchstücken, wobei deutliche Unterschiede dieser Phasen in den pristinen roten und den gebleichten/alterierten Sandsteinen festgestellt werden konnten.

Die Karbonatmineralzusammensetzung ist dominert durch die  $\text{CaCO}_3$ -Komponente (z.B. Abb. 31, 32), so dass vor allem Calcite auftreten. Diese Calcite zeigen, selbst im Dünnschliff-Maßstab unterschiedliche Stadien der Lösung, die sich von glatten, homogenen (nicht alterierten) zu sehr unruhigen, rauhen (starke Lösung) Oberflächen dokumentieren (Abb. 33 A, B), wobei die Karbonate in den gebleichten Sandsteinen häufiger und stärker ausgeprägte korrodierte Oberflächen aufweisen. Teilweise besitzen



annähernd glatte Oberflächen von Karbonaten dreieckige Vertiefungen, die entlang von bevorzugten Richtungen (Spaltbarkeiten ?) vermehrt auftreten und in rauen Oberflächen nur noch andeutungsweise identifizierbar sind (Abb. 34 A - C). Ein ähnliches Phänomen ist auch für die zweite dominante Zementphase, dem Anhydrit festzustellen. Solche dreieckigen Merkmale sind in experimentellen Lösungsversuchen vielfach beobachtet worden und auf, besonders an Schnittpunkten von Spaltbarkeiten einsetzende Lösungsvorgänge zurückgeführt worden ("etch pits", z.B. MacInnis and Brantley, 1992; Allan et al., 2011).

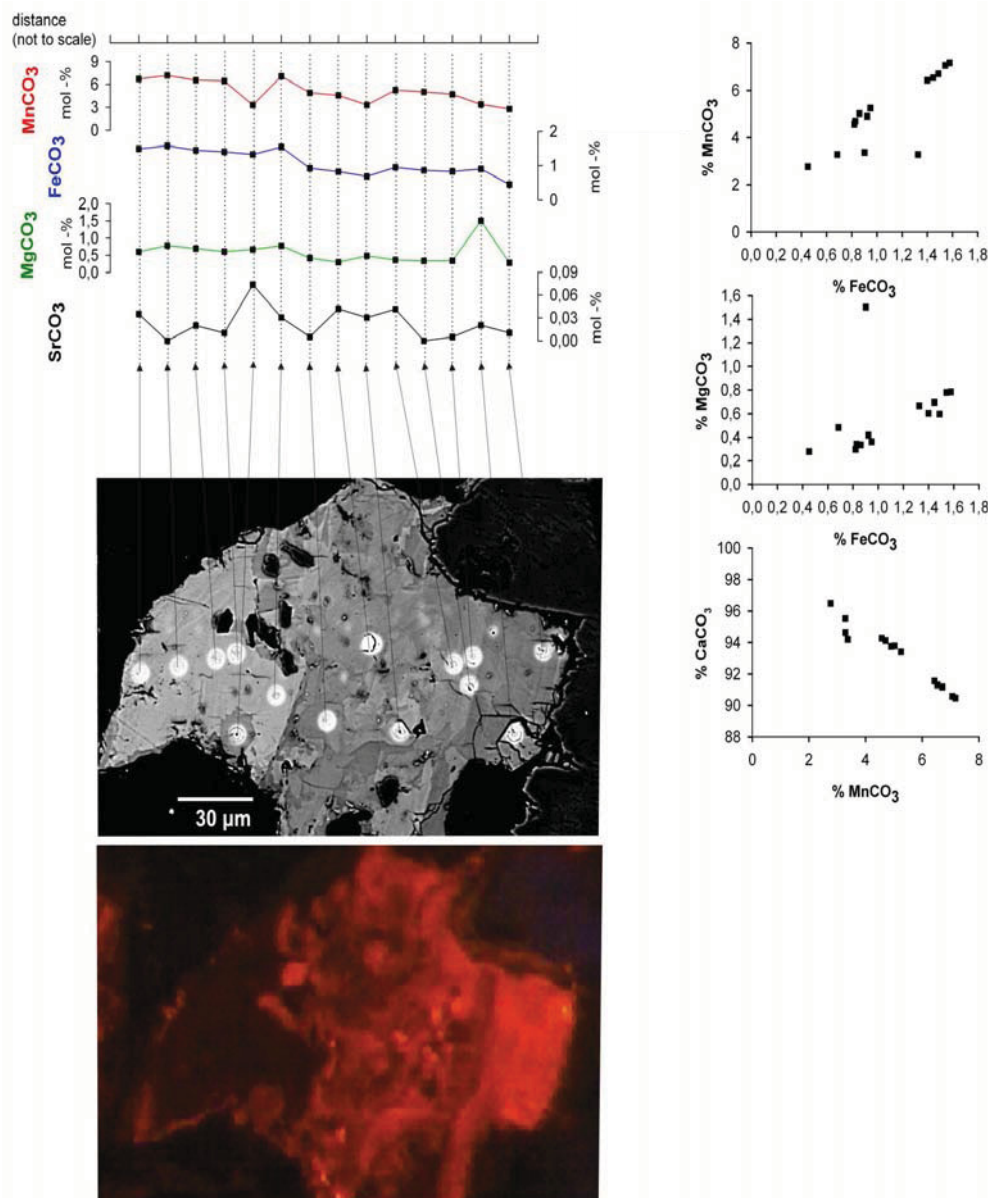


Abb. 31: Mineralchemische Punktanalysen einer heterogenen, rauen Karbonatoberfläche in einem gebleichten Sandstein. Die Heterogenität ist optisch auch mittels Kathodenlumineszenz anhand der unterschiedlichen Rottöne (links, unten) und elektronenmikroskopischen Abbildungen anhand der Grautöne nachvollziehbar. Rechts sind die gemessenen Werte der

Karbonatkomponenten dargestellt (verändert, aus Kohlhepp, 2012). Die Mn-, Fe- und Mg-Karbonate zeigen ein gemeinsames Verhalten (Anstieg) bei sinkendem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt und weisen damit auf ein gemeinsames Wachstum in gelösten (?)  $\text{CaCO}_3$ -Strukturen hin.

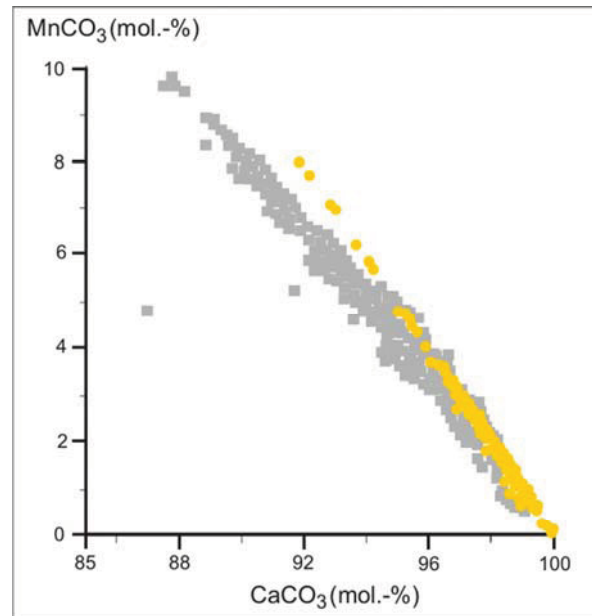


Abb. 32: Darstellung des Calcit- ( $\text{CaCO}_3$ ) und Rhodochrosit- ( $\text{MnCO}_3$ ) Gehaltes in Karbonaten aus roten (gelbe Symbole) und gebleichten (graue Symbole) Sandsteinen (verändert, aus Kohlhepp, 2012). Der Mn-Gehalt in Karbonaten aus gebleichten Sandsteinen ist erhöht.

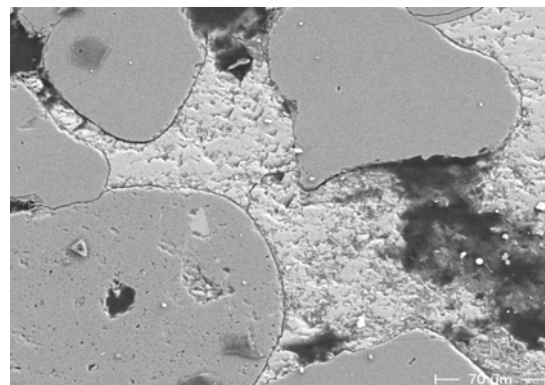
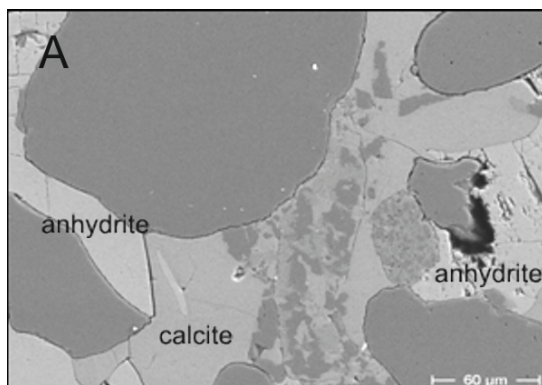


Abb. 33: Links - Karbonat- (und Anhydrit-) Oberflächen in roten Sandsteinen besitzen meist keine oder nur geringe Lösungsmerkmale. Rechts - Im Gegensatz dazu sind die Oberflächen dieser Zementphasen in den gebleichten Sandsteinen meist deutlich alteriert.

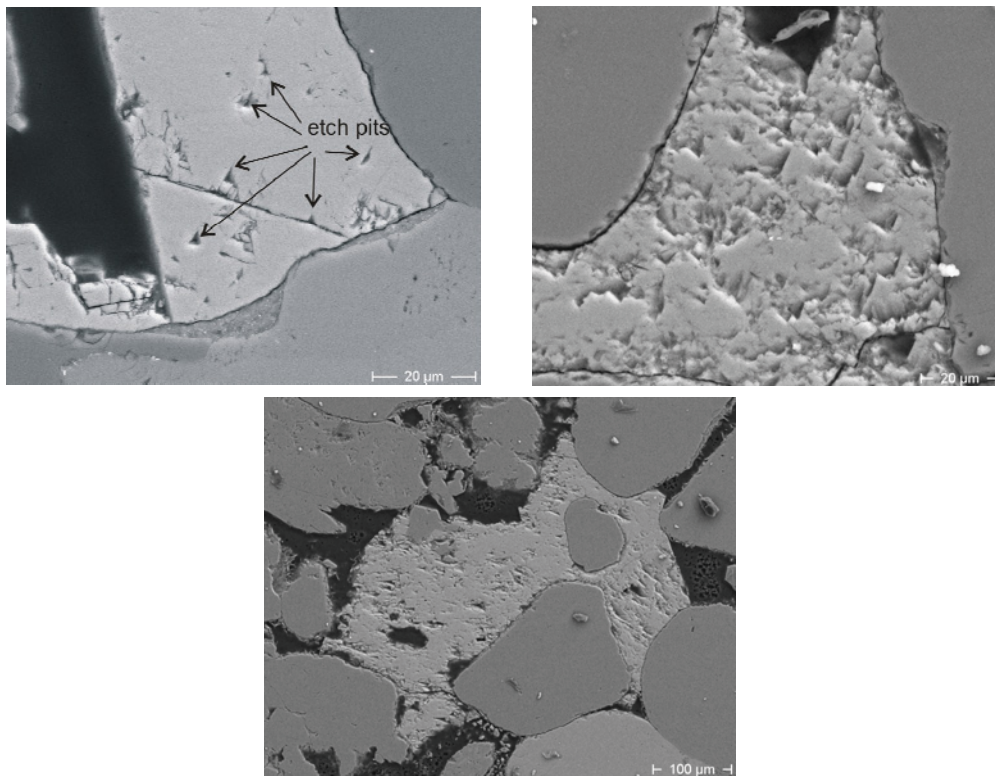


Abb. 34: Auftreten von dreieckigen Lösungsstrukturen "etch pits" in verschiedenen Motiven und Proben gebleichter Sandsteine. Häufig ist eine bevorzugte Anordnung (entlang bzw. an Schnittpunkten von Spaltbarkeiten ?) solcher "etch pits" zu beobachten. Bei zunehmender Alteration der Karbonate wird diese dreieckige Form der Lösungsstrukturen zunehmend diffus – vergl. Abbildung oben rechts und unten.

In den rauhen Calcitoberflächen der gebleichten Sandsteinen wurden häufig Einschlüsse einer zweite Calcitgeneration gefunden, die sich durch (leicht) erhöhte Mn- und Fe-Gehalte gegenüber dem umgebenden Calcit unterscheidet und dabei auch die dreieckigen "etch pits" füllt (Abb. 35 A, B) und somit eine spätere, zweite Calcitgeneration belegt.

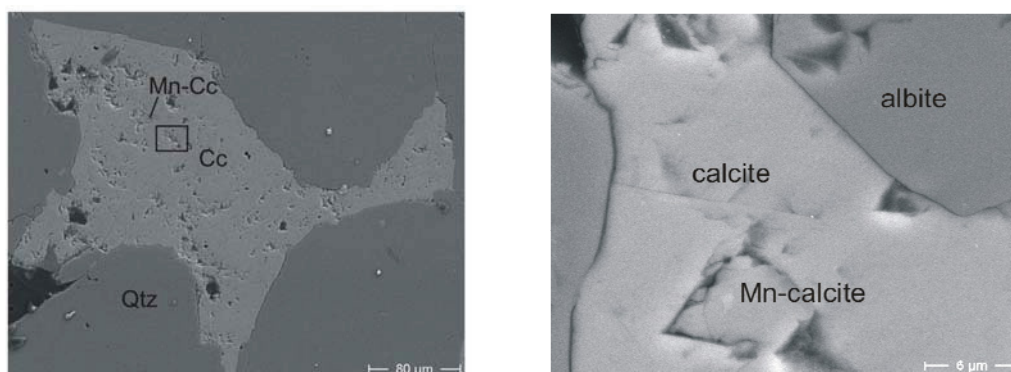
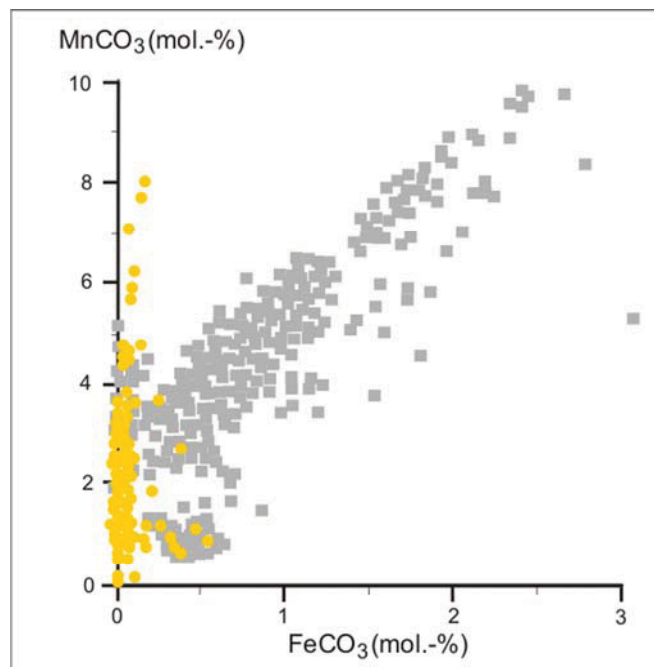


Abb. 35: Mn-reiche Calcite treten im umgebenden Wirtsmineral (~ Mn-freier Calcit) als unregelmässig geformte Kristalle (links) oder auch "etch pits" (rechts) füllend auf. Gerade dieses zweite Phänomen deutet auf eine Bildung nach einer Calcitlösung hin und schliesst eine Deutung

*als Relikt einer früheren Mn-führenden Calcitgeneration aus.*

Solche Mn-reichen Calcite wurden auch von Pérez-Garrido et al. (2009) in Laborexperimenten gefunden und Arvidson et al., (2003) fand, dass ein Mn-Einbau in Calcit deren Stabilität erhöht. Die Mn-führenden Calcite in der Altmark stellen also somit eine relativ stabilere Phase (in Fluid-Gesteinsreaktionen) als die (nahezu reinen) Calcite dar. Die, nicht nur physikalische, sondern auch kompositionelle Heterogenität dieser rauhen, heterogenen Oberflächen ist in Abbildung 31 verdeutlicht und konnte auch in den Kathodolumineszenz-Untersuchungen festgestellt werden (s.u.), wobei dieser zweite Calcittyp bevorzugt in den alterierten, gebleichten Sandsteinen auftritt (Abb. 32 und 36).



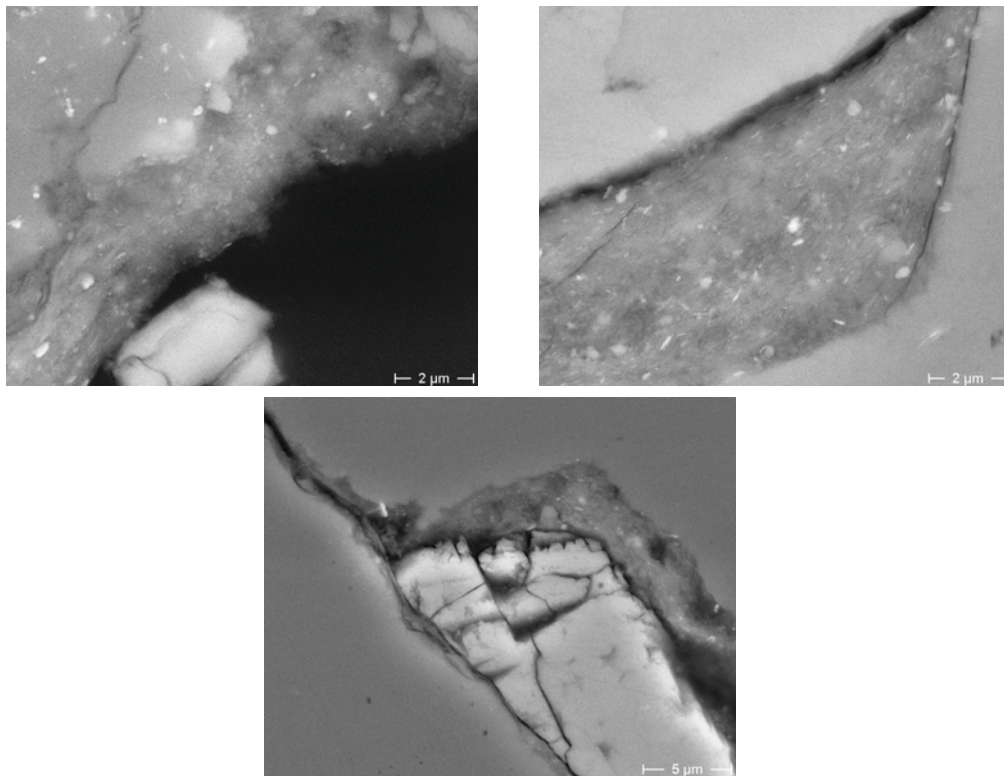
*Abb. 36: In den gebleichten Sandsteinen (graue Symbole) ist die Siderit- ( $\text{FeCO}_3$ -) Komponente deutlich mit  $\text{MnCO}_3$  (= Rhodochrosit) korreliert; dies steht im Gegensatz zu Karbonatzusammensetzungen in den roten Gesteinen (gelbe Symbole), wo eine solche Korrelation fehlt. Diese Korrelation in den gebleichten Sedimenten weist auf ein kogenetisches Wachstum dieser Karbonate hin (verändert, aus Kohlhepp, 2012).*

Sehr selten (von etwa 400 Karbonatanalysen, lediglich durch zwei Messungen belegt) wurden auch Karbonate mit erhöhten Fe- und Mg-Gehalt ( $\sim 3 - 5$  mol-%  $\text{FeCO}_3$  bzw.  $10 - 20$  mol-%  $\text{MgCO}_3$ ) als Einschlüsse in den Calcitzementen der gebleichten Sandsteinen gefunden (in Abb. 32 und 36 nicht dargestellt), die der Mischungsreihe Ankerit ( $\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$ ) – Dolomit ( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ ) angehören. Obwohl, durch dieses seltene Vorkommen, eine Relevanz dieser dritten Karbonatphase fragwürdig erscheinen mag, konnten durch die Untersuchungen mit der Kathodenlumineszenzmikroskopie und der

$\mu$ -Computertomographie (s.u.) Fe-reiche Karbonate nachgewiesen werden. Somit ist das (sehr seltene) Auftreten dieser Fe-reichen Karbonate mit drei unterschiedlichen Analyseverfahren belegbar. Die Bedeutung solcher Fe-führenden Karbonate in ( $\text{CO}_2$ -führenden) Fluid-Gesteinsreaktionen wird weiter unten im Rahmen der Chlorit-Ergebnisse diskutiert. Das Auftreten dieser drei Calcittypen und deren manchmal beobachteten Zonierungen im Kathodenlumineszenzmikroskop (s.u.) belegen dabei, dass in beiden spätdiagenetischen Calcitgenerationen Wechsel in der Fluidzusammensetzung dokumentiert sind.

Sehr selten treten im Porenraum auch sub- bis euhedrale Selten Erdelementreiche Karbonate ( $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 \gg 10$  Gew.-%) auf. Solche "Synchisite" werden auch von Hartmann (1997) aus anderen Rotliegend-Vorkommen im Norddeutschen Becken beschrieben und als Produkt aus SEE-angereicherten Karbonfluiden interpretiert, die während ihres Aufstieges solche Elemente aus den durchströmten Rotliegend-Vulkaniten lösten.

Auch die Untersuchung der tonmineralogischen Komponenten in den Altmark-Sedimenten zeigte morphologische und kompositionelle Unterschiede dieser Phasen in den roten und gebleichten Sandsteinen. Gemeinsam ist jedoch beiden Gesteinstypen das Auftreten von Klastenüberzügen ("Kutanen") aus engen illitisch-chloritischen Mineralverwachsungen, die in den roten Sandsteinen häufig auch noch nur  $\mu\text{m}$ - bis nm-große (detritische) Minerale, wie Quarz, Albit, Apatit, Fe- und  $\text{TiO}_x$ -Minerale enthalten (Abb. 37 A - C) und damit den Mineralbestand der fröhdiagenetisch infiltrierten Tonsuspensionen reflektieren. In den Kutanen der gebleichten Sandsteine sind solche Einschlüsse eher selten und die illitisch-chloritischen Komponenten können (teilweise) unterschieden werden, wobei die Chlorite subtangential in den Porenraum hineinragen oder gleiche fächerartige Aggregate bilden (Abb. 38 A - G).



*Abb. 37: Neben der diffusen Verteilung von Grautönen in den Kutanen, die auf enge Verwachsungen zwischen illitischen und chloritischen Tonmineralen zurückzuführen sind, treten in einigen Kutanen auch scharfbegrenzte, lediglich  $\mu\text{m}$ - bis  $\text{nm}$ -große Objekte auf. Mineralchemische Analysen belegen, dass es sich dabei um Quarz und Albit (graue Farben) sowie Apatit,  $\text{FeO}_x$ - und  $\text{TiO}_x$ -Verbindungen (helle Objekte) handelt.*

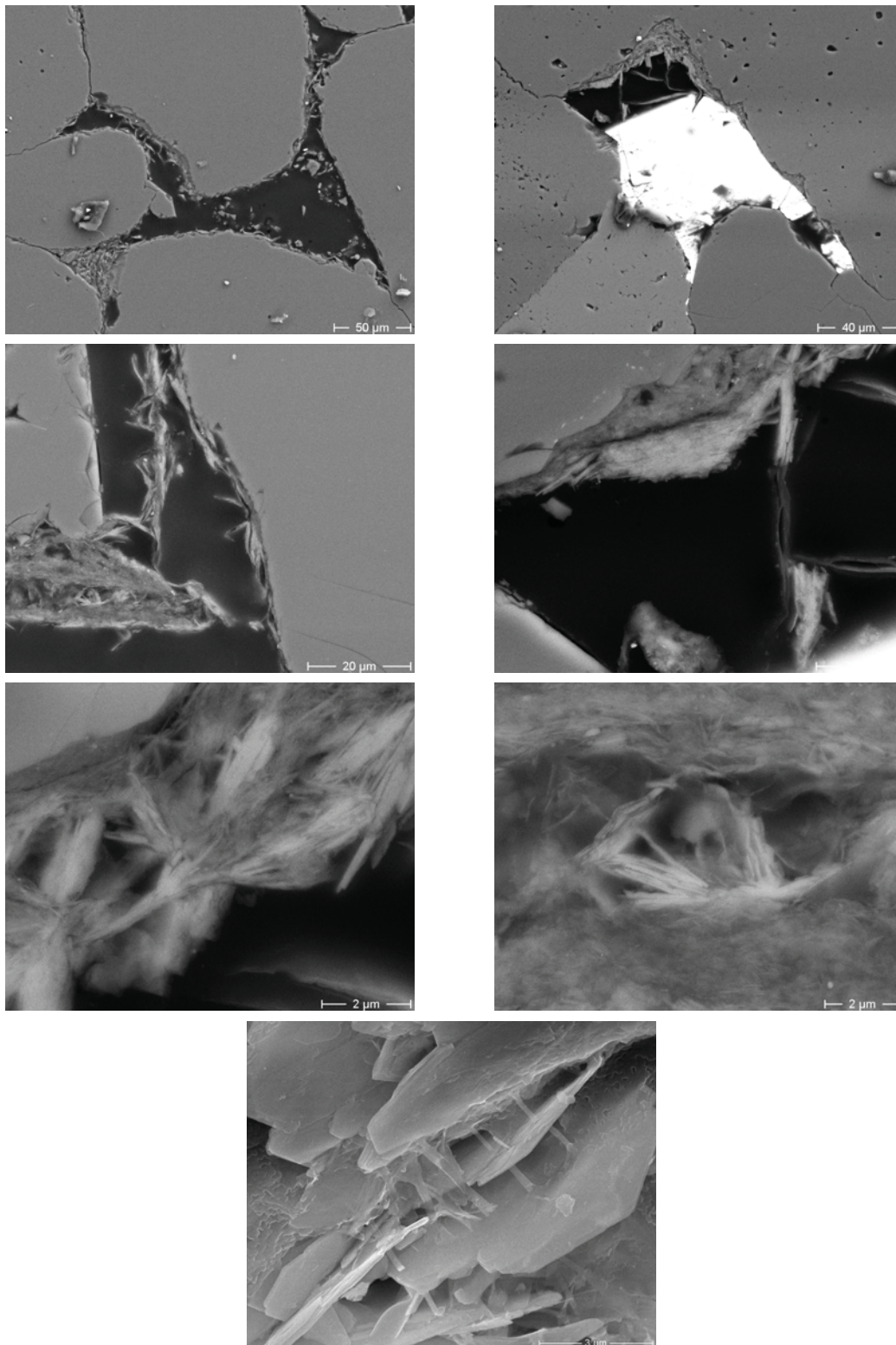


Abb. 38: Aus porexponierte Kutanen in den gebleichten Sandsteinen wachsen Illite und vor allem Chlorite in den freien Porenraum (schwarz) hinein (oben links) bzw. werden von spätdiagenetischen Baryt (hell) überwachsen (dunkelgraue keilförmige Überwachsung durch helle Barytphase in Abbildung oben rechts). In den mittleren Abbildungen ist die morphologische Heterogenität (links) bzw. die Zonierung von Kutanen, mit dunkelgrauen (mit illitisch-

*chloritischer Zusammensetzung) Farben am Klastenkontakt und hellen (chloritischen) Mineralphasen zum Porenraum hin, festzustellen (rechts). Graue, faserförmige Mineralphasen stellen Maschenillite dar, die den Porenraum (schwarz) überbrücken und die Chlorite (helle scheid- bis garbenförmige Aggregate) über- und durchwachsen. In den unteren Abbildungen sind subtangentiale und garbenartige Chlorite (hellgrau) in den filzartigen, illitisch-chloritischen Verwachsungen der Kutane (mit diffusen Farbübergängen) zu erkennen. Chlorite (und auch Faser-/Maschenillite) entwickelten sich also durch Umkristallisationsprozesse aus den Kutanen. Die letzte Abbildung zeigt, die enge Verwachsung zwischen authigen gebildeten faserartigen Illiten und hier plattenförmig ausgebildeten (in den vorherigen Abbildungen garbenartig ausgebildeten) Chloriten in einem Gesteinsbruchstück. Diese Darstellung verdeutlicht die vermutlich annähernd gleichzeitige authigene Bildung dieser beiden Tonmineralphasen.*

Die mineralchemische Entwicklung bzw. Zusammensetzung dieser Kutane wird auch in Abbildung 39 deutlich, wo die Analysen solcher Überzüge entlang einer Linie zwischen Chlorit und Illit liegen. Chlorite in den beiden Gesteinstypen zeigen dabei deutliche Unterschiede in  $\text{Fe}^{\text{tot}}/\text{Mg}$ - und  $\text{Si}/\text{Al}^{\text{IV}}$ -Verhältnissen (Abb. 40). Chlorite in den roten Sandsteinen sind dabei Fe-reicher und Si-ärmer und als Chamosite (Curtis et al., 1985) anzusprechen, während die Chlorite in den gebleichten Gesteinen Clinochlore sind. Ein ähnliches Phänomen ist auch von Chloriten des Rotliegend in der Thüringischen Vorderrhön bekannt, wo Chlorite in den roten Sandsteinen ebenfalls Fe-reicher (und Si-ärmer) sind (Pudlo et al., 2009). Häufig wird der Einbau von Si- und Al-Gehalt in Chlorit als temperatur-/druckkontrolliert angesehen (Abb. 41 - z.B. Cathelineau and Nieva, 1985). Ein solcher Effekt kann jedoch in der Altmark (und auch der Vorderrhön) ausgeschlossen werden, da rote und gebleichte Sandsteinlagen in gleichen Tiefenniveaus liegen und damit unter identischen p-/T-Bedingungen. Damit ist nicht nur das Fe/Mg-Verhältnis der Chlorite durch die geo-/hydrochemischen Bedingungen kontrolliert (Jahren and Aagaard, 1989), sondern auch das Si/Al-Verhältnis, wobei in den roten, hämatitführenden Sandsteinen in der Altmark auch die Fe-reicheren Chlorite auftreten. Dies deutet daraufhin, dass die Chloritbildung in den roten und gebleichten Sandsteinen durch eine geo-/hydrochemisch unterschiedliche Umgebung während Fluid-Gesteinsreaktionen kontrolliert wurde.



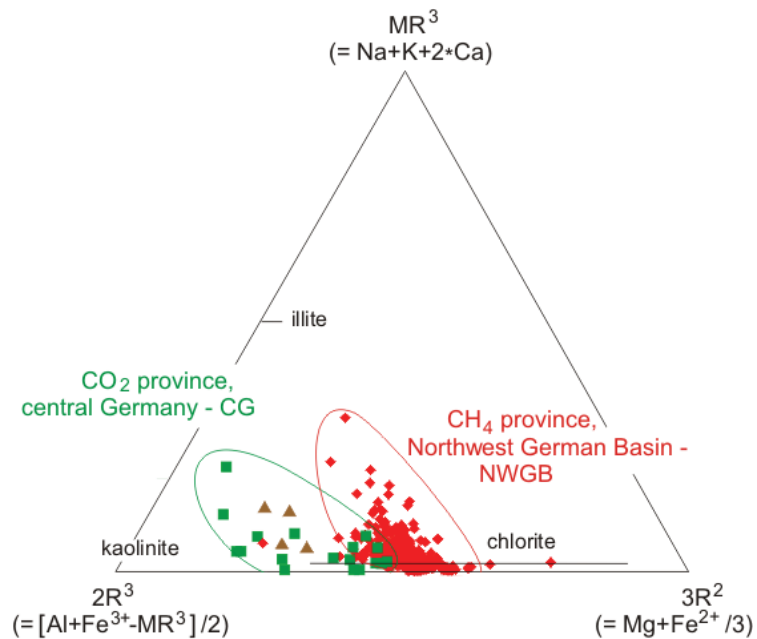


Abb. 39: Darstellung von Chlorit- und Kutanzusammensetzungen in Rotliegend-Sandsteinen in Bezug auf ihre mineralchemische Zusammensetzungen. Die Analysen belegen für das Norddeutsche Becken (rote Symbole - inkl. der Altmark) eine Tendenz hin zu Illiten, während die Entwicklung in Zentraldeutschland (z.B. Thüringische Vorderrhön – grüne und braune Symbole) eher in Richtung Kaolinit geht (Pudlo and Gaupp, 2010 B).

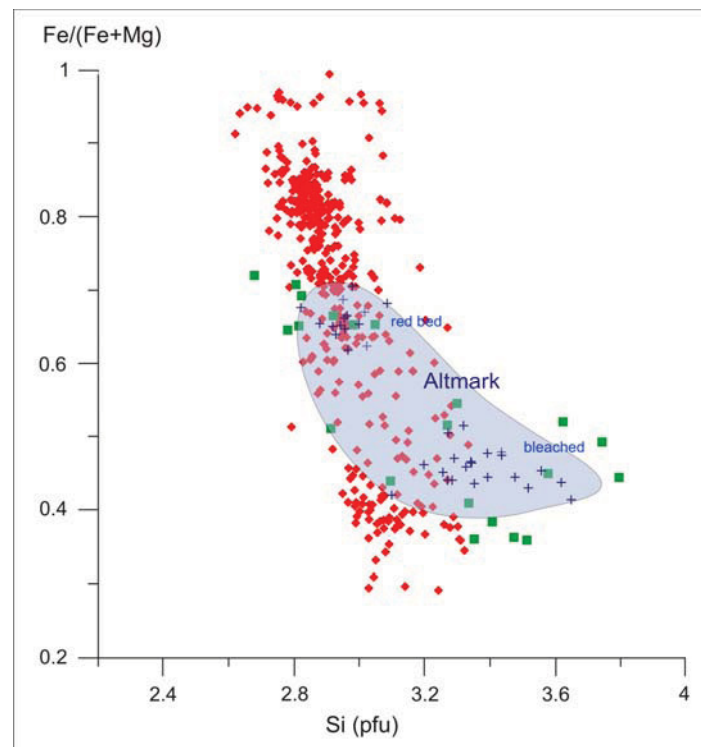


Abb. 40: Zusammensetzung von Chloriten im Rotliegend des Norddeutschen Beckens (rote Rauten), der Altmark (blaue Kreuze) und der Thüringischen Vorderrhön (grüne Quadrate).

Während im Norddeutschen Becken eine Unterscheidung der Sandsteine nach Gesteinsfarben nicht stattfand, können in der Altmark und der Thüringischen Vorderrhön Chlorite aus roten und gebleichten Rotliegend-Gesteinen deutlich unterschieden werden. Chlorite aus roten Gesteinen zeichnen sich dabei durch höhere Fe-Gehalte bzw.  $Fe/(Fe+Mg)$ -Verhältnisse und niedrigere Si- bzw. höhere  $Al^{IV}$ -Gehalte aus. Die lediglich im m-Bereich liegenden Abstände zwischen diesen beiden Gesteinstypen schliessen einen Einfluss von Temperatur und Druck (= Tiefe) auf diesen Effekt aus, vielmehr sind Veränderungen in der beteiligten Fluid-/Gesteinszusammensetzung wahrscheinlich (Pudlo et al., i. pr. B).

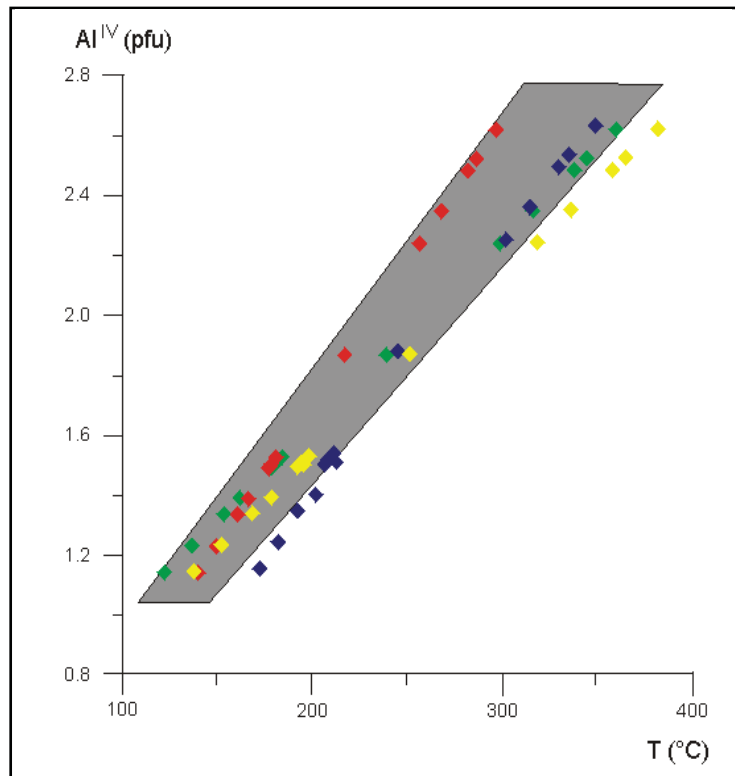


Abb. 41: Die Anwendung des  $Al^{IV}$ - bzw. Si-Gehaltes in Chloriten wird von mehreren Bearbeitern, mit jeweils unterschiedlichen Korrekturfaktoren postuliert (z.B. Cathelineau and Nieva, 1985 – rote Symbole; Cathelineau and Izquierdo, 1988 - grün; Kranidiotis and MacLean, 1987 - blau; Jowett, 1991 - gelb).

Bei Anwendung dieser Geothermometer für die Altmark-Proben ergibt sich für die Chlorite aus den gebleichten Sandsteinen ein Temperaturbereich zwischen  $\sim 120 - 220^\circ\text{C}$ , für die Chlorite aus den roten Gesteinen ein Bildungstemperaturbereich von  $250 - 400^\circ\text{C}$ . Diese berechneten Temperaturen (besonders für die roten Sedimente) erscheinen unrealistisch hoch für Chloritbildungen im Rotliegend des Norddeutschen Beckens – besonders aber hinsichtlich der Tatsache, dass gebleichte und rote Sandsteine in der Altmark oft nur wenige Meter auseinanderliegen. Dies belegt, dass eine Temperaturinterpretation aus Chloritzusammensetzungen nicht zulässig ist, sondern dass diese, vor allem durch die (hydro-, geo-, mineral-) chemischen Bedingungen in Fluid-Gesteinsreaktionen kontrolliert werden.

Bei diesen Reaktionen ist die Präsenz von  $\text{CO}_2$  zumindest in der Vorderrhön aus einer magmatischen Quelle, durch die gleichzeitige Fällung von Calcit und Chlorit wahrscheinlich (Pudlo et al., 2009). Auch in der Altmark ist eine solche  $\text{CO}_2$ -Beteiligung in diesen Reaktionen zu vermuten, da hier in den roten Sandsteinen Fe-reiche Chlorite

mit (nahezu) reinen Calciten zusammen auftreten, während in den gebleichten Gesteinen die Chlorite Fe-ärmer, die Karbonate hingegen leicht (Abb. 32) bis deutlich Fe-reicher sind (s. o. zum Auftreten von Siderit, Dolomit, Ankerit). So zeigten Hutcheon et al. (1980) und Watson et al. (2003) mögliche Reaktionen von Tonmineralen mit Karbonatphasen und CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Fluiden auf, wobei Fe- oder Mg-führende Karbonate mit Illit oder Kaolinit zu Fe-Mg-Chloriten und Calcit reagieren (Abb. 42). Obwohl solche Paragenesen zwischen Illit/Kaolinit mit Fe-Mg-Karbonaten nicht beobachtet wurden, weist das gemeinsame Auftreten von Fe-reichen Chlorit mit Calcit und relativ Fe-ärmeren Chlorit mit Fe- (und Mn-, Mg-) Karbonaten auf einen ähnlichen Reaktionspfad mit einem Massenaustausch von chemischen Elementen hin. Die Bildung der Chlorite (und auch Karbonate) deutet dabei auf alkalische Bildungsbedingungen hin (z.B. Brandt et al., 2003).

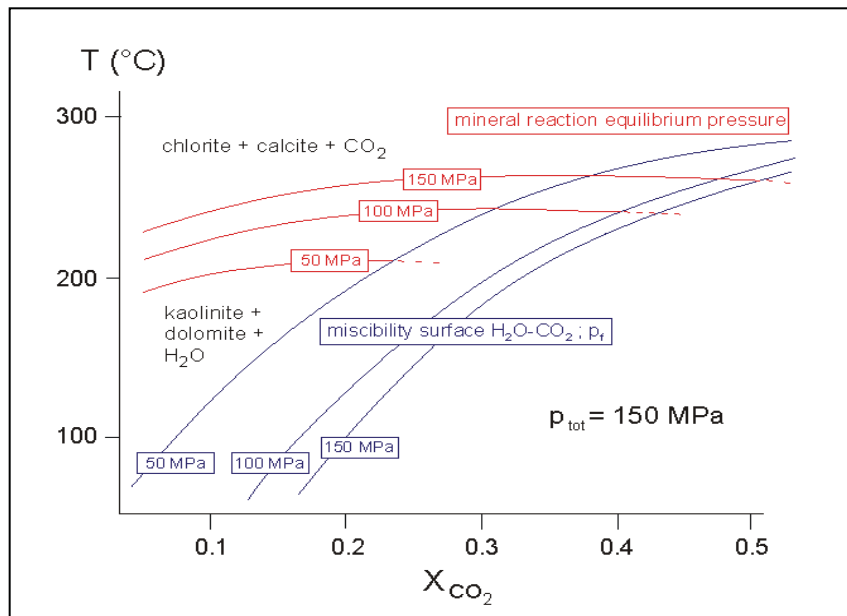


Abb. 42: Hutcheon et al. (1980) postulieren eine Reaktion zwischen Ton- und Karbonatmineralen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und dem Anteil von CO<sub>2</sub> im Fluid. Dabei reagieren Fe-freie Tonminerale (Kaolinit, Illit) mit Mg-/Fe-führenden Karbonaten (Dolomit, Ankerit) zu Mg- bzw. Fe-reichen Chlorit und Calcit.

Dieser Reaktion zwischen Chlorit und Karbonat können, anhand der rasterelektronenmikroskopischen Beobachtungen wahrscheinlich noch weitere Reaktionen zeitlich zugeordnet werden.

So wurde bereits in Kapitel II.1.3 das Auftreten einer 2. Anhydritgeneration nach einer Kohlenwasserstoffmigration in weißen Sandsteinen nachgewiesen. Auch Abbildung 43 zeigt, dass es nach dem Chloritwachstum noch zu einer porenfüllenden Anhydritzementation kam. Gleichzeitig mit dieser Anhydritfällung wurde eine weitere Sulfatphase, Baryt porenfüllend ausgefällt (Abb. 38 D, 44). Eine spätdiagenetische

Bildung von Baryt, wiederum bevorzugt in den weißen Sandsteinen ist durch das Überwachsen von subtangentialen Chloriten belegt. Gemeinsame, späte Bildungen von Anhydrit und Baryt in erdgasführenden Rotliegend-Sandsteinen sind u.a. auch aus der Nordsee bekannt und werden dort auf eine tektonisch-geologischen Entwicklung mit Inversionstektonik und einem Aufstieg von Fluiden aus dem Zechstein und dem Karbon zurückgeführt (Gluyas et al., 1997) – wie dies auch für die Altmark wahrscheinlich ist (durch das Auftreten von Synchisiten (s.o.) und vergl. Diskussion zur Geochemie). Auch die späte Lösung von Feldspäten (Abb. 12, 13, 17) gehört in dieses Stadium. Die Lösung von Plagioklasen und Kalifeldspäten ist ein häufig festgestelltes Phänomen in Fluidexperimenten mit niedrigen pH-Werten ( $\sim 3$ ) und unter Reservoirbedingungen (z.B. Shiraki and Dunn, 2000; Hangx and Spiers, 2009; Allan et al., 2011).

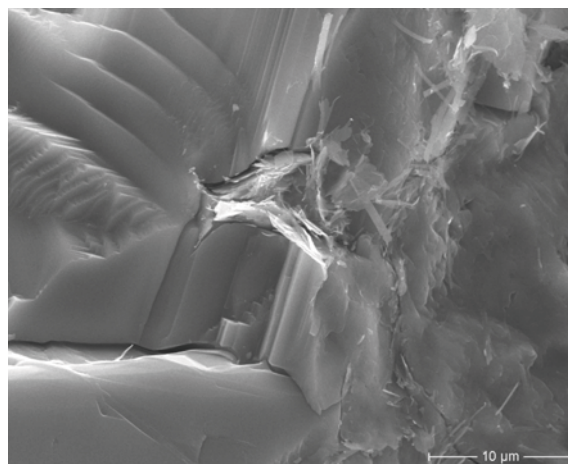


Abb. 43: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen belegen, die in Kapitel II.1.3 gemachte Beobachtung, einer späten, zweiten Anhydritbildung in den gebleichten Sandsteinen. Diese Abbildung zeigt, dass randständiger, in den Porenraum hineinwachsender Chlorit (rechts) von dieser zweiten Anhydritgeneration (glatte Oberflächen - links) überwachsen wird.

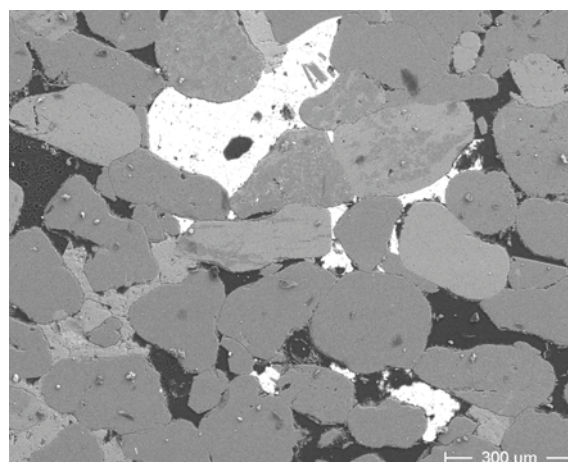


Abb. 44: Die porenfüllende Barytbildung (hier gezeigt) und das Überwachsen von von authigenen Illiten und Chloriten durch Baryt (Abb. 38) belegt, ein sehr spätes Wachstum dieses Sulfates, nach einer authigenen Tonmineralbildung in den Porenraum.

Feldspatlösung, Karbonatfällung (von Synchisiten, Mn-führenden und Fe-reichen Calciten) sowie die Chloritprecipitation deuten somit auf alkalische Bedingungen in diesem Stadium der Fluid-Gesteinsreaktionen hin. Dagegen findet Illitwachstum, unter neutralen bis leicht sauren pH-Bedingungen statt (Meunier and Velde, 2004), wie sie auch durch die Calcitlösung (nahezu reiner Calcite) belegt sind. Dies weist auf wechselnde Fluidzusammensetzungen bzw. physiko-chemische Bedingungen während dieser spätdiagenetischen Fluid-Gesteinsreaktionen hin, wie sie auch durch die Karbonatzonierungen (Abb. 45 A und B) belegt sind.

### KathodenLumineszenz-Analyse – KL

Die KathodenLumineszenz-Untersuchungen (KL) wurden an der Technischen Universität/Bergakademie, Institut für Mineralogie (Dr. J. Götze) an einem lichtmikroskopischen Mikroskop mit Kaltkathode vor allem zur qualitativen Charakterisierung von Elementverteilungen in Karbonatmineralen durchgeführt.

Hierzu wurden pristine rote und gebleichte Sandsteine untersucht, um mögliche mineralchemische und topologische Unterschiede in den CO<sub>2</sub>-sensitiven Karbonaten zu evaluieren – wobei die topologischen Aussagen lediglich auf beobachteten Farbverteilungen beruhen.

Die roten Sedimente sind dabei durch sehr homogene, nur selten zonierte Karbonatzemente charakterisiert (Abb. 45). Sie besitzen eine glatte Oberfläche, die nur in seltenen Fällen Anzeichen von Korrosion (Abb. 33, 45) oder kleine Mineraleinschlüsse aufweisen. Diese Merkmale sprechen für eine Karbonatkristallisation unter annähernd stabilen Bedingungen, also aus annähernd homogenen Fluidzusammensetzungen während eines Wachstumsstadium in der frühen Eodiagenese (Abb. 22). Im Gegensatz dazu treten solche glatten Karbonatoberflächen in den gebleichten Sandsteinen nicht auf. Vielmehr zeichnen sich die Karbonate hier häufig durch eine fleckig/körnig erscheinende Oberfläche aus, die durch das Auftreten zahlreicher Korrosionsstrukturen ("etch pits" ? – s.o. – EMPA und Fe-REM-Untersuchungen) und Einschlüsse von anderen Karbonatmineralen bedingt ist. In Karbonatmineralen werden helle rötliche Farben im allgemeinen auf einen erhöhten Gehalt an Mn, während dunklere Rotfarben dagegen meist auf einen höheren Anteil an Fe zurückgeführt (Marshall, 1988). Quantitative Elementbestimmungen an solchen Karbonaten mittels Mikrosonde und Rasterelektronenmikroskop belegen, dass sich diese Zonierungen durch variierende Mn-, Fe- und Ca-Gehalte auszeichnen (Abb. 31, 32, 36). Ein ähnliches Phänomen ist auch in den (helleren) Karbonateinschlüssen in den flächig auftretenden (dunkleren) Karbonatzementen zu beobachten, wobei die helleren Bereiche erhöhte Mn-Gehalte (manchmal kombiniert mit leicht höheren Fe-Anteilen) besitzen, während die umgebenden Zemente meist reine Calcit-Zusammensetzung (CaCO<sub>3</sub>) besitzen, ohne

jegliche Anteile von Rhodochrosit ( $\text{MnCO}_3$ ) oder Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ). Diese reinen Calcite in den gebleichten Sandsteinen ähneln damit in ihrer Zusammensetzung den meisten Karbonaten in den roten Sedimenten (Abb. 32). Die KL-Untersuchungen legen somit eine originär gleiche (frühdiagenetische) calcitdominierte Karbonatzementation in den roten und in den gebleichten Sandsteinen aus einem annähernd homogen Fluid nahe. Im Zuge der fortschreitenden Diagenese wurden dann diese frühen Calcite bevorzugt in den gebleichten Sandsteinen (teilweise bis völlig) gelöst und die dabei freigesetzten Ca-Ionen zusammen mit, im Fluid transportierten anderen Kationen (Mn, Fe) als zweite Karbonatgeneration wieder ausgefällt.

Sehr selten tritt auch noch eine dritte Karbonatgeneration, die keine bzw. eine (dunkel-) braune Lumineszenz besitzt, auf. Nach Richter und Zinkernagel (1981) weist dieses Verhalten auf einen hohen Fe-Gehalt ( $\sim > 10$  Gew.-%  $\text{FeCO}_3$ ) in solchen Karbonaten hin. Auf die mögliche Bedeutung dieser Karbonate für mineralogische Reaktionspfade wurde bereits in der Diskussion der rasterelektronenmikroskopischen Ergebnisse eingegangen.

Ein weiteres Ergebnis der KL-Analyse war, bedingt durch die zunächst grüne, bei zunehmender Messzeit in violette Farben wechselnde Lumineszenz, die Zuordnung detritischer Quarzkörner zu einem granitisch-pegmatitischen Eduktgestein (Götze, 2005). Durch diese Farbgebung konnten die detritischen deutlich von den authigen gebildeten Quarzen unterschieden werden, die sich durch dunkelviolette Farben auszeichnen. Beide beobachteten authigenen Quarzbildungen, nämlich porenfüllende Zemente und Anwachssäume auf detritischen Komponenten zeigen dabei ein einheitliches Verhalten, so dass deren Kristallisation wahrscheinlich einem gemeinsamen Stadium zugeordnet werden kann.

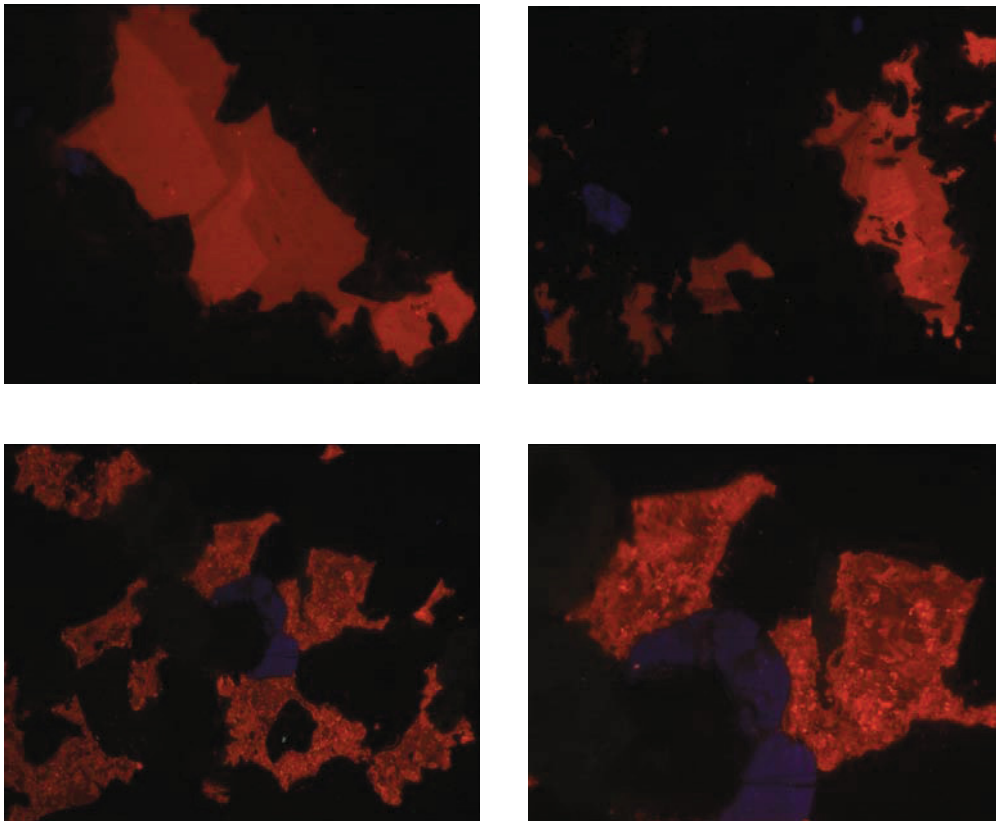


Abb. 45: Die, in Kathodolumineszenz-Untersuchungen rot luminiszierenden Karbonatphasen zeigen besonders in den roten Sandsteinen eine homogene Oberfläche und teilweise deutlich ausgeprägte Zonierungen (oben). Dagegen weisen Karbonate in den gebleichten Sandsteinen eine sehr unruhige Oberfläche auf. Da Farbvariationen im Kathodolumineszenz-Verfahren durch kompositionelle Unterschiede bedingt sind, zeigen diese Unterschiede zwischen den beiden Gesteinstypen, dass die Karbonate in den gebleichten Sandsteinen eine sehr heterogene Zusammensetzung besitzen. Blaue Farben in diesen Aufnahmen sind indikativ für das Auftreten von Feldspat (aus Kohlhepp, 2012).

#### Kraftmikroskop (Atomic Force Microscopy) - AFM

Zur Charakterisierung der morphologisch/topologischen Eigenschaften von Mineraloberflächen wurden an der FSU Jena mit einem VEECO Bioscope II Untersuchungen an polierten Dünnschliffen im "trapping" und im Kontaktmodus durchgeführt. Dabei wurden sowohl Korn-Kornkontakte, als auch die Oberflächen von verschiedenen Mineralphasen (Calcit, Feldspat, Quarz) untersucht. Obwohl die Aussagekraft hinsichtlich der topologischen Mineraleigenschaften durch die Verwendung von polierten Dünnschliffen eingeschränkt ist, können trotzdem Aussagen mit dieser Methode zur Beschaffenheit von Mineraloberflächen getroffen werden, da Präparationseffekte (infolge der Schleif- und Polierarbeiten) charakteristische Spuren hinterlassen. Diese Artefakte treten typischerweise in Form von sehr dünnen und geradlinigen Kratzern auf, die über verschiedene Mineralphasen bzw. -morphologien

hinweg ziehen (Abb. 46 - 49) und sich daher von natürlichen Oberflächenunebenheiten gut unterscheiden lassen (Abb. 48, 49).

Unter Beachtung solcher möglichen präparationsbedingten Effekte, können daher wichtige Aussagen zur Oberflächenbeschaffenheit von Mineralen mit dieser Methode auch an polierten Dünnschliffen gemacht werden. Diese sind vor allem beim gleichzeitigen Einsatz von zwei verschiedenen "Abtastverfahren" bzw. zweier unterschiedlicher Datenprozessierungen möglich. Zum einem bei Messungen mit einer starren Abtastnadel ("cantilever"), wobei diese dann in zweidimensionalen "Deflection images" dargestellt werden und zum anderem mit flexiblen Abtastnadeln, die eine Darstellung der Daten in einem dreidimensionalen Höhenmodell erlauben (Abb. 46 D - 49 D). Im Höhenmodell sind Vertiefungen in braunen Farben ausgehalten und weisen eine unruhige (lösungsbedingte ?) Oberfläche auf, während relativ erhabene und glatte Flächen grün dargestellt sind.

Zusätzliche Möglichkeiten zur Unterscheidung zwischen präparationsbedingten und natürlichen Phänomenen sind in Kombination mit rasterelektronenmikroskopischen/mineralchemischen Informationen möglich, durch die Oberflächenmerkmale ggf. mit kompositionellen Unterschieden in Mineralphasen abgeglichen werden können (vergl. Abschnitt EMPA-REM und KL).

Im Kraftmikroskop zeichnen sich die Quarze der Sandsteine durch glatte, homogene Oberflächen aus und weisen damit auf eine Resistenz dieser Mineralphase bei (chemischen) Fluid-Gesteinsreaktionen hin. Die Oberflächen der meisten Feldspäte ähneln denen der Quarze, allerdings treten in einigen Feldspäten auch Einbuchtungen/Vertiefungen, besonders in den gebleichten Sandsteinen auf. Da hier typische Präparationsspuren fehlen, können diese Strukturen als Ausdruck von Lösungs-/Alterationsvorgängen gedeutet werden. Auch licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen belegen, dass alterierte Feldspäte in gebleichten Sedimenten bevorzugt auftreten. Besonders ausgeprägt sind solche Vertiefungen in den Karbonat- und Anhydritzementphasen der gebleichten Gesteine. Sie scheinen dabei bevorzugten Richtungen (Spaltbarkeiten ?) zu folgen und bevorzugt dreieckige Strukturen an Kreuzungspunkten zweier solcher Richtungen zu bilden (Abb. 48, 49). In Abbildung 48 D sind diese Effekte besonders deutlich ausgebildet, wobei die dreieckigen Formen im unteren, zentralen Teil des Bildes auf der linken Seite relativ geradlinig, auf der linken Seite jedoch eher angelöst erscheinen. Das Auftreten von unterschiedlich deutlich ausgeprägten und häufig linear angeordneten dreieckigen Strukturen wurden auch häufig im Rasterelektronenmikroskop beobachtet (z.B. Abb. 34). Mehrere Autoren (z.B. MacInnis and Brantley, 1992; Allan et al., 2011) beschreiben ähnliche Phänomene vor allem von Karbonatmineralen und führen diese, auf eine bevorzugte Lösung entlang von Spaltbarkeiten zurück, wobei sich solche dreieckigen "etch pits" an Schnittpunkten von Spaltbarkeiten entwickelten. Diese Interpretation ist auch für die untersuchten



Altmark-Proben wahrscheinlich, zumal diese "etch pits" bevorzugt in den gebleichten/alterierten Sandsteinen auftreten und teilweise mit einer zweiten, Mn- (und Fe-führenden) Calcitgeneration gefüllt sind, während der umgebende Calcit nahezu aus 100%-igen  $\text{CaCO}_3$  besteht. Zudem sind in Abbildung 49 D die grünen, relativ erhabenen Flächen zu den braunen Vertiefungen hin leicht abgerundet, so daß auch diese sanften Übergänge auf Karbonatlösung infolge von Fluid-Mineralreaktionen hinweisen und eine Vorprägung dieser Strukturen durch Präparationsschwierigkeiten ausschliessen. Diese "etch pits" sind somit als besonders deutlich ausgeprägte Lösungsstrukturen anzusehen, die anschließend im Zuge von Fluid-Gesteinsreaktionen und Karbonatfällungsprozessen, zumindest teilweise wieder verfüllt wurden.

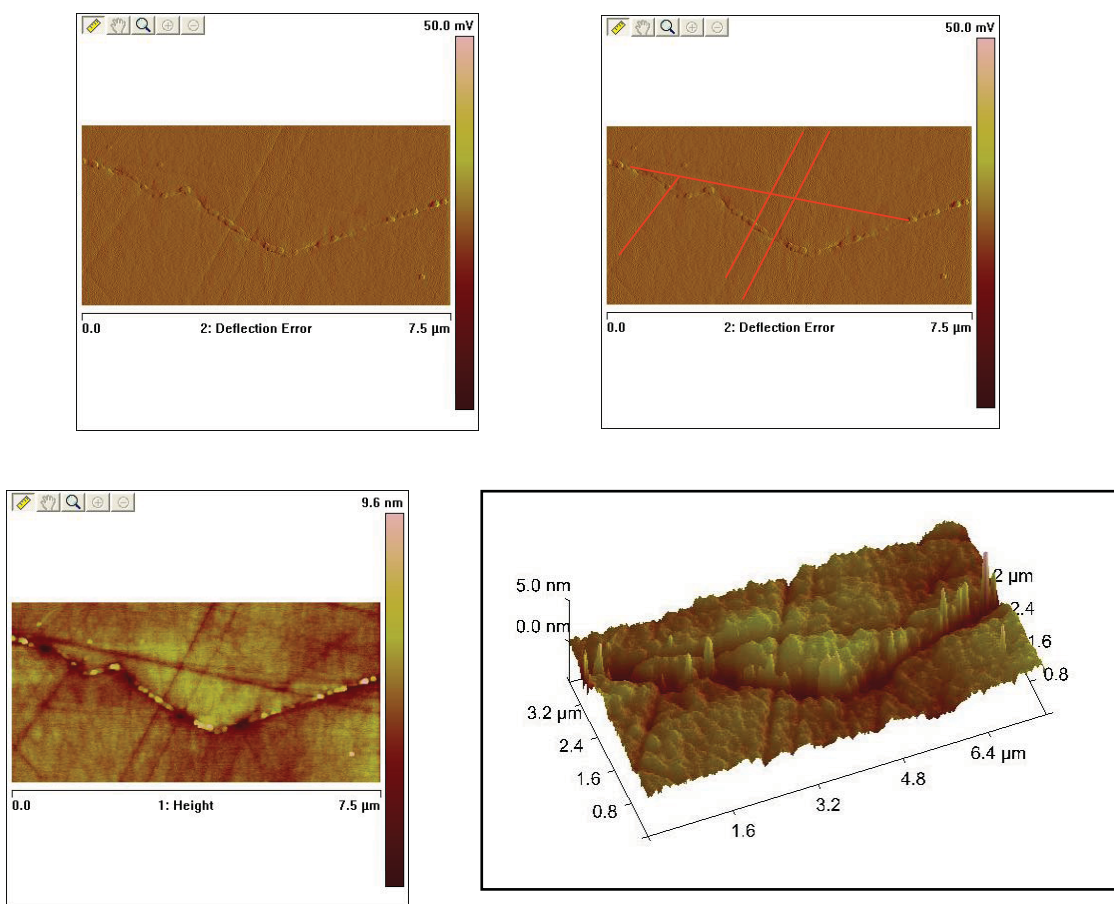


Abb. 46: Kontakt zwischen zwei detritischen Quarzen mit hämatitisch-illitisch-chloritischen Kutan (durchziehendes Band mit annähernd winkligen Verlauf). In allen vier Abbildungen sind schmale geradlinig verlaufende Kerben zu erkennen, die auf Präparationseffekte zurückzuführen sind. Oben rechts sind diese durch rote Linien hervorgehoben – die aus der oberen linken Darstellung abgeleitet sind. Unten sind links in 2D gemessene Höhenunterschiede zu sehen, die rechts in ein 3D-Höhrenmodell prozessiert wurden.

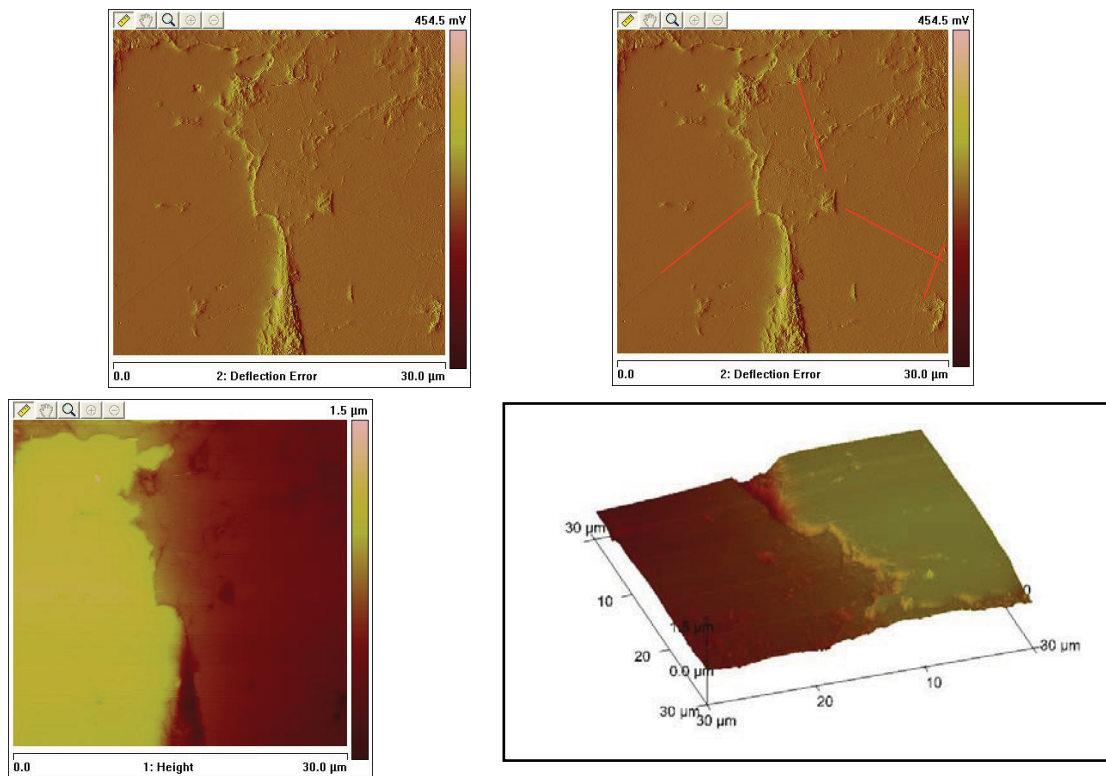


Abb. 47: Kontakt zwischen detritischen Quarz (rechts) und Feldpat (links). Interpretierte Präparationseffekte sind nur in den "Deflection"-Abbildungen (oben) zu erkennen.

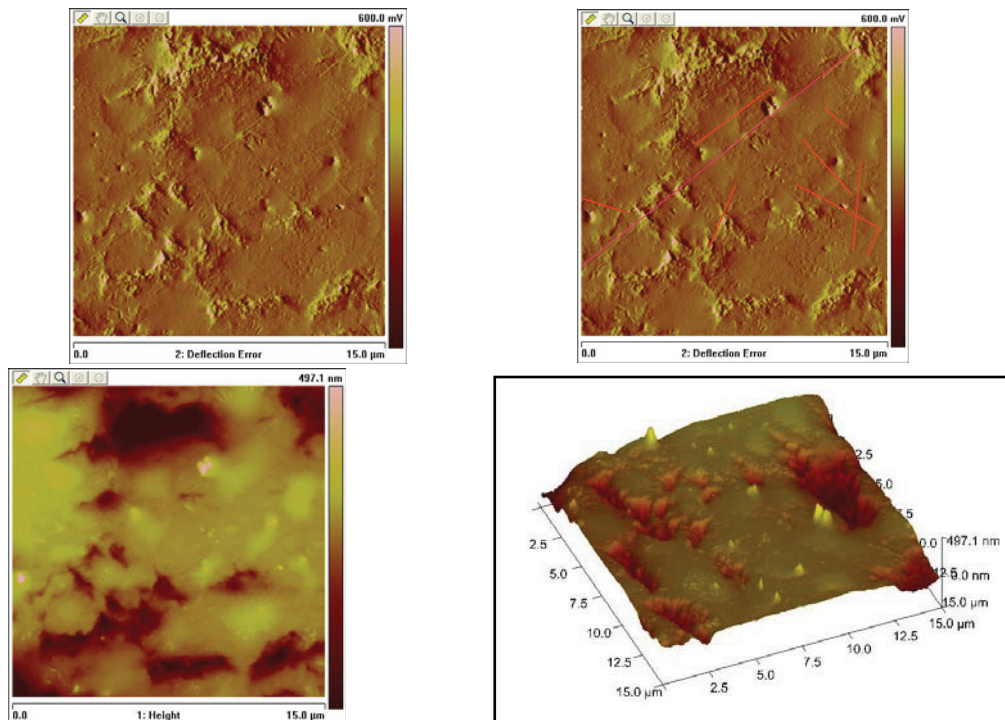


Abb. 48: Oberflächenstrukturen in Calcizement. Erkennbar sind besonders im 3D-Höhenmodell (unten, rechts) dreieckige braune Vertiefungen, die weitestgehend unabhängig von interpretierten Präparationsspuren auftreten (rote Linien oben, rechts).

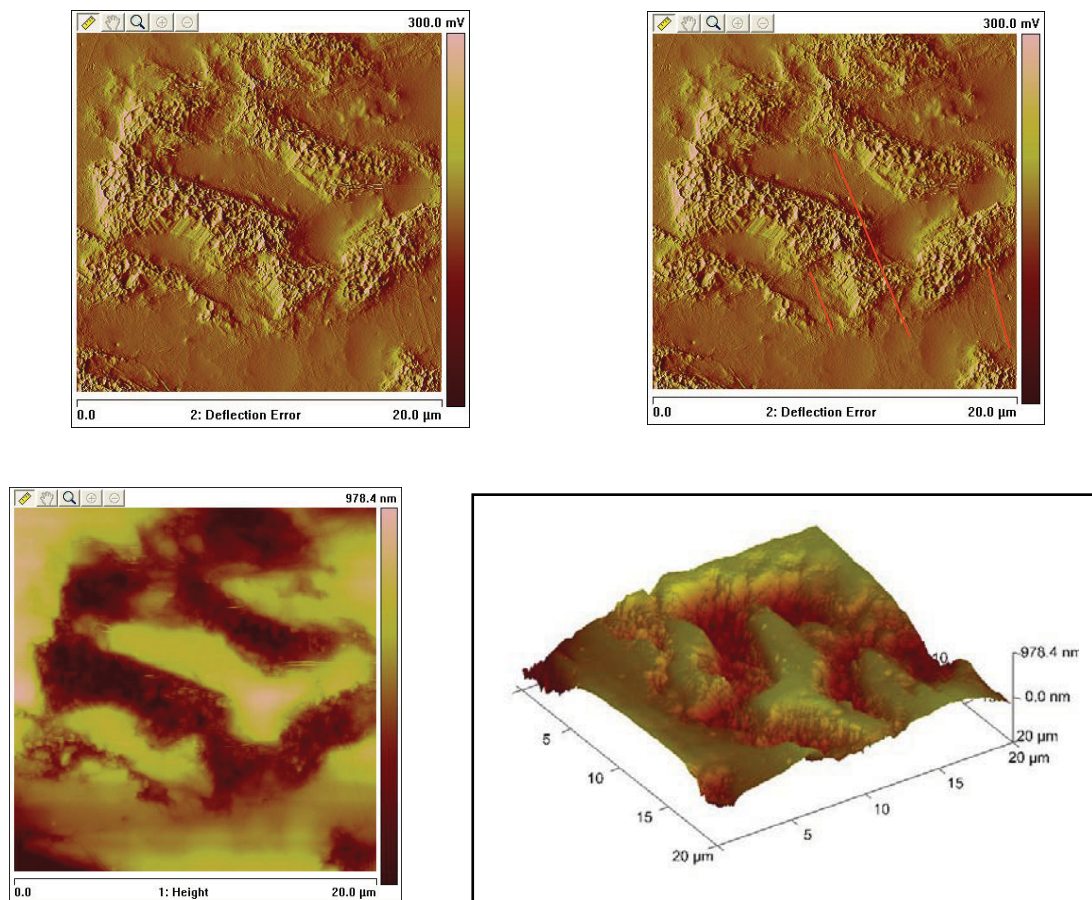


Abb. 49: Oberflächenstrukturen von Calcitcement. Erhabene Teile (grün) weisen glatte Oberflächen auf, die deutlich bestimmten Richtungen folgen und teilweise dreieckig begrenzt sind (unten, rechts). Hingegen sind die tiefer gelegenen Teile (braun) durch (lösungsbedingte ?) unruhige Oberflächen gekennzeichnet. Die dreieckige Form weist auf eine "etch pit"-Bildung an Schnittpunkten von Spaltbarkeiten hin, wobei die Lösung in den tieferen, durch die Dünnschliffpolierung nicht erreichten Teilen dort auch noch durch die rauen Oberflächen dokumentiert ist.

Ähnliche elongierte Lösungsspuren konnten jedoch auch nach Interaktionen zwischen Mineralen und Mikroorganismen in anderen Sandsteinen festgestellt werden (R. Gaupp, pers. Mitt.).

### Focussed Ion Beam – RasterElektronenMikroskopie (FIB-REM)

Die Focussed Ion Beam – RasterElektronenMikroskopie (FIB-REM) ist in sedimentären Geologie bisher kaum eingesetzt worden. Von der FSU Jena wurden diese Untersuchungen an der ZentralEinrichtung für ElektronenMikroskopie (ZELMI) der TU Berlin an Gesteinsbruchstücken vor und nach CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimenten der TU Clausthal (vergl. Abb. 1, 2) durchgeführt. Mit dieser Methode konnten unter dem REM nm-dünne Schichten von Mineralverwachsungen (= Klastenüberzügen) in Proben abgetragen werden, um somit deren Struktur und das Auftreten von Mikroporosität zu untersuchen. Dabei war auffallend, dass besonders die (frühdiagenetisch gebildeten)

Kutane am Klastenkontakt ein massives internes Gefüge besitzen, in dem Mikroporosität nur selten auftritt, während zum Porenraum hin, dieses Gefüge aufgelockert ist (Abb. 50). Dies deutet daraufhin, dass eine Interaktion mit Fluiden vor allem an den porenexponierten Kutanoberflächen stattfindet und eine Fluidinfiltration in die Klastenüberzüge hinein, die eine Lösung dieser Verwachsungen verstärken würde, selbst im  $\mu\text{m}$ - bis  $\text{nm}$ -Maßstab kaum stattfindet. Dies unterstützt Überlegungen, dass  $\text{nm}$ -dünne Grenzschichten zwischen Klasten und Fluiden für Lösungs- bzw. Fällungsreaktionen (in Sedimentgesteinen) von besonderer Bedeutung sind. Bedingt durch das Fehlen einer entsprechenden software konnten die gewonnenen Abbildungen der Schnitte nicht dreidimensional dargestellt werden. Zwischenzeitlich ist dieses Programm jedoch verfügbar und in einem, derzeit in Prüfung befindlichen Projektantrag (H2STORE), sind vermehrte Messzeiten für diese Fragestellung beantragt. Ein mögliches Ergebnis einer solchen 3D-Darstellung und daraus ableitbarer Informationen ist in Abbildung 51 gegeben.

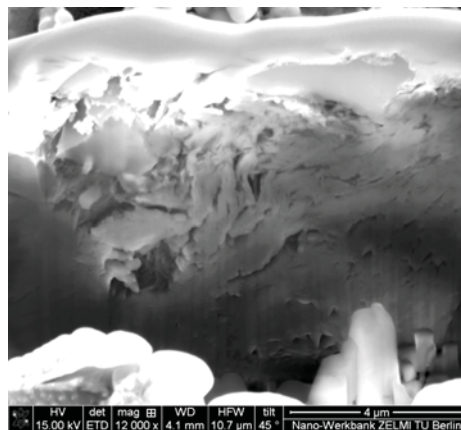


Abb. 50: Anschnitt eines Tonkutans mit FIB-Technologie. Unten – Klastennahe Kutanbereiche zeichnen sich durch dichte Tonmineralverwachsungen aus (unterer Bereich), während sie zum Porenraum ein aufgelockertes Gefüge (infolge von Umkristallisation bei Fluid-Gesteinsreaktionen?) mit erhöhter Porosität aufweisen. Der glatte Überzug (oben) des Kutans ist bedingt durch die, für dieses Verfahren nötige Kohlenstoff-/Goldbedampfung des Probenmaterials.

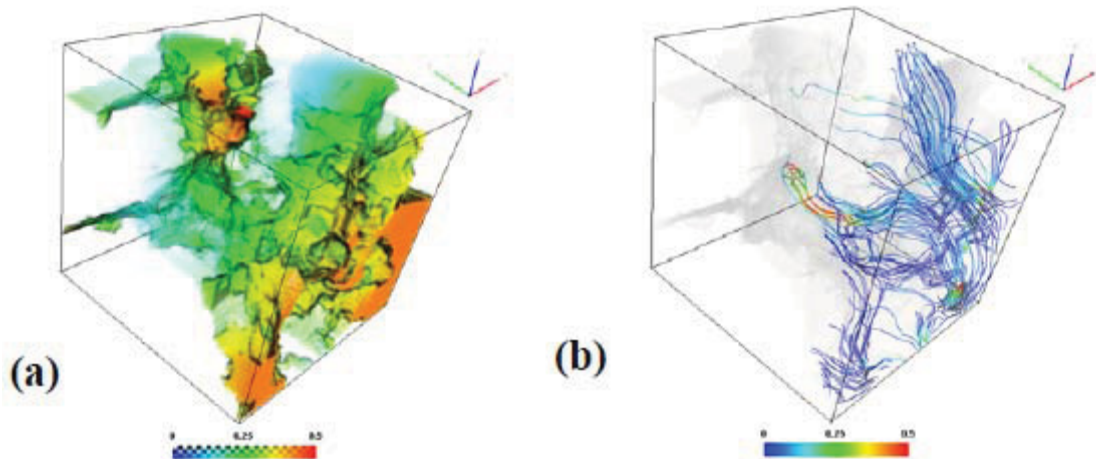


Abb. 51: Aus der Summe der einzelnen Schnitte kann ein 3D-Modell der Probenstruktur (a) bzw. des Kutangefüges von Abbildung 50 erzeugt werden und numerische Simulationen von, z.B. eines möglichen Fluidtransportes (b) durchgeführt werden (aus Zhang et al., 2010).

### Konfokale (confocal) Scanning Laser Mikroskopie (CSLM)

Mit Hilfe des konfokalen (confocal) Scanning Laser Mikroskops (CSLM) wurden polierte ca. 5 \* 3 cm große und 2 cm dicke große Scheiben von Probenmaterial vor und nach CO<sub>2</sub>-Batchexperimenten (durchgeführt an der TU Clausthal) sequentiell mit einem Ar-Laser abgerastert. Durch eine spezielle Tränkung der Gesteine mit farbigen Spezialkunststoff kann somit der Porenraum sichtbar gemacht werden und mit einer speziellen software dreidimensional dargestellt werden. Diese Prozessierung ist derzeit noch im Gange, so dass hier nur zweidimensionale Abbildungen gezeigt werden können.

Die Interpretation der (bisher noch) zweidimensionalen Abbildungen weisen auf eine Veränderung des Porenraumes nach den Experimenten hin. Dabei sind die Klastenüberzüge in den Proben nach den Versuchen teilweise gelöst oder fehlen teilweise ganz (Abb. 52). Dieses Phänomen ist besonders in den roten Proben ausgeprägt. In einer dreidimensionalen Darstellung wird vermutlich ein höherer Vernetzungsgrad der Poren zu erkennen sein (Abb. 53), mit dem der Anstieg der Porositäts- und Permeabilitätswerte in solchen Proben, wie er in den petrophysikalischen Bestimmungen an Plugproben der TU Clausthal festgestellt wurde (vergl. Kap. II.1.6), erklärt werden kann.

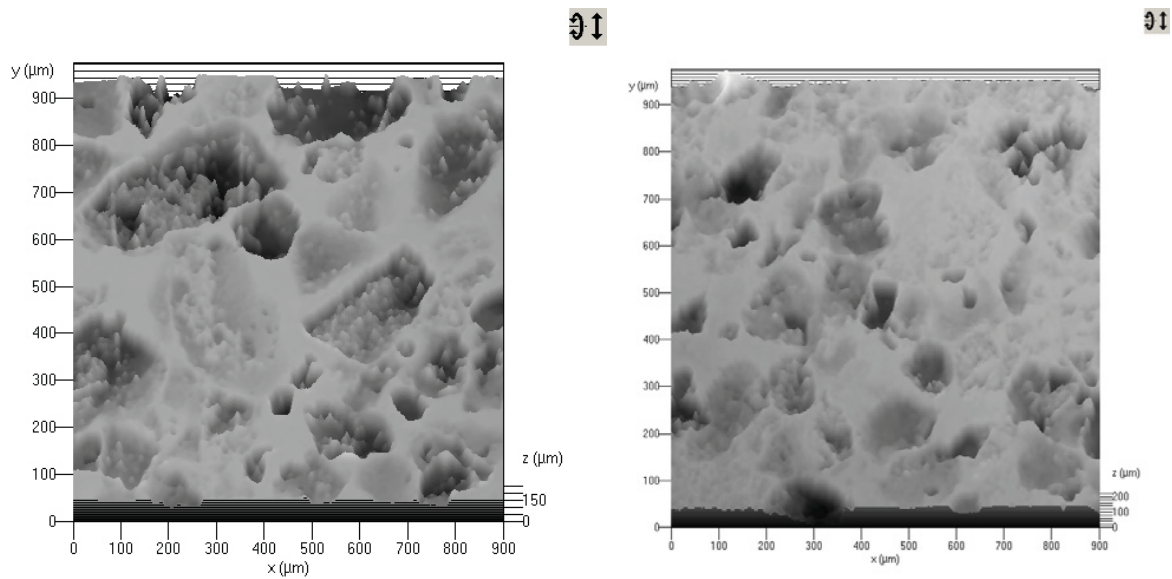


Abb. 52: CSLM-Sequenzen an polierten Sandsteinproben. Glatte Oberflächen sind auf anpolierten Porenraum zurückzuführen. Scheinbare Vertiefungen geben den Klastenbestand wider, wobei deren unruhige Oberfläche, den Kontakt zwischen Klasten bzw Kutanen und Porenraum reflektieren. Durch die Kombination zahlreicher solcher Sequenzen ist dann eine 3D-Darstellung des Gesteinsgefüges bzw. des Porenraumes möglich (s. Abb. 53). Links ist ein Anschnitt einer Proben nach, rechts vor CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimenten gezeigt. Die Kontakte zwischen Porenraum/Kutan und Klastenoberfläche scheinen in der linken Abbildung stärker strukturiert (Lösungsphänomene?).

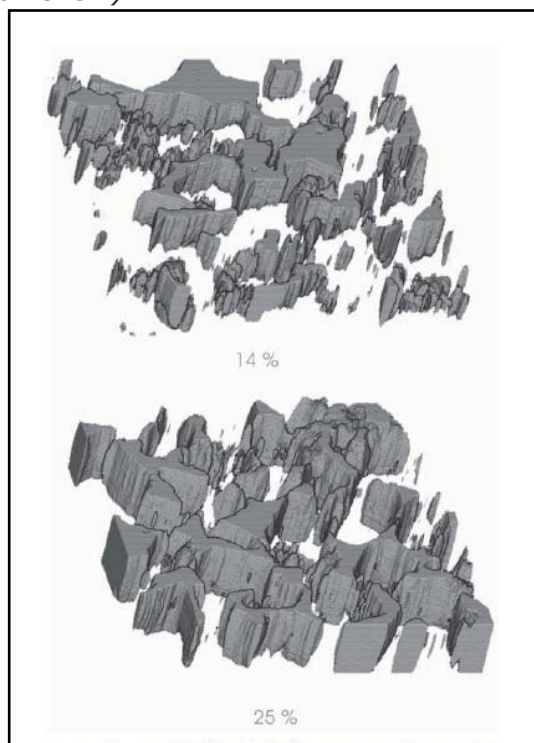


Abb. 53: Durch die Abfolge einzelner Sequenzen des CSLM sind 3D-Darstellungen möglich, aus denen u.a. Strukturen und Anteil des Porenraumes in Sandsteinen ableitbar sind (aus Menéndez et al., 2001). Die Breite der Abbildung beträgt 2  $\mu\text{m}$ .

### $\mu$ -ComputerTomographie ( $\mu$ -CT)

An der Johannes-Gutenberg Universität, Mainz wurde mit einer weiteren Methode, der  $\mu$ -ComputerTomographie ( $\mu$ -CT), an ca. 1 \* 1 \* 1 cm großen Probenwürfeln ebenfalls die Struktur des Porenraumes in Proben vor und nach den CO<sub>2</sub>-Beschlagnungsexperimenten der TU Clausthal untersucht. Ebenso wie bei der CSLM wird auch hier das Probenmaterial sequentiell, allerdings röntgenographisch abgescannt, so dass wiederum dreidimensionale Darstellungen von Gesteins- bzw. Porenstrukturen möglich sind (Abb. 54). Diese Darstellung und die, über theoretische Grundlagen und Funktionen dann auch quantitativ ableitbaren Gesteinsparameter (z.B. Porosität, Permeabilität, Fließgeschwindigkeiten potentieller Fluide, etc.) sind extrem komplex und nur mit zu Clustern verbundenen Computern zu bewerkstelligen. Daher sind auch hier lediglich erst vorläufige Ergebnisse dargestellt, wobei ähnlich wie bei den CSLM-Untersuchungen, die Interpretation aus Vergleichen von zweidimensionalen Darstellungen beruht. Diese bestätigt jedoch die bereits mittels CSLM gemachten Überlegungen, über eine bevorzugte Lösung von tonig-hämatitischen Klastenüberzügen, vor allem in den roten Sandsteinen und damit einen wahrscheinlichen Porositäts- und Permeabilitätsanstieg nach den Beschlagnungsexperimenten.

Zudem wurden in den  $\mu$ -CT-Untersuchungen sehr helle Phasen im Porenraum einiger Altmark-Proben festgestellt. Solche Phasen konnten in anderen Proben der FSU Jena mittels Mikrosondenanalysen als Fe- und Mg-reiche sideritische bzw. dolomitische Karbonate charakterisiert werden.

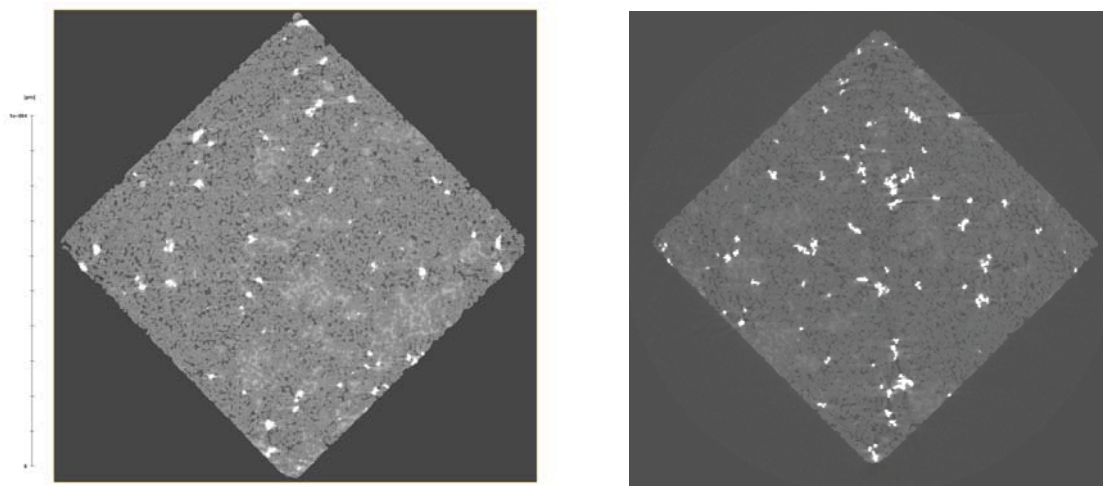


Abb. 54: Darstellung zweier röntgenographisch hergestellter Sequenzen aus einer Probe mit  $\mu$ -CT-Methode. Deutlich wird die heterogene Verteilung der Porosität (schwarz) und porenfüllenden Zementphasen (hellgrau), die einen großen Einfluss auf einen möglichen Fluidfluss haben. In dunkelgrau sind andere Mineralphasen dargestellt, die vereinzelt auftretenden weißen Bereiche sind vermutlich ankeritische Karbonate (s. Disk. EMPA-REM).

Durch eine, z. Zt. durchgeführte Datenprozessierung können auch mit dieser Methode 3D-Modelle des Gesteinsgefüges/Porenraumes (Abb. 55) und numerische Simulationen u.a. des Fluidflusses durchgeführt werden.

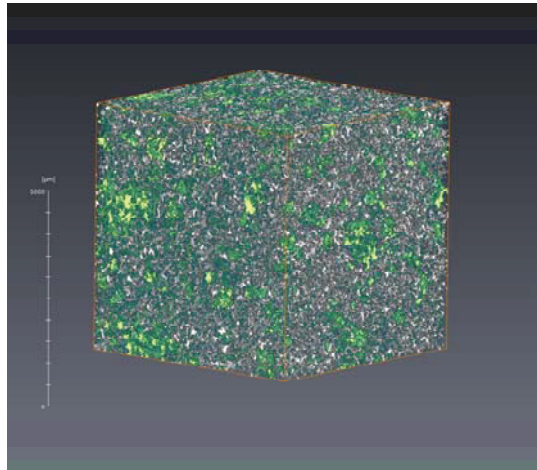


Abb. 55: Darstellung eines 3D-Modelles zur Porenstruktur eines Sandsteines der Altmark. In grün ist durch Zementphasen gefüllter Porenraum dargestellt.

### BET- (Brunauer-Emmett-Teller) Methode

Mit der BET-Methode (Brunauer et al., 1938) wurde durch eine Stickstoffexposition von kleinen ( $\sim < 0.3 \text{ mm}$ ) Gesteinstrümmern das Absorptions- und Desorptionsverhalten und damit der Anteil von spezifischen (reaktiven) Mineraloberflächen in den Proben an der TU München bestimmt.

Die Messungen belegten einige bemerkenswerte Beziehungen zwischen spezifischen Mineraloberflächen und geochemischen Elementgehalten und damit wiederum dem mineralogischen Gesteinsbestand (Pudlo et al., 2010 C). Es zeigte sich dabei ein Anstieg der Reaktivität (= spezifischen Mineraloberflächen - SMO) mit steigenden K-, Al- und Fe-Gehalten in den Proben (Abb. 56), die auf einen höheren Anteil von Hämatit und K-führenden Tonmineralen (Illiten) zurückzuführen ist. Ein solcher Zusammenhang zwischen SMO und Tonmineralen ist sehr wahrscheinlich, da in (sedimentären) Gesteinskomponenten Tonminerale, die mit Abstand größten spezifischen Oberflächen aufweisen (z.B. Anbeek, 1992). Zudem sinkt die SMO mit steigender Permeabilität, die vor allem durch Tonminerale (und den Zementanteil) in den Altmark-Sandsteinen kontrolliert ist (vergl. Kap. II.1.3 – Parametrisierung).

Diese Beziehungen zwischen Mineralbestand und SMO (gekoppelt mit den Ergebnissen aus den Parametrisierungsarbeiten) sind von großer Bedeutung für Fluid-Gesteinsreaktionen bzw. deren Modellierung, da sie Aufschluss über das Ausmaß solcher



Prozesse in Sedimenten geben können. Eine Publikation zu den Beziehungen zwischen SMO und geochemischer/ mineralogischer Gesteinszusammensetzung ist in Vorbereitung (Pudlo et al., in prep. A).

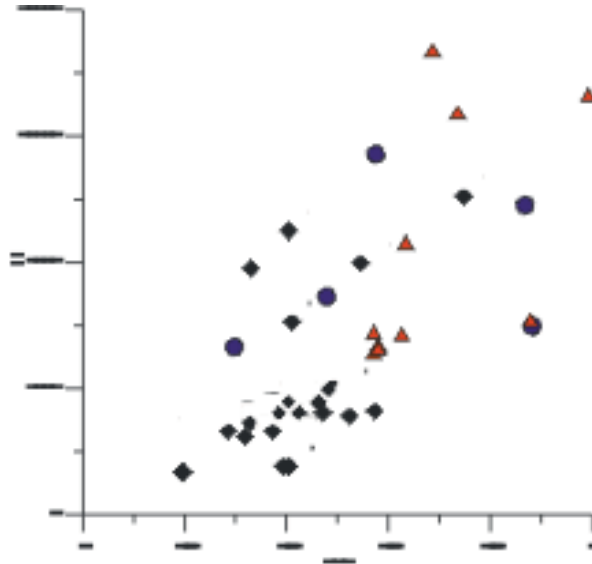


Abb. 56: Der Anteil der spezifischen Mineraloberflächen (BET in  $m^2$ ) steigt mit zunehmenden Fe-Gehalt (in ppm) und weist damit auf einen großen Einfluss von Hämatit in möglichen Reaktionen hin. Die Symbole charakterisieren verschiedene Bohrungslokalitäten in der Altmark.

### **Die mineralchemischen und Grenzflächenuntersuchungen belegen**

- In den untersuchten Sandsteinen treten vier unterschiedliche Karbonatphasen auf: Calcit, Mn- (und Fe-) führender Calcit, ankeritisch/dolomitische Calcite und Synchronit.
- Calcit ist frühdiagenetischer Herkunft und wurde im Laufe der Diagenese unterschiedlich stark gelöst – bevorzugt in den gebleichten Sandsteinen. Die anderen drei Karbonatphasen wurden durch Fluid-Mineralreaktionen in einem späten Diagenesestadium gefällt.
- Die Lösungsstrukturen sind selbst im Dünnschliffmaßstab heterogen, entwickelten sich aber bevorzugt entlang von Spaltbarkeiten, über "etch pits" bis hin zu sehr stark korrodierten, rauhen Oberflächen.
- Karbonate in roten und gebleichten Sandsteinen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung, wobei in den roten Gesteinen vor allem nahezu reine Calcite auftreten.
- Die Kutane bestehen aus dichten Verwachsungen aus illitischen und chloritischen Tonmineralen, in denen zu dem nm-große detritische

- Phasen, wie Quarz, Albit, Apatit sowie  $\text{FeO}_x$ - und  $\text{TiO}_x$ -Minerale (Hämatit ? bzw. Anatas ?) eingelagert sind.
- Diese Kutane sind zu den überzogenen Mineralklasten hin sehr dicht, weisen mit zunehmender Nähe zum Porenraum hin jedoch ein eher lockeres Gefüge mit Mikroporosität auf.
  - In solchen lockeren Kutanbereichen sind Illite und Chlorite bereits deutlich unterscheidbar, wobei in Mikroporen kleine garbenförmige Chlorite auftreten können.
  - Das lockere Gefüge der Kutane am Porenrand und das Auftreten dieser kleinen Chloritgarben deuten auf Lösungsvorgänge, wahrscheinlicher aber auf Umkristallisationsprozesse hin, bei denen schlecht kristallisierte Tonmineralphasen zunehmend kristalliner wurden – diese bessere Kristallinität ist mit einer Volumenreduzierung dieser Phasen verbunden. Diese Beobachtung unterstreicht die Bedeutung von nm – bis  $\mu\text{m}$ -großen Mineral-Fluidgrenzflächen für den Reaktionsverlauf in Fluid-Gesteinsreaktionen.
  - Subtangente Chlorite und Faser-/Maschenillite sind besonders in den gebleichten Sandsteinen in den freien Porenraum hinein gewachsen, wobei dieses Wachstum annähernd gleichzeitig erfolgte. Dies weist auf Fluidveränderungen während dieser Prozesse hin, da Illite unter neutralen bis leicht sauren pH-Bedingungen, Chlorite dagegen eher im alkalischen Milieu gebildet werden.
  - Die Chloritzusammensetzung ist in roten und gebleichten Sandsteinen verschieden, wobei in den Chloriten der roten Gesteine höhere Fe- und  $\text{Al}^{\text{IV}}$ -Gehalte vorliegen.
  - Das enge gemeinsame Auftreten von kompositionell unterschiedlichen Chloriten widerspricht einer Anwendung von Chloritzusammensetzungen als Geothermometer. Vielmehr belegen diese Unterschiede die Bedeutung des geo-/hydrochemischen Mikromilieus (Fluidzusammensetzung) bei der Chloritbildung.
  - Das gemeinsame Vorkommen von (Fe-freien) Calciten mit Fe-reichen Chloriten in den roten Sandsteinen und Fe-führenden Calciten mit Fe-armen Chloriten weist auf Reaktionen hin, wie sie u.a. von Hutcheon et al. (1980) für ähnliche Mineralparagenesen in einem  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ -System postuliert sind.
  - Als wahrscheinlich letzte authigene Bildung in den untersuchten Sandsteinen ist eine 2. Generation von Anhydritzementen sowie von Baryt und Synchisiten anzusehen, die authigene Tonbildungen überwachsen und sub- bis euhedral im Porenraum vorliegen.

- Eine Abfolge von:  
Kutan-/Calcit-/Feldspat-/Klastenlösung → Illit-/Chlorit-/Mn-Fe Calcit-  
bildung → Bitumenmigration (petrographisch und geochemisch belegt  
– Kap. II.1.3 und II.1.6) → Anhydrit-, Baryt- und Synchisit-  
Präzipitation  
ist wahrscheinlich – wobei sich bei diesen Reaktionen wechselnde  
Bildungs-/Lösungsbedingungen (pH-Wertschwankungen) für die  
betroffenen Mineralphasen einstellen.
- Diese Fluid-Gesteinsreaktionen stehen im Zusammenhang mit der  
Reaktivierung von Bruchsystemen in der Altmark durch  
Inversionstektonik in der Trias/dem Jura. Dabei dienten diese  
Störungen als bevorzugte Migrationsbahnen für Karbonwässer, die  
während ihres Aufstieges durch die Rotliegend-Vulkanite an einigen  
Elementen (z.B. Seltene Erdelemente) angereichert wurden.
- Vergleiche an Proben vor und nach Beschlagungsexperimenten mit  
CO<sub>2</sub>-führenden Fluiden belegen eine Lösung von Zementphasen  
(Karbonat, Anhydrit), aber wahrscheinlich auch von Kutanen. Damit  
treten hier ähnliche Reaktionen auf, wie sie auch für die  
Bleichungsvorgänge in den pristinen roten Sandsteinen der Altmark  
wahrscheinlich sind.

### **II.1.5 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen (RDA/XRD)**

Neben der (sub-) mikroskopischen Bestimmung des Mineralbestandes der Altmark-Sedimente, wurde dieser auch mit der RöntgenDiffraktometrie-Analyse/X-Ray Diffraction Analyses (RDA/XRD) bestimmt. Hierzu wurden aufgemahlene Gesamtgesteinspulver als Pulverpräparate sowie aus abgetrennten Tonfraktionen (< 2  $\mu\text{m}$ ) an Texturpräparaten diese Korngröße qualitativ und (semi-) quantitativ mittels des Programmes MacDiff (Petschick, 2002) bestimmt. Dabei lagen die Messbereiche jeweils im Bereich zwischen 3 – 70° $\Theta$ , wobei die Tonfraktionen nach drei, aufeinander folgenden Behandlungen gemessen wurden

- unter Normalbedingungen (luftgetrocknet, bei Raumtemperatur);
- glykolgesättigt (nach 24-stündiger Sättigung mit Glykol im Exsikkator);
- getempert (nach Aufheizung auf 550°C für 1 Stunde im Muffelofen).

In einigen Gesteinsproben konnte keine ausreichende Menge ( $\sim$  0.5 g) an Tonfraktion mittels der eingesetzten Atterberg- und Zentrifugenverfahren gewonnen werden. Dabei handelte es sich um gebleichte Sandsteine, die (makro- und mikroskopisch) einem äolischen Sedimentationsraum zugeordnet wurden. Diese Einstufung wurde durch das Fehlen solcher Tonmineralphasen weiter unterstützt, da sich (reife) äolische Sedimente, besonders von äolischen Dünenkörpern, häufig durch sehr gute Sortierungen von fast ausschließlich psammitischen Bestandteilen mit keinem oder nur geringen Tonanteilen auszeichnen.

Bedingt durch die bereits mikroskopisch festgestellte Quarz-Dominanz und die, mittels RDA komplexen oder umstrittenen Feldspat-Charakterisierungen (Reflexüberlagerungen durch den hohen Quarzanteil, minimalste Winkelabweichungen bei unterschiedlichen Feldspatzusammensetzungen) war die Aussagekraft der Gesamtgesteinspräparate beschränkt. So wurden bei diesen Messungen lediglich Quarz, Kalifeldspat, Albit und in einigen Fällen auch Hämatit identifiziert – dabei ist zu berücksichtigen, dass Mineralphasen im allgemeinen erst bei Gehalten von > 3 – 5 % mit der RDA-Methode nachweisbar sind. Daher wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf die Messung solcher Präparate verzichtet.

Im Gegensatz hierzu wurden durch RDA-Messungen an den Tonfraktionen - die definitionsgemäss zu annähernd 100% aus Tonmineralphasen bestehen – vor allem Illit und Chlorit bestimmt (Abb. 57). Akzessorisch konnte in einigen Proben auch Quarz und/oder Calcit, sowie eine bisher nicht eindeutig identifizierte 11.3 Å Mineralphase nachgewiesen werden. Eine solche 11.3 Å Phase wird auch von Schöner (2006) aus Rotliegend-Bohrungen des Norddeutschen Beckens beschrieben und als vermutliche Zeolithminerale (Offretit, Erionit) oder Tobermorit, einem Ca-Si-Hydrat interpretiert. Dieses Hydrat ist als hydrothermales Alterationsprodukt in Karbonatgesteinen im

Temperaturbereich 300 – 800°C bekannt (Taylor, 1959). Im Altensalzwedel Block könnte daher das Auftreten von Tobermorit (?) möglicherweise mit den (Karbonat-) Lösungsvorgängen durch Fluid-Gesteinsreaktionen während der späten Diagenese verbunden sein.

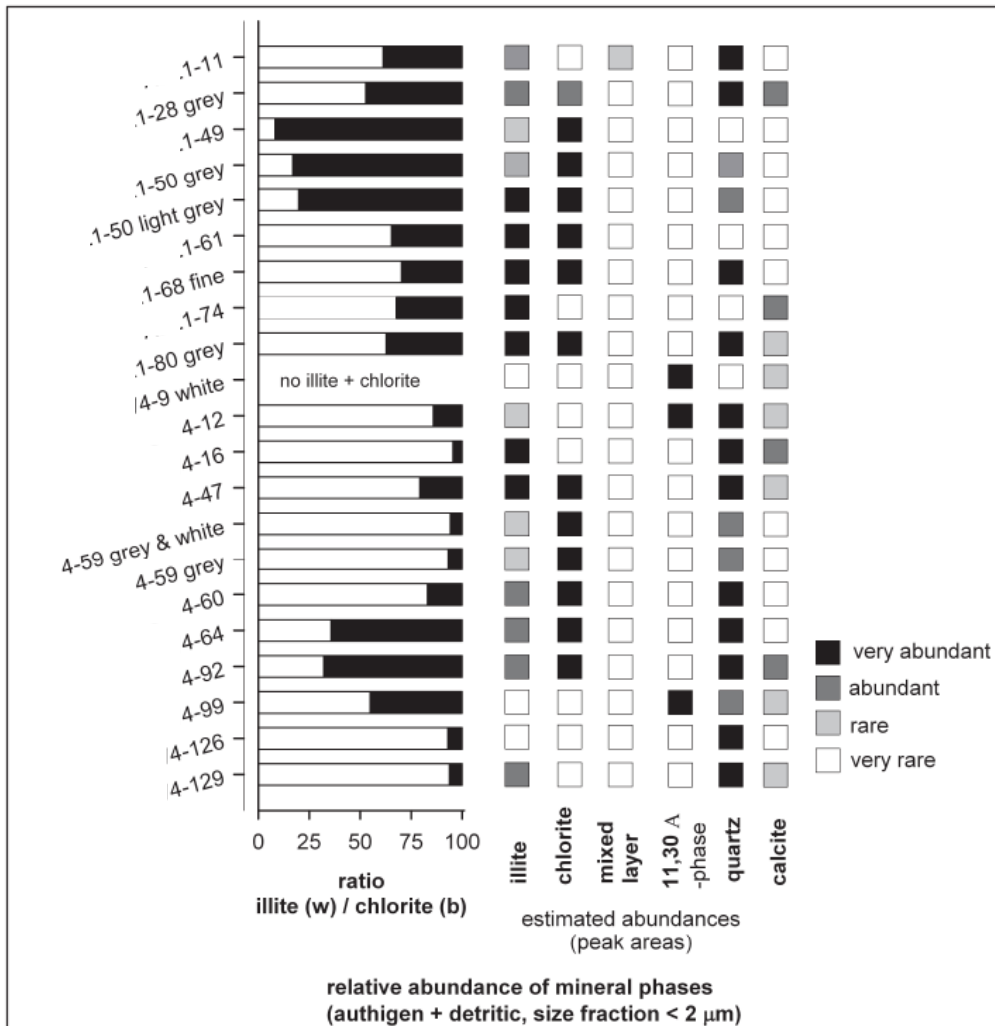


Abb. 57: Mineralbestand der Tonfraktionen einiger Sandsteinproben in der Altmark. Rote Sandsteine enthalten dabei höhere Anteile an Illit (Illit/Chloritverhältnisse > 50), der besonders in den Matrixanteilen und den Kutanen gebunden ist. In den gebleichten Gesteinen tritt vermehrt vor allem authigener Chlorit auf (Illit-Chlorit-Verhältnisse < 50). Aus Kohlhepp (2012).

Die (semi-) quantitative Auswertung der Tonfraktionen nach Weir et al. (1975) belegt erhöhte Gehalte von Illit in roten Sandsteinen (Illit-Chlorit-Verhältnisse > 50), und Chlorit in den gebleichten/alterierten Sedimenten (Illit-Chlorit-Verhältnisse < 50 – Abb. 57). Dabei belegen die mittleren (in den roten Sandsteinen) bis hohen (in den gebleichten Gesteinen) Verhältnisse zwischen gerad- und ungradzahligen Chlorit-Basisreflexen mittlere bis hohe Fe/Mg-Verhältnisse (Curtis et al., 1985). Damit wurden die mikroskopischen und submikroskopischen Beobachtungen bestätigt, dass sich die

unterschiedliche Farbgebung der Gesteine auch im Tonmineralbestand und damit implizit in der Zusammensetzung der Klastenüberzüge bzw. der Porenraum-Mineralgrenzflächen widerspiegelt. Kaolinit wurde in den Probenmaterial nicht gefunden.

Ein weiterer Ansatz zur Evaluierung von möglichen (ton-) mineralogischen Unterschieden zwischen roten und gebleichten Sandsteinen und einer Abschätzung der (Ton-) Bildungsbereiche erfolgte über die Auswertung der Halbwertsbreiten (= "peak"-Breiten) von Basisreflexen der Illit- und Chloritphasen, bei 10 bzw. 7 oder 14 Å. Diese Parameter, für Illit "IC" oder "Kübler Index" bzw. für die Chloritkristallinität "CC" (z.B. Kübler, 1968; Yang and Hesse, 1990; Läufer et al., 1997) dienen vor allem als Maß der Kristallinität und damit als Hinweis über Temperatur- (und Druck-) Bedingungen für solche Tonmineralbildungen. Obwohl diese Kristallinität neben den p-/T-Bedingungen, vor allem von der originären Sedimentzusammensetzung, Porosität, Permeabilität, Formationsfluidzusammensetzung, etc. bestimmt wird und damit eine exakte Temperatur- (Teufen-) Angabe nicht möglich ist (z.B. Füchtbauer, 1988), erlauben sie doch, besonders in Kombination von IC und CC, eine Grobabschätzung der Bildungsbereiche. Im Altensalzwedel Block weisen Illite und Chlorite aus den roten Sandsteinen  $IC = \sim 0.3 - 0.65$  bzw.  $CC = \sim 0.15 - 0.3$  (Abb. 58) auf, die auf (früh-) diagenetische bis anchimetamorphe Bedingungen hinweisen. Während die Illit-Kristallinitäten in den gebleichten Sandsteinen mit  $IC = 0.25 - 0.7$  im Bereich der Illite aus den roten Sandsteinen liegen, zeichnen sich die Chlorite in diesen gebleichten Sedimenten durch eine annähernd konstante Chlorit-Kristallinität, bei  $\sim 0.2$  aus – die Tonmineralbildungen reichen damit wiederum von diagenetisch bis anchimetamorph (Abb. 58) und belegen zum einem eine annähernd gleiche Versenkungs-/Kristallisationsgeschichte, zum anderem aber auch eine getrennte Entwicklung von roten und gebleichten Sedimenten (belegt durch die unterschiedliche CC-Entwicklung) während der Diagenese. Unter Berücksichtigung lediglich der niedrigen Chlorit-Halbwertsbreiten von  $\sim 0.2$ , vor allem in den gebleichten Sandsteinen wäre damit eine Einstufung der postulierten Fluid-Gesteinsreaktionen im Grenzbereich zwischen Diagenese und Metamorphose ("Anchimetamorphose") möglich (Yang and Hesse, 1990). Der Übergang von Diagenese zu Anchimetamorphose ist wiederum von verschiedenen Faktoren abhängig, wird allgemein jedoch im Bereich von  $\sim 200 - 250^\circ\text{C}$  angesiedelt. Die relativ homogenen CC-Werte sprechen dabei für einen hohen Anteil von authigenen Chloritmaterial in den Proben, während die Varianz der Illitkristallinitäten wahrscheinlich vor allem auf wechselnde Anteile von frühdiagenetisch gebildeten Illiten (in den Kutanen) mit breiten Halbwertsbreiten und spätdiagenetischen authigen Faser- und Maschenilliten mit schmalen Halbwertsbreiten bedingt ist. Wie bereits im Kap. II.1.4 belegt, ist der Unterschied zwischen Chloriten in roten und gebleichten Sandsteinen, auch durch mineralchemische und (mikro-) morphologische Merkmale nachweisbar und durch unterschiedliche Reaktivitäten von ton- und zementreichen, niederpermeablen (roten) und ton- und zementarmen, permeablen (gebleichten) Sandsteinen mit migrierenden Fluiden erklärbar.

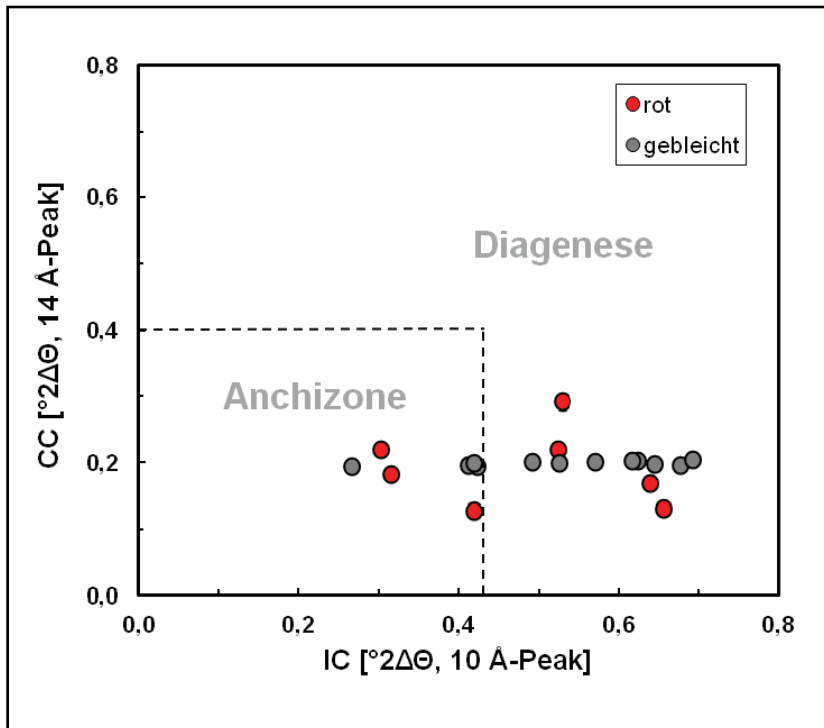


Abb. 58: Durch die Kombination der Illit- und Chloritkristallinitäten (IC bzw. CC) sind Aussagen zu den Bildungsbedingungen dieser Tonmineralphasen möglich. Die Mehrzahl der Proben ist dabei einem diagenetischen Bildungsstadium zuzuordnen. Auffällig ist die Konstanz der CC-Werte besonders in den gebleichten Proben, die auf eine homogene Zusammensetzung der chloritischen Phasen hinweisen, während die variierenden IC-Werte vermutlich durch wechselnde Verhältnisse zwischen früh- und spätdiagenetischen Illiten zurückgeführt werden können.

### **Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen belegen:**

- Quarz-, Feldspat- und Karbonatminerale bilden in den meisten untersuchten Proben die Hauptanteile im Mineralbestand.
- Die Tonmineralfraktion wird in den roten, meist tonreicheren (Matrixanteil) Proben durch Illit, in den gebleichten Sandsteinen von Chlorit dominiert.
- Die große Varianz der Illitkristallinitäten ist Ausdruck des Auftretens verschiedener Illittypen - frühdiaagenetische Illite in den Kutanen besitzen dabei breite, spätdiagenetische Faser- und Maschenillite schmale Halbwertsbreiten.
- In den roten Sandsteinen variiert die Chloritkristallinität leicht, weist damit wiederum auf chloritische Bestandteile in den

frühdiagenetischen Kutanen und auch auf spätdiagenetische Chloritbildung hin.

- Im Gegensatz hierzu zeigen die Chloritkristallinitäten in den gebleichten Sandsteinen nahezu konstante Werte und belegen damit eine große Dominanz von spätdiagenetischen Chlorittypen.
- Die Chloritbildung in der Altmark erfolgte vermutlich eher im anchizonalen Bereich und damit bei Temperaturen von  $\sim 200 - 250^\circ\text{C}$  – die nach (sub-) mikroskopischen Untersuchungen postulierte annähernd gleichzeitige Bildung von Chlorit und Faser-/Maschenilliten würde demnach für die Präzipitation dieses Illittypes annähernd gleiche Bildungstemperaturen implizieren.



## II.1.6 Geochemische Untersuchungen

Die Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenelementen (einschließlich Seltenen Erdelementen – SEE) erfolgte an Pulver-/Presstabletten und Schmelz-/Glaspräparaten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und an HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-Totalaufschlüssen mit Inductively Coupled Plasma und angeschlossener Optical Emission und Mass Spectroscopy (ICP-OES/MS). Dabei wurden pristine rote und alterierte/gebleichte Sandsteine vor und nach den, an der TU Clausthal durchgeführten CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimenten untersucht, um eventuelle chemische Unterschiede infolge dieser Versuche zu evaluieren.

In der geochemischen Darstellung für Sandsteine von Herron (1988) werden, als Ausdruck des Quarz- und Feldspatbestandes der Sedimente, das Verhältnis zwischen SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>O, als Index für den Bestand an Fe/Mg- und Tonmineralen aufgetragen – damit spiegelt dieses Diagramm auch die chemische Reife der Sandsteine wider, da Fe-führende Mineralphasen im allgemeinen als instabil während Alterations-/Verwitterungsprozessen gelten. Nach dieser Klassifikation können die Gesteine des Altensalzwedel Blocks in der Altmark als Subarkosen mit einer Tendenz hin zu Sublithareniten angesprochen werden, so dass diese Einordnung mit der mikroskopischen Einstufung nach McBride (1963) in Abbildung 20 übereinstimmt.

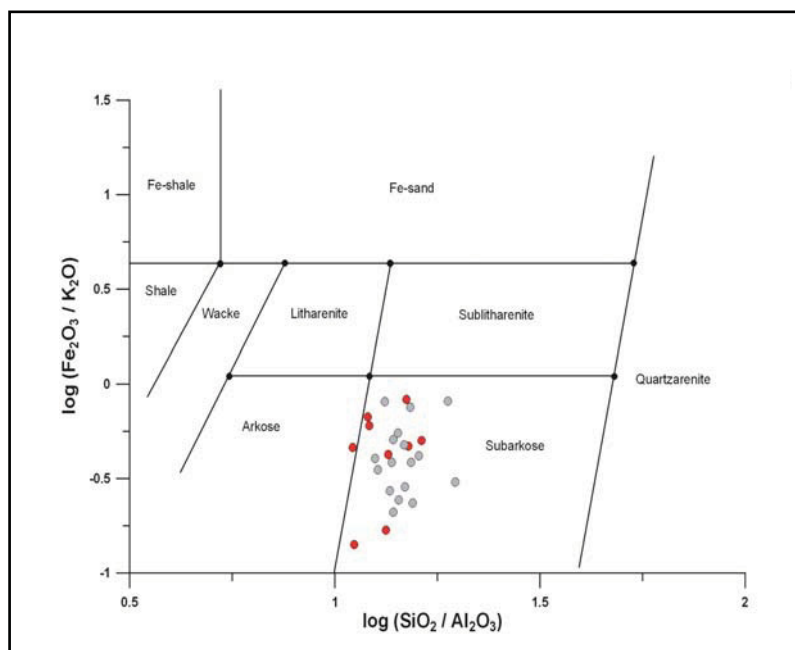


Abb. 59: Nach der Nomenklatur von Herron (1988) werden  $\log(\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3)$  gegen  $\log(\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{K}_2\text{O})$  genutzt um die Reife der Gesteine auszudrücken; demnach treten in der Altmark Subarkosen mit einer Tendenz zu Sublithareniten auf.

Diskussion der Ergebnisse an roten und gebleichten Sandsteinen **vor** den Experimenten

Die meisten Elementgehalte in den roten und gebleichten Sandsteinen sind annähernd gleich, wobei jedoch die Konzentrationen in den gebleichten Proben meist zu (leicht) geringeren Werten tendieren. Dies betrifft vor allem die (meist siderophilen) Elemente, wie Ti, V, Cr, Co, Sc, aber auch die SEE sowie Ca und S und weniger deutlich und einheitlich Fe (Abb 60, 61). Deutlicher werden die chemischen Unterschiede zwischen diesen beiden Gesteinstypen jedoch bei Betrachtung von Elementkorrelationen. In den roten Sandsteinen sind solche Beziehungen meist deutlich ausgebildet; sie fehlen aber häufig in den gebleichten Gesteinen (z.B. Abb. 60, 62).

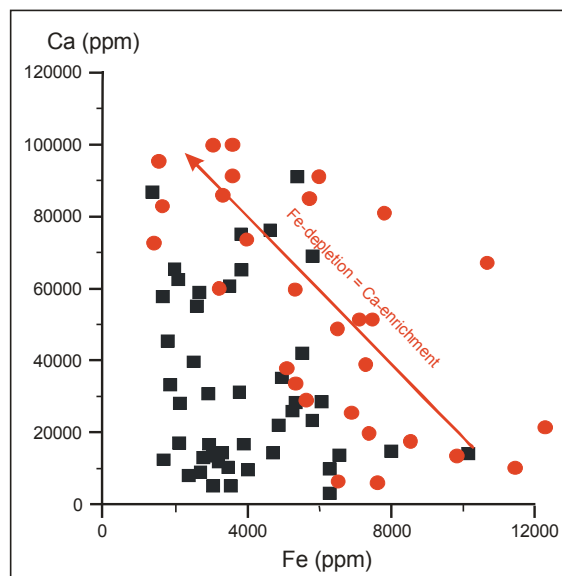


Abb. 60: Ca- und Fe-Gehalte in roten und gebleichten Sandsteinen (rote bzw. schwarze Symbole). In roten Gesteinen ist eine negative Korrelation zwischen diesen beiden Elementen zu erkennen, während die Gehalte in den gebleichten Sandstein unregelmässig variieren.

Lediglich die siderophilen Elemente korrelieren in beiden Sandsteintypen deutlich mit dem Fe-Gehalt und bestätigen damit Substitutionsprozesse zwischen diesen Elementen. Die tendenziell höheren Fe- (und K-) Gehalte in den roten Sandsteinen (Abb. 60) weisen auf eine Beziehung zu den dort verstärkt auftretenden (tonig-hämatitischen) Klastenüberzügen hin, wobei die Hämatitkomponente die Rotfärbung dieser Gesteine bewirkt. Dieser Zusammenhang wird auch durch die Korrelation zwischen P und Fe gestützt, da P (in Form von Apatit) auch als Bestandteil dieser Kutane im Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen wurde (Abb. 37) und somit geringere P-, K- und Fe-Gehalte mit einem relativ geringeren Anteil an tonig-hämatitischen Material erklärt werden können.

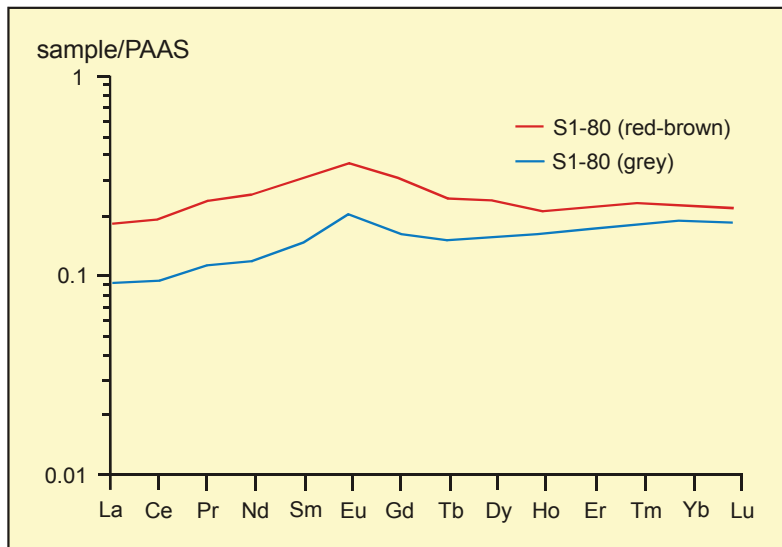


Abb. 61: PAAS (Post-Archean Australian Shales – Taylor and McLennan, 1985) normierte SEE-Gehalte aus einer zweifarbigen Probe, in der die roten Teile erhöhte SEE-Gehalte besitzen.

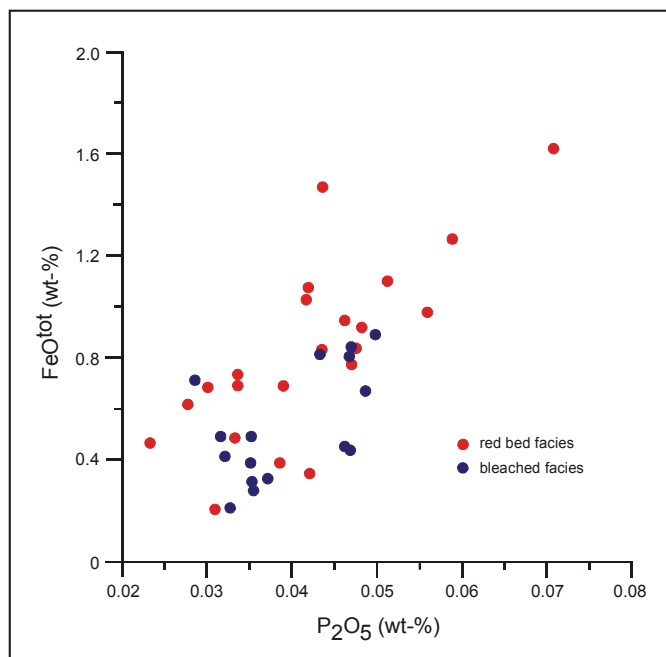


Abb. 62: Die  $Fe^{tot}$ - und  $P_2O_5$ -Gehalte sind in beiden Gesteinstypen positiv korreliert, wobei diese Korrelation in den roten Sandsteinen jedoch stärker ausgeprägt ist. Dieses Verhalten legt einen Zusammenhang zwischen hämatitisch-illitisch-chloritischen Kutanen und dort enthaltenen Apatiten nahe.

Diese Beziehung ist auch in Abbildung 60 deutlich – in der sinkende Fe- mit steigenden Ca (und S-; nicht dargestellt) Gehalten in den roten Sandsteinen deutlich negativ korrelieren. Dieses Elementverhalten ist durch frühdiagenetische Prozesse erklärbar (Pudlo et al., 2011A). In diesem Stadium wurde das noch lockere Gesteinsgefüge mit

seinem offenen Porenraum von tonigen, Fe-führenden Suspensionen überschwemmt, aus denen dann die (tonig-hämatitschen) Bestandteile als Klastenüberzüge sedimentierten – somit zeigen solche roten Gesteine erhöhte Gehalte an K und Fe. Auf einen anderen, aber auch frühdiagenetischen Prozess hingegen sind die erhöhten Ca- (und S-) Gehalte, bei gleichzeitig relativ niedrigen Fe- (und K-) Konzentrationen in den roten Gesteinen zurückzuführen. Ca und S sind Hauptbestandteile von Karbonat- und Sulfatmineralen, die in Playa-Ebenen in einem (semi-) ariden Klima in den offenen Porenraum der Sandsteinablagerungen ausgefällt werden, wobei diese in der Altmark als Calcit und Anhydrit erhalten sind. Damit belegen die erhöhten Gehalte dieser beiden Elemente eine Dominanz von Zementationsprozessen – infolge, verstärkter Eindampfung von, die Sandsteinablagerungen überdeckenden Wässern. Durch diesen Prozess war der Porenraum weitestgehend verfüllt/geschlossen, so dass aus eventuell nachfolgenden Überschwemmungsereignissen keine bzw. nur geringe Anteile von tonigem Material in das Sandsteingefüge sedimentiert werden konnten. Durch ein solches, für einen Playa-Ablagerungsraum typisches Szenario lässt sich die negative Korrelation zwischen Ca und Fe für die roten, durch die makro- und mikroskopischen Untersuchungen, als aquatisch dominiert charakterisierten Sandsteine (vergl. Kap. II.1.2 und II.1.3) einleuchtend erklären. Die (teilweise) hohen Fe- und Ca-Gehalte in den gebleichten Sandsteinen zeigen, dass auch die äolisch dominierten Sedimente von solchen Ereignissen betroffen waren – durch deren vor allem bessere Kornsortierung, deren (deutlicher ausgeprägter) Sedimentstrukturen, wie Schräg- und Horizontalschichtung und ihres primär angelegten niedrigeren Tongehaltes, waren jedoch spätere, diagenetische Lösungsvorgänge hier stärker wirksam und konnten so z.B. frühdiagenetische Zemente leichter lösen.

Der Einfluss dieser Ablagerungs- bzw. frühdiagenetischen Merkmale auf die Porosität und Permeabilität der Sandsteine wurden auch durch experimentelle Bestimmungen dieser Parameter an der TU Clausthal belegt. So zeigen rote, aquatisch dominierte Sandsteine selbst bei stark variierenden Ca- und Fe-Gehalten nahezu konstant niedrige Porositäten (und Permeabilitäten), während diese in den gebleichten, äolischen Sandsteinen bei annähernd gleichen bis leicht niedrigeren Elementgehalten teilweise extrem erhöht sind. (Abb. 63, 64). Dies belegt, dass für die Entwicklung der Porosität (und Permeabilität) während der späteren Diagenese, die primären, während der Ablagerung angelegten Sedimenteigenschaften, eine herausragende Bedeutung besitzen. Diese Beziehung wird auch in Abbildung 65 deutlich, in dem die beiden Hauptfaziestypen und deren Gesteinsfarben gegen Porosität und Permeabilität dargestellt sind – dabei ist eine markante Trennung zwischen gebleichten, äolischen und roten, aquatisch dominierten Gesteinen erkennbar, lediglich im Bereich der Flußrinnenfüllungen gibt es einige Überschneidungen (Pudlo et al., 2011 A).

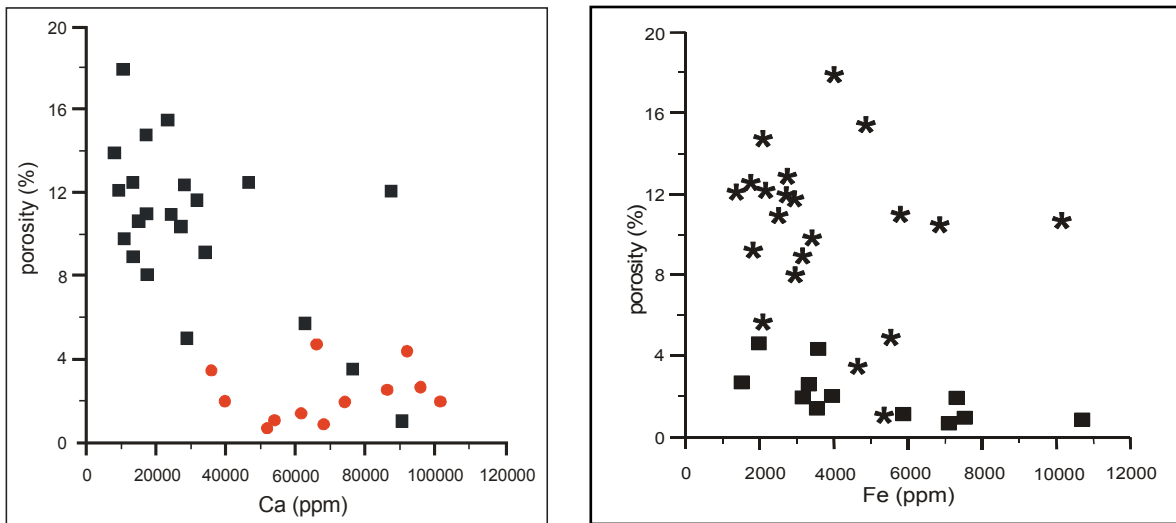


Abb. 63 (links): Während in den roten Sandsteinen bei stark sinkenden Ca-Gehalten kein markanter Anstieg der Porosität festzustellen ist (rote Symbole), steigt diese bei relativ geringer Ca-Abnahme in den gebleichten Gesteinen (schwarze Symbole) stark an.  
Abb. 64 (rechts): Im Gegensatz zu Abbildung 63 tritt in beiden Gesteinstypen eine Zunahme der Porosität – wenn auch mit unterschiedlichen Tendenzen – mit sinkenden Fe-Gehalten (wahrscheinlich infolge von Matrix- und Kutanalteration) auf. Quadrate = rote, Sterne = gebleichte Sandsteine.

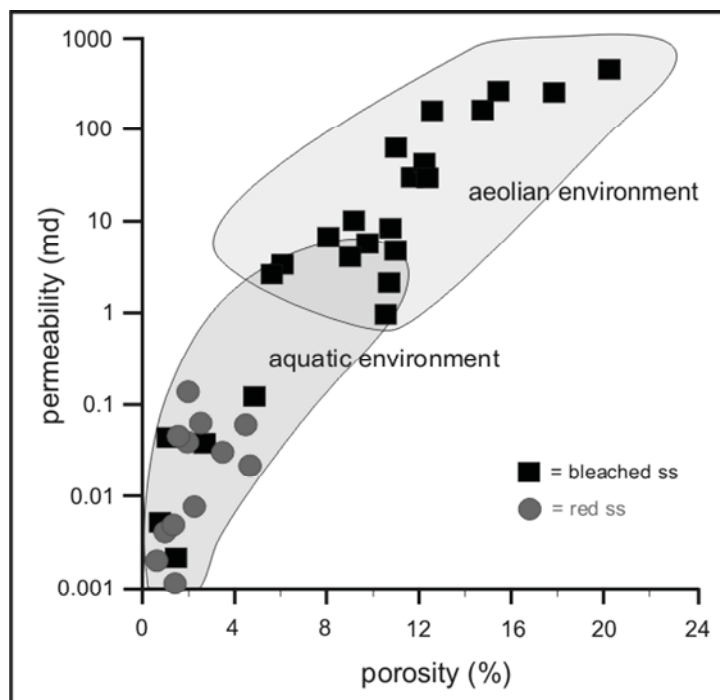


Abb. 65: Rote Sandsteine treten vor allem im fluviatilen/aquatischen Milieu auf und besitzen nur geringe Porositäten und Permeabilitäten, während im äolischen Ablagerungsraum meist gebleichte Gesteine mit hohen Poro-Perm-Werten vorliegen.

Die spätdiagenetischen Prozesse fanden wahrscheinlich im Rahmen einer Kohlenwasserstoff-Infiltration statt. Darauf deuten u. a. die (sub-) mikroskopischen Beobachtungen (z.B. Bitumenschlieren über authigen gebildeten subtangentialen Chloriten, Faser- und Maschenilliten und angelösten Feldspäten sowie das Auftreten von sub- bis euhedralen SEE-reichen Calciten - "Synchysiten" und porenfüllenden Baryt) und der Nachweis von Kohlenwasserstoffverbindungen insbesondere in den gebleichten Sandsteinen (s.u. – DEGAS) hin. Das Auftreten von Gesteinsbleichung, authigener Illitformation und Kohlenwasserstoffmigration ist dabei ein häufig beobachtetes Phänomen (Schöner, 2006). Dieser Vorgang war in der Altmark neben Minerallösungs- und Kristallisationsprozessen auch mit einem chemischen Massentransfer verbunden, der jedoch die (rezent) gebleichten Sandsteine unterschiedlich stark beeinflusste. Beleg hierfür sind zum einem die große Streuung der geochemischen Daten (z.B. Abb. 60) und zum anderem eine Elementanreicherung, in den grauen, bitumenführenden Sandsteinen im Vergleich zu den weißen, ebenfalls alterierten Gesteinen (Abb. 66), wobei die primär angelegten Gesteinsparameter (s. o.) wahrscheinlich die Effektivität dieser Fluid-Mineralreaktionen und damit des Massentransfers kontrollierten. Dabei können zwei Arten des Massentransfers unterschieden werden. Eine Um-/Verlagerung der Elemente innerhalb der untersuchten Rotliegend-Sandsteine ist durch die teilweise gleich hohen Fe-Gehalte in den roten und gebleichten Sandsteinen belegt (z.B. Abb. 60, 62) – wobei, trotz unterschiedlicher Gesteinsfarben in beiden Gesteinstypen gleiche Fe-Konzentrationen auftreten können. Dies belegt, dass diese Farbgebung nicht durch den Gesamt-Fe<sup>tot</sup>-Gehalt kontrolliert wird, sondern durch das Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Verhältnis kontrolliert wird, wobei der hohe Fe<sup>tot</sup>-Gehalt in den gebleichten Proben in den, mikroskopisch festgestellten, gelblich-bräunlichen Fe-Oxid/Hydroxidschlieren gebunden ist (Pudlo et al., 2011B). Ein weiterer Massentransfer bzw. eine Elementzufuhr fand wahrscheinlich aus dem Liegenden statt. Darauf deuten u.a. die relative Elementanreicherung in den grauen Sandsteinen (Abb. 66) und das Auftreten der authigenen Synchysite hin. So sind solche SEE-reiche Calcite auch von Hartmann (1997) aus norddeutschen Rotliegend-Sandsteinen berichtet, die wahrscheinlich aus, aus dem Karbon stammenden (kohlenwasserstoffführenden) Fluiden in den Rotliegend Sandsteinen ausgefällt wurden. Die SEE-Anreicherung (und auch anderer Elemente) in diesen Fluiden bzw. später in den Rotliegend-Sandsteinen sind dabei ein Produkt von Lösungsvorgängen in den durchströmten Rotliegend-Vulkaniten während des Aufstieges der Wässer entlang von Bruch-/Störungssystemen in der Trias/dem frühen Jura. Eine Herkunft solcher Fluide in Rotliegend-Sandsteinen des Norddeutschen Beckens sind von Lüders et al. (2005) nachgewiesen sowie die Relevanz von tektonischen Schwächezonen in der Altmark für einen solchen Fluidaufstieg u.a. von Schumacher und May (1993) belegt worden. Die Präsenz von Synchysiten ist wegen deren hoher SEE-Gehalte bei gleichzeitig relativ niedrigen SEE-Gehalten in den Sandsteinen auch geochemisch möglich. So plotten Proben, in denen rasterelektronenmikroskopisch Synchysit nachgewiesen wurde in Abbildung 67 nicht in einen möglichen Trend zwischen Th und

der (Summe der) SEE, sondern enthalten ~ mehr als doppelt so hohe SEE-Gehalte (rote Sternsymbole).

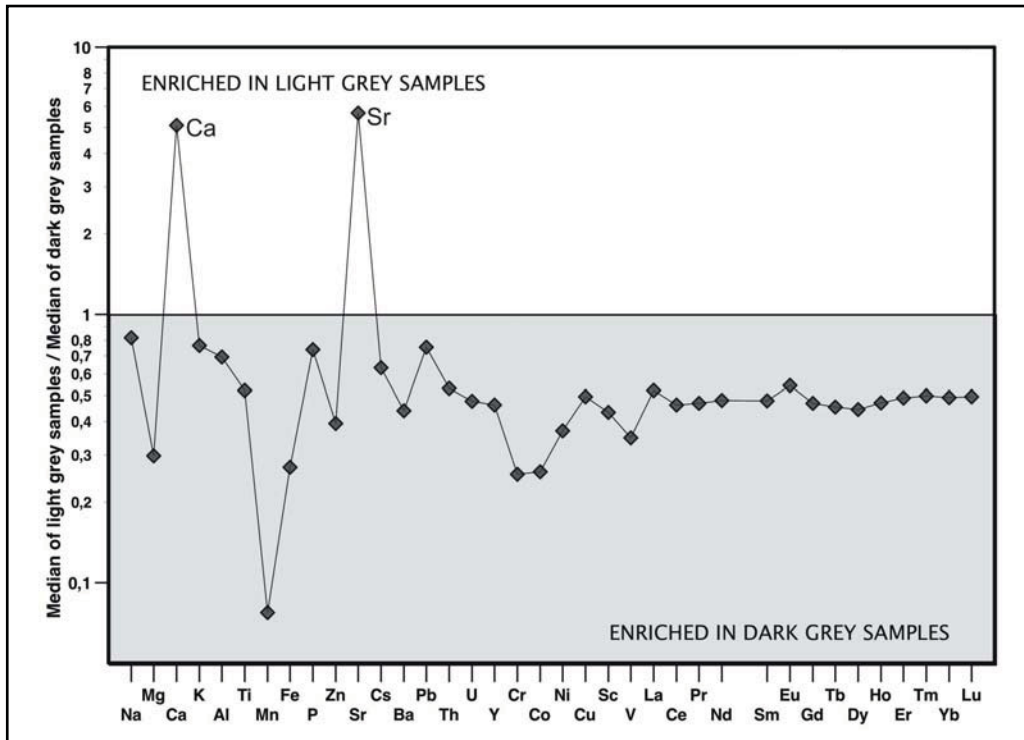


Abb. 66: Medianwerte der Elementverhältnisse zwischen hell- und dunkelgrauen Sandsteinen von Abbildung 69. In den dunkelgrauen, bitumenführenden Gesteinen sind mit Ausnahme von Ca und Sr alle Elemente angereichert. In den hellen Sandsteinen ist die Anreicherung mit dem hohen Anteilen von Anhydrit verbunden.

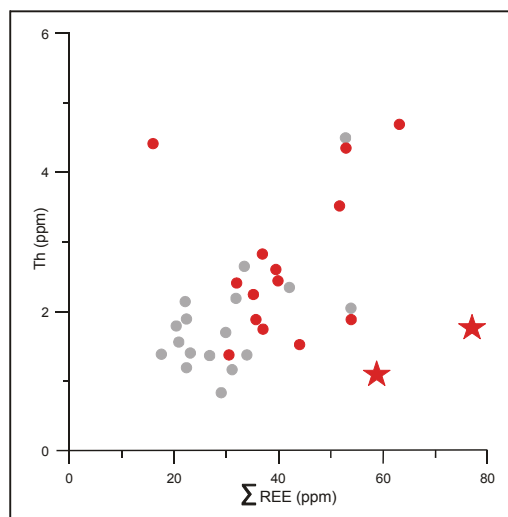


Abb.67: Der Gesamtgehalt von Seltenen Erdelementen zeigt eine schwache Korrelation mit dem Th-Gehalt. Synchisit-führende Sandsteine besitzen erhöhte SEE-Gehalte (rote Sterne.)

Die geochemischen Untersuchungen bestätigen somit die Bedeutung von frühdiagenetisch angelegten Sedimentmerkmalen für spätere Fluid-Gesteinsreaktionen im Rahmen der Sedimentversenkung. Diese späteren Prozesse waren, neben Minerallösungs- und -fällungsprozessen auch mit einem Massentransfer verbunden und führten zu unterschiedlichen Elementverhalten in weitestgehend, von diesen Fluiden unbeeinflussten, roten und den davon stark betroffenen gebleichten Gesteinen.

### Vergleich der geochemischen Datensätze von Probenmaterial **vor** und **nach** den Experimenten

Elementgehalte und -korrelationen in den roten und auch den gebleichten Sandsteinen, zeigen mit Ausnahme des Ca-Gehaltes keine signifikanten Unterschiede vor und nach den, durch die TU Clausthal durchgeführten CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimenten in Batch-Experimenten (Tab. 3). Variationen im Al-, K-, Fe- und Mg-Gehalt, typischen Komponenten der tonigen, illitisch-chloritischen Klastenüberzüge, liegen innerhalb der analytischen Fehlertoleranzen bzw. können auch durch geringe Gesteinsheterogenitäten im untersuchten Probenmaterial bedingt sein und erlauben somit keine Aussage zu Lösungs-/Fällungsreaktionen während dieser Versuche durch die geochemischen Daten. Allerdings weisen die (vorläufigen) Ergebnisse mittels  $\mu$ -CT und konfokalen Scanning Laser Mikroskop (CSLM) auf eine wahrscheinliche (teilweise) Lösung dieser Überzüge hin (s. Kap. II.1.4). Zudem belegen die, durch die TU Clausthal experimentell bestimmten Porositäts- und Permeabilitätswerte an den benutzten Plugproben eine teilweise deutliche Zunahme der Porosität und besonders der Permeabilität und hier wiederum insbesondere in den roten, zement- und matrix-/tonführenden Sandsteinen. Solche Anstiege der Permeabilität sind auch aus anderen Batch- Experimenten bekannt und wurden auf die Lösung von Karbonatzementen in dem Probenmaterial zurückgeführt (Zitate in Pudlo et al., 2011 B).





Hingegen ergaben Bestimmungen der spezifischen, reaktiven Mineraloberflächen mit der BET- (Brunauer-Emmett-Teller) Methode (Brunauer et al., 1938) an der TU München in allen untersuchten Proben nach den Experimenten eine Zunahme der porenexponierten, spezifischen Oberflächen und damit der Reaktivität. Da in (sedimentären) Gesteinskomponenten Tonminerale, die mit Abstand größten spezifischen Oberflächen aufweisen (z.B. Anbeek, 1992) deutet dies auf eine Zunahme (und keine Lösung) von porenexponierten Tonmaterial hin (Pudlo et al., 2010). Dieser (scheinbare) Widerspruch der Ergebnisse aus unterschiedlichen Methoden kann vermutlich auf das Verhalten der beiden zementbildenden Mineralphasen, Calcit und Anhydrit zurückgeführt werden. Wie bereits zu Anfang des Abschnittes erwähnt, waren lediglich die Ca-Gehalte in den Proben nach den Experimenten deutlich reduziert (S – Bestimmungen sind noch in Arbeit); dies weist daraufhin, dass hier Calcit und Anhydrit experimentell gelöst wurde. Ein Hinweis, dass beide Ca-führende Mineralphasen von solchen Lösungsvorgängen betroffen waren, ist der Nachweis von Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) und Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in den – vor den Versuchsläufen  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -freien wässrigen Lösungen nach den Experimenten, also typischen Bestandteilen von Karbonat und Anhydrit (Pudlo et al., i. pr. B). Solch eine Lösung von porenfüllenden Mineralzementen kann den Anstieg in der Porosität (und teilweise auch der Permeabilität) in den Gesteinen nach den Experimenten erklären (Abb. 68). Zusätzlich würde die Lösung dieser Minerale, die vormals die tonigen Klastenüberzüge überwuchsen und damit gegen Fluidreaktionen "panzerten", diese Überzüge freilegen und damit eine Erhöhung der spezifischen Oberflächen im Gesamtgestein bewirken – wie sie ja durch die BET-Methode nachgewiesen wurde. Der, mit der  $\mu$ -CT und dem CSLM festgestellte, reduzierte Anteil an Klastenüberzügen nach den Experimenten, die vermutlich einen starken Einfluss auf die Permeabilitätseigenschaften der Proben haben ("pore throat plugging"), ist damit Ausdruck einer (teilweisen) Lösung von, bereits vor den Experimenten porenraumexponierten Klasten bzw. infolge der Zementlösung, allmählich den porenraumfüllenden Fluiden und damit Lösungsprozessen ausgesetzten Bereichen solcher Überzüge. Diese ersten Überlegungen werden z. Zt. noch weiter evaluiert. Unabhängig von diesem Ergebnis, sollen die dargestellten Daten in zwei Publikationen (Pudlo et al., in prep. A, B) vorgestellt werden.

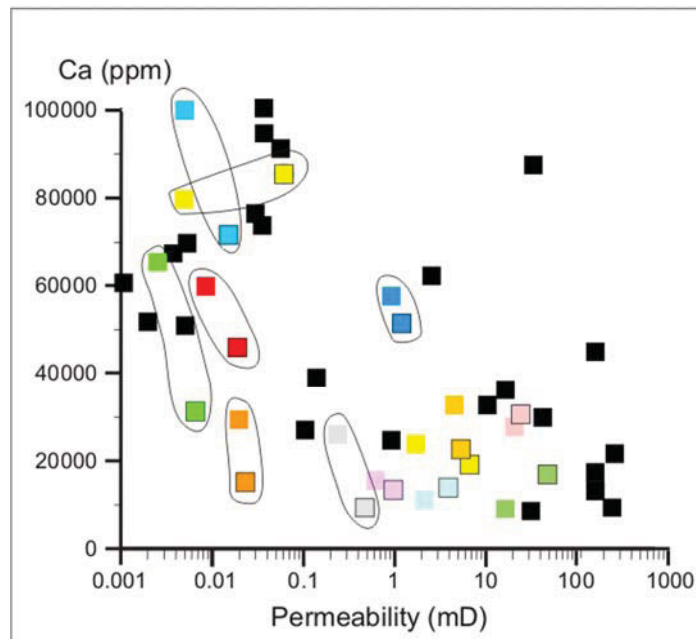


Abb. 68: Ca-Gehalte und Permeabilitätsveränderungen in den Sandsteinen nach den Beschlagungsexperimenten der TU Clausthal. Sinkende Ca-Gehalte sind mit steigenden Permeabilitäten verbunden. Die verschiedenen Farben symbolisieren Veränderungen innerhalb einer Probe vor und nach den Experimenten. Die schwarzen Quadrate sind als Referenz für die nicht behandelten Proben angegeben.

### Thermogravimetrische chemische Analyse - DEGAS

Das thermogravimetrische Verfahren "DEGAS" (Directly Coupled Evolved Gas Analysis) wurde vor allem zur Charakterisierung von Gas- und Fluidphasen in weissen und grauen Sandsteinen eingesetzt, um den Einfluss von, durch mikroskopische Untersuchungen festgestellten, Kohlenwasserstoffen auf die Alteration/Bleichung der Altmarkgesteine zu evaluieren. Mit dieser Methode werden abhängig von den Aufheizungstemperaturen Elementspezies aus den, im Gestein vorhandenen Fluidkomponenten bzw. aus dem Zusammenbruch von wasser- (z.B. Tonminerale) oder kohlendioxidführender (Karbonatminerale) Gesteinskomponenten freigesetzt. Die Identifizierung dieser Spezies erfolgt über die Zuordnung zu charakteristischen Massenzahlen bzw. deren Kombinationen und Beziehungen. Nach unserer Kenntnis wurde diese Methode durch die FSU Jena zum ersten Male im Bereich der sedimentären Geologie eingesetzt.

Für die Beantwortung dieser Fragestellung wurde Material aus verschiedenen Handstücken und aus Profilschnitten von einzelnen farblich zonierte Proben analysiert (Abb. 69).

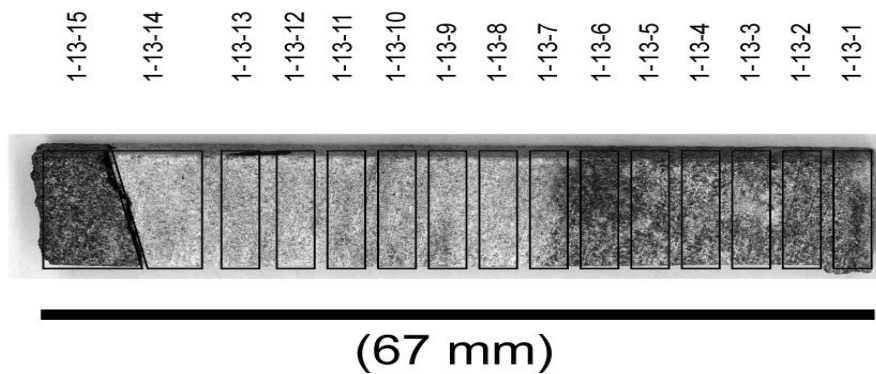


Abb. 69: Profilschnitte eines Sandsteines mit hell- (anhydritreichen) und dunkelgrauen (bitumenführenden) Bereichen.

In dem dargestellten Profil (Abb. 69) konnten neben übereinstimmenden Entgasungsmustern in den weißen/hellgrauen und dunkelgrauen Sandsteinbereich, die typisch für eine  $H_2O/OH$ -Freisetzung durch den Zusammenbruch von Tonmineralen, eine  $CO_2$ -Entgasung infolge von thermischer Karbonaterzstörung und Stickstoff (Abb. 70), dem Hauptbestandteil der Erdgaslagerstätten in der Altmark (z.B. Schumacher and May, 1993; Lüders et al., subm.) auch unterschiedliche Spektren für S- und Kohlenwasserstoffverbindungen festgestellt werden (Abb. 71, 72). Dabei waren typische Komponenten für Karbonatminerale ( $CO^+$ ,  $CO^{2+}$ ) in den dunklen Teilen häufiger, während in den hellen Bereichen Sulfat (nachgewiesen durch die Massenzahlen 32 und 64 – Abb. 70, 71) stark angereichert ist. In Kombination mit den, in Abbildung 66 deutlichen Unterschied im Ca- (und Sr-) Gehalt von weißen und grauen Bestandteilen, dieses mit DEGAS untersuchten Profils, zeigt dies, dass hier Anhydrit die dominierende Ca- und Sulfatphase ist. Dabei zeigen weiße Probe (Probennummern > 7) typische Entgasungsmuster für hohe Sulfatgehalte (ausgedrückt als Intensität des Ionenstromes für Massenzahl 32 bei Temperaturen  $\sim 1.100^\circ C$ ), also Anhydrit in den dunkelgrauen Material (Probennummern < 7) dagegen nur geringe Mengen dieser Elementspezies. Hingegen tritt hier vermehrt Sulfid (Massenzahl 34 bei ca.  $550^\circ C$ ) auf (Abb. 71). Daneben treten in den weißen Bereichen erhöhte Gehalte an Methan und Ethan sowie an langkettigen Kohlenwasserstoffen mit homogener Zusammensetzung auf (Massenzahl 78 für  $C_7H_7^+$  in Abbildung 72) auf. Anzeichen für eine Sulfidkomponente fehlen in diesen weißen Sandsteinen. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen in den grauen Bereichen, in denen Carboxylsulfid durch die Korrelation zwischen den Massenzahlen 60 =  $COS^+$  und 34 = Sulfid nachweisbar ist und die langkettigen Kohlenwasserstoffe ein komplexes Entgasungsmuster zeigen (Abb. 72). In Erdöllagerstätten entstehen Carboxylsäuren als ein Zwischenprodukt durch die Oxidation von n-Alkanen und gleichzeitiger Reduktion von z.B.  $Fe^{3+}$ -Mineralen (Hämatit), Pyrit oder Sulfat, so dass sie durch die Lösung solcher Kutane, Klasten oder Zemente sekundäre Porosität schaffen können (Meier, 2011; Seewald, 2001).

Diese Beziehungen zwischen Sulfat- (Anhydrit-) Bildung/-Lösung und Kohlenwasserstoffen deutet auf Thermo-Chemische-Sulfat-Reduktionsreaktionen (TSR) bei Temperaturen  $> 120^{\circ}\text{C}$  hin (Seewald, 2003). Bei diesen Reaktionen kann es zwischen Anhydrit und Kohlenwasserstoffen u.a. zur Bildung von Karbonat kommen (Seewald, 2003):



Das beobachtete Auftreten von Methan/Ethan mit Anhydrit und im Gegensatz dazu von Carboxylsulfid mit Karbonat deutet somit auf einen TGR-Prozess hin. Infolge dieses Prozesses kam es zu einer Fällung von Anhydrit (in den weißen Lagern) und einer Karbonatlösung (assoziiert mit Carboxylsulfid) in den grauen Sedimentlagen. In diesen grauen carboxylsulfidführenden Sandsteinen konnte mikroskopisch Bitumen nachgewiesen werden (vergl. Kap. II.1.3), in dem Carboxylsulfid ein wichtiger Bestandteil ist.

Damit belegen diese Befunde, nämlich das annähernd gleichzeitige Auftreten von spätdiagenetischen Zementen (bzw. einer 2. Anhydrit und 2./3. Karbonatgeneration in dieser Diagenese-phase), dass eine weitere Porenzementation im Zuge einer Kohlenwasserstoffmigration stattfand. Diese Migration ist durch unterschiedliche Kohlenwasserstoffverbindungen in den hellen und grauen Sandsteinbereichen dokumentiert.

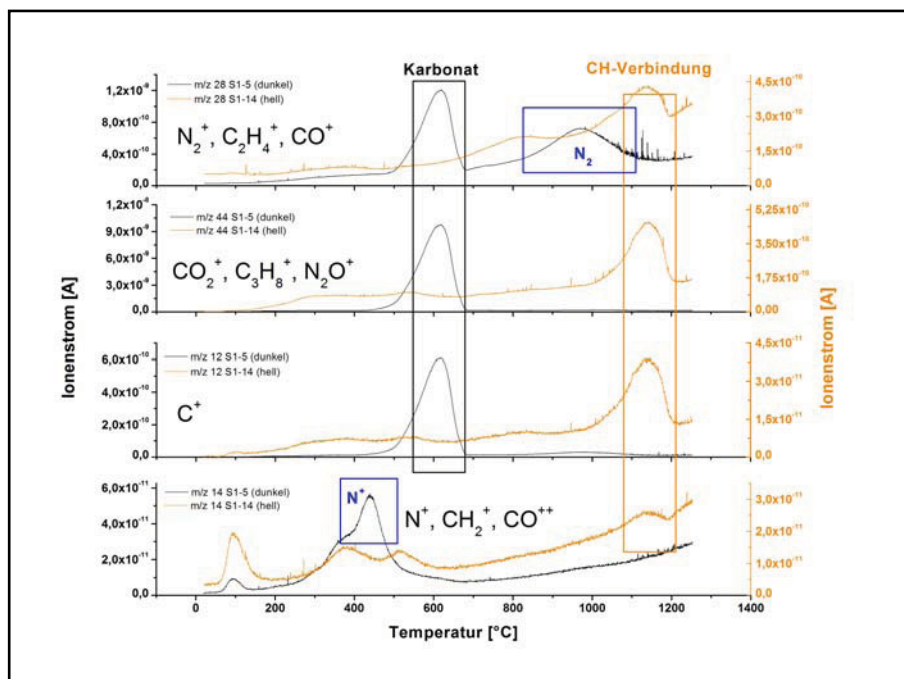


Abb. 70: Entgasungsmuster in dunkel- und hellgrauen Bereichen (schwarz bzw. orange) des Profils belegen die Präsenz von unterschiedlich hohen Anteilen von Stickstoff, CO/CO<sub>2</sub> und Kohlenwasserstoffen – den Hauptkomponenten der Altmark-Gaslagerstätte – in den Proben.

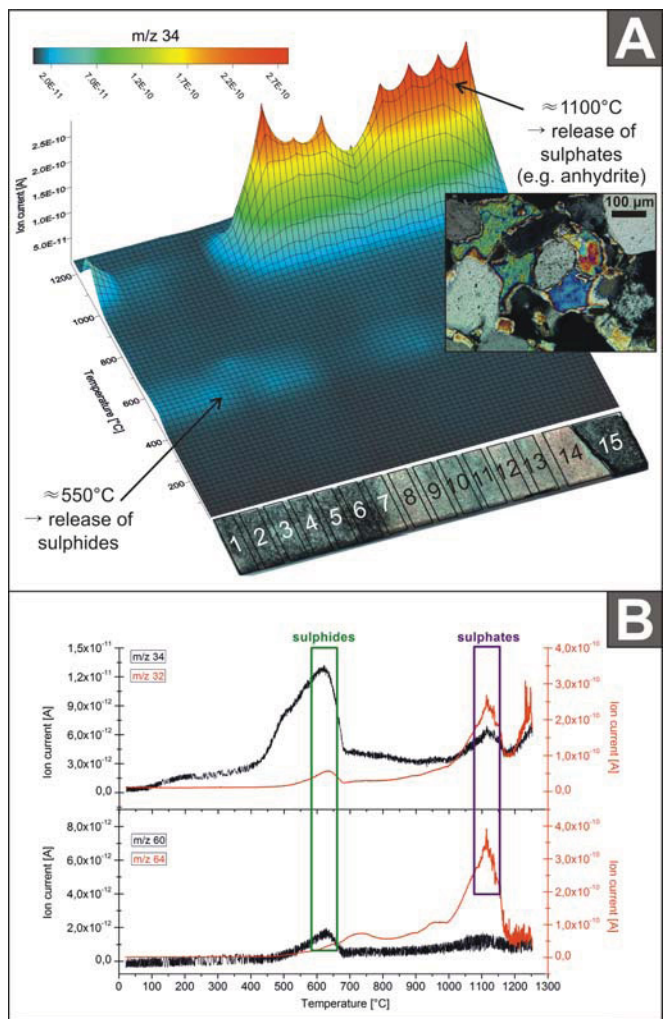


Abb. 71: Entgasungsmuster und 3D-Darstellung der S-Phasen in den Profilproben. Hellgraue Bereiche zeichnen sich durch einen hohen Anteil an (anhydritgebundenen) Sulfat ( $M/Z = 32$ ), die dunkelgrauen durch eine Sulfidkomponente (Carboxylsulfid ?) aus.

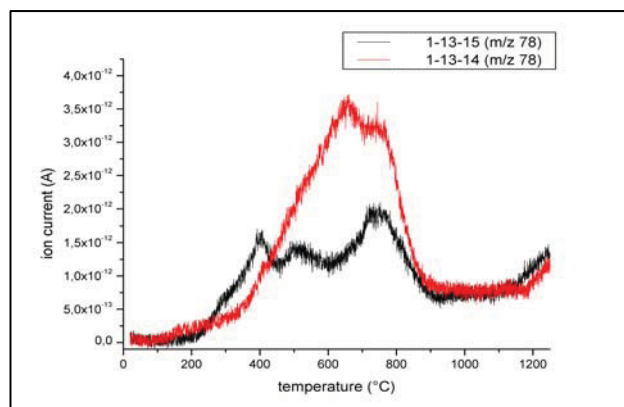


Abb. 72: Entgasungsspektrum für die Massenzahl 78 ( $= C_6H_6^+$ ) einer hell- (Probe 1-13-14) und einer dunkelgrauen (1-13-15) Probe des Profils. In der hellen Probe treten hohe Anteile einer homogenen CH-Komponente auf, während das Entgasungsmuster in dem dunklen Bereich niedrigere Gehalte einer heterogen zusammengesetzten CH-Phase reflektiert.

### **Die geochemischen Untersuchungen belegen**

- Geochemisch können die untersuchten Sandsteine als Subarkosen mit Tendenz zu sublitharenitischer Zusammensetzung klassifiziert werden – dies bestätigt die petrographische Einstufung der Proben nach McBride (1963).
- Die Elementgehalte in pristinen roten und gebleichten/alterierten Sandsteinen liegen annähernd im gleichen Konzentrationsbereich. Lediglich siderophile Elemente (z.B. Ti, V, Cr, Co, Sc) sowie Seltene Erdelemente (SEE) tendieren zu leicht niedrigeren Gehalten in den gebleichten Gesteinen, während Ca und S (als Bestandteil von Karbonat und Sulfat) in diesen Sandsteinen meist deutlich geringer ist.
- Korrelationen von siderophilen Elementen mit dem Fe-Gehalt sind auf, für diese Elementgruppe typische Substitutionsmechanismen mit Fe zurückzuführen.
- Teilweise gleiche Gesamt-Eisengehalte ( $\text{Fe}^{\text{tot}}$ ) in roten und gebleichten Sandsteinen belegen, dass die Farbgebung in diesen Gesteinen nicht von  $\text{Fe}^{\text{tot}}$ , sondern von den  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen bestimmt wird.
- Unterschiede zwischen roten und gebleichten Sandsteinen werden jedoch deutlich bei der Betrachtung von Element-Element- oder auch Element-Porosität/Permeabilität-Korrelationen, wobei rote Gesteine im allgemeinen eine ausgeprägtere, deutlichere Korrelation aufweisen.
- Als grobe Näherung, der bereits in den vorherigen Kapiteln postulierten zwei Hauptfaziestypen "äolisch" und "fluviatil/aquatisch", wurde das Verhalten von Ca (+ S) und Fe (+ K) als Indikator für diese Sedimentationsräume eingehender untersucht.

Die negative Korrelation zwischen Ca und Fe für die roten Sandsteine, während diese beiden Elemente in den gebleichten Gesteinen streuen, können dabei auf unterschiedliche Sedimentationsprozesse in den beiden Fazies- (und Farb-) Typen zurückgeführt werden. In den roten Sandsteinen überwiegen dabei die frühdiagenetischen Prozesse (Porenzementation durch Karbonat und Anhydrit sowie Infiltration von Tonsuspensionen und Kutanbildung), während dieser Bezug in den gebleichten Sedimenten durch spätdiagenetische Prozesse (Fluid-Gesteinsreaktionen mit  $\text{CO}_2$  und Kohlenwasserstoffbeteiligung) überlagert wird.

Bedingt durch die unterschiedliche Relevanz von früh- und spätdiagenetischen Prozessen in roten bzw. gebleichten Sandsteinen,

weisen die roten Sandsteine lediglich (sehr) niedrige Porositäten und Permeabilitäten auf, während diese in den (meisten) gebleichten Gesteinen stark erhöht sind.

- Die Beziehung zwischen frühen Zementationsvorgängen und Kutanbildungen weist wiederum auf einen Playa-Sedimentationsraum mit (semi-) ariden Klimabedingungen hin.
- Die spätdiagenetischen Prozesse fanden unter Beteiligung von Kohlenwasserstoffen statt, die zu einer Unterteilung der gebleichten Sandsteine in weiße/hellgraue und dunkelgraue Modifikationen führte.
- Weiße/hellgraue Sandsteine zeichnen sich durch einen erhöhten Anteil an Methan/Ethan und Anhydrit aus, während in den dunkelgrauen Gesteinen Carboxylsäuren und Karbonat überwiegen.
- Das gemeinsame Auftreten von Anhydrit + Methan/Ethan einerseits und Carboxylsulfid + Karbonat deutet auf eine Reaktion infolge Thermo-Chemischer-Sulfat-Reduktion hin, wobei solche Prozesse einen großen Einfluss auf die Bildung von sekundärer Porosität bzw. die Porenzementation haben können. Das Auftreten einer (petrographisch beobachteten) 2. Anhydritgeneration, die Bitumen umwächst (s. Kap. II.1.3) unterstützt die Vermutung, dass in den hellen Bereichen eine bevorzugte Zementation des Porenraumes stattfand.
- Diese Kohlenwasserstoffmigration war von einem Massentransport auch anorganischer Komponenten begleitet. So zeigen die hellen Sandsteinbereiche, mit Ausnahme von Ca, S und Sr eine deutliche Elementverarmung, während diese verarmten Elemente in den dunkelgrauen Sandsteinen (mit Ausnahme von Ca, S und Sr) relativ angereichert sind.
- Zusätzlich kann, bedingt durch die hohen SEE-Gehalte in Synchisiten – einer ebenfalls späten Karbonatbildung - deren Auftreten selbst im Gesamtgesteinschemismus belegt werden.
- Eine späte Präzipitation von Sulfatphasen ist auch, durch den in Kap. II.1.5 beobachteten porenfüllend auftretenden Baryt und dessen Überzüge von authigen gebildeten Tonmineralen belegt.
- Die Bildung von späten Sulfat- und Karbonatphasen in Rotliegend-Sandsteinen des "Central European Basin Systems" ist häufiger belegt und wird auf eine Reaktivierung von Bruchsystemen infolge von inversionstektonischen Vorgängen in der Trias/dem Jura zurückgeführt. Dabei dienen diese Störungen als bevorzugte Migrationsbahnen für Karbonwässer, die während ihrer Migration Elemente aus den Rotliegend-Vulkaniten und/oder dem Zechstein



lösten, die dann während einer Mineralausfällung in den Rotliegend-Sandsteinen angereichert wurden.

- Mit der DEGAS-Methode konnten die drei dominierenden Phasen der Altmark-Erdgaslagerstätten, nämlich Stickstoff, verschiedene Typen von Kohlenwasserstoff und Kohlenmonoxid/Kohlendioxid nachgewiesen werden.
- Geo- und hydrochemische Untersuchungen von Proben und eingesetzten Fluiden vor und nach CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimenten (durchgeführt an der TU Clausthal) belegen in den meisten Fällen eine Karbonat- und Anhydritlösung, bei einem gleichzeitigen Anstieg von Porosität und Permeabilität. Andere Elementvariationen liegen im Bereich der analytischen Fehlertoleranz und erlauben somit keine Aussage über Fällungs-/Lösungsreaktionen im Zuge dieser Versuche.

### **II.1.7 Zusammenfassung**

Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse nochmals komprimiert dargestellt, die bereits am Ende der jeweiligen Kapitel ausführlich dargestellt wurden.

- Der Altensalzwedel Block der Altmark ist Teil des "Southern Permian Basin" und gehört somit dem "Central European Basin System (CEBS)" an.
- Der Block wurde durch Inversionstektonik vermutlich in der Trias-Jura-Zeit gebildet und stellt ein isoliertes geo-hydraulisches Kompartiment dar.
- Analog anderen Teilen des CEBS ist der Altensalzwedel Block durch einen Playa-Sedimentationsraum mit (semi-) ariden Klimabedingungen charakterisiert.
- Die untersuchten Sandsteine sind fein- bis mittelkörnige, mässig bis gut sortierte Subarkosen bis Sublitharenite, die in einer episodisch überfluteten Sand- bis Tonebene abgelagert wurden. Daher treten hier äolische Dünen und Sandebenen sowie aquatisch dominierte Überflutungsflächen mit fluviatilen und limnischen Sedimenten auf.
- Als Liefergebiet für den Klastenbestand sind die Eichsfeld-Altmark Schwelle und nahegelegene Rotliegendvulkanit-Vorkommen wahrscheinlich.

- Pristine rote Sandsteine gehören vor allem dem aquatischen Bildungsbereich, gebleichte/alterierte bevorzugt dem äolischen Sedimentationsraum an.
- In einem frühdiagenetischen Stadium erfolgte durch die Ablagerung von (fluviatilen) Toneinträgen eine Kutinierung der Klasten und der Porenraum wurde durch evaporitische Vorgänge mit Karbonat und Anhydrit zementiert.
- Die Kutane bestehen aus dichten Verwachsungen von illitischen und chloritischen Tonmineralen, in denen  $\mu\text{m}$ - bis  $\text{nm}$ -große detritische Phasen (Quarz, Albit, Apatit,  $\text{TiO}_x$ - und  $\text{FeO}_x$ -Minerale eingelagert sind.
- Durch fluktuierende Grundwasserspiegelschwankungen kam es zu Redox-Reaktionen, die eine Hämatitbildung erlaubten und somit eine Rotfärbung der Sandsteine bewirkten.
- Während der Sedimentversenkung, in einem spätdiagenetischen Stadium kam es zu Fluid-Gesteinsreaktionen, die eine Bleichung der pristinen roten Sandsteine verursachte.
- Die Fluidmigration erfolgte dabei stratiform entlang von höher permeablen und porösen Lagen und auf Kluftsystemen.
- Die Wässer stammen aus dem Karbon und stiegen im Zuge der inversionstektonischen Ereignisse in der Altmark während Trias/Jura auf.

Die Fluide waren assoziiert mit Kohlenwasserstoffen und wurden während ihrer Migration an Elementen aus den Rotliegend-Vulkaniten und ggf. dem Zechstein angereichert.

- Durch die Reaktion zwischen den Rotliegend-Sandsteinen mit diesen Fluiden kam es zu diversen Mineralbildungs- und -lösungsreaktionen. Hämatitführende (Ton-) Kutane, frühdiagenetische Karbonat- und Anhydritzemente, (vulkanische) Lithoklasten und Feldspäte wurden gelöst und Chlorit, Faser-/Maschenillit, verschiedene Karbonatphasen (Mn-führende sowie ankeritische/dolomitische Calcite, Synchronisite) eine zweite Anhydritgeneration und Baryt gebildet.

Eine Abfolge von Mineralreaktionen beinhaltet:

Kutan-, Zement-, Lithoklasten-, Feldspat-Lösung → Porenraumvergrößerung → Gesteinsbleichung → Präzipitation von Chlorit, Illit, (Mn-, Fe-) Karbonat → Kohlenwasserstoff-/Bitumenimprägnation → Synchronisit-, Baryt-, Anhydritbildung.

- Die Lösungsvorgänge bei diesen Fluid-Gesteinsreaktionen führten zu einer Erhöhung der Porosität und Permeabilität in den besser

- permeablen äolischen Sandsteinen und zu deren Bleichung (infolge von  $\text{Fe}^{3+}$ -Reduktion). Dabei bestimmen lithofazielle Faktoren wie Sedimentstrukturen, Korngröße und -sortierung sowie der Anteil an Zementmineralen und der Porentypus (Größe, Form, Geometrie, Konnektivität, etc.) die Porositäts- und Permeabilitätseigenschaften.
- Das dichte Gefüge der Kutane lockert sich in den gebleichten Sandsteinen zum Porenraum hin auf, so dass in diesen Mikroporen diskrete Chlorite wachsen konnten.
  - Die Lösung der Zementphasen (Karbonat, Anhydrit) ging bevorzugt von Spaltbarkeiten aus und führte zunächst zur Bildung von "etch pits" und schließlich zu stark korrodierten Oberflächen bis hin zur völligen Auflösung dieser Minerale.
  - Häufig treten in den angelösten (meist Mn- und Fe-freien) Calcizementen, Mn- und Fe-führende Calcite (u.a. in "etch pits") auf die als zweite, spätere Calcitbildung anzusehen sind. Schwankungen im pH-Wert sind mit dieser Paragenese belegt.
  - Verwachsungen von authigen gebildeten subtangentialen Chloriten und Faser-/Maschenilliten belegen wechselnde Bedingungen während dieses Kristallwachstums – von alkalisch für die Chlorit- zu neutral bis leicht sauer für die Illitpräzipitation.
  - In den gebleichten Sandsteinen sind Chlorit, Albit, Quarz und Anhydrit, in den roten Gesteinen Hämatit und Anhydrit die dominierenden porenexponierten Mineralphasen.
  - Eine verstärkte mechanische Gesteinskompaktion, infolge der Lösung von gerüststützenden Zementphasen tritt nur untergeordnet auf.
  - Die Bleichung ist nicht zwangsläufig an eine  $\text{Fe}^{\text{tot}}$ -Abfuhr gekoppelt, sondern durch das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis kontrolliert. Eine Reduzierung von  $\text{Fe}^{3+}$  (Hämatit) und damit die Mobilisierung von  $\text{Fe}^{2+}$  ist jedoch in Form von gelblich-bräunlichen limonitisch/goethitischen Schlieren nachweisbar.
  - Karbonate und Chlorite in roten und gebleichten Sandsteinen unterscheiden sich u.a. durch deren Fe-Gehalte, wobei die Karbonate in den roten Gesteinen Fe- und Mn-ärmer, die Chlorite hingegen Fe-reicher sind, als diese Mineralphasen in den gebleichten Sandsteinen.
  - Das Auftreten dieser Paragenesen von Fe-armen Karbonaten mit Fe-reichen Tonmineralen bzw. umgekehrt, deutet auf eine Reaktion in einem  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  System hin.
  - Das enge gemeinsame Vorkommen (im m-Bereich) zweier kompositionell (und morphologisch) unterschiedlicher Chlorittypen (Fe-reich und Si-arm in den roten, Fe-arm und Si-reich in den

- gebleichten Sandsteinen) widerspricht einer Anwendung von Chloritzzusammensetzungen als Geothermometer; vielmehr wird der Chloritchemismus vor allem durch die Gesteins- und Fluidzusammensetzung kontrolliert.
- Eine Parametrisierung mineralogischer Kennwerte und lithofazieller Merkmale in der Altmark ist möglich und führte zur Gruppierung der Sandsteine in 6 Klassen mit Bezug zur Porosität und Permeabilität.
  - Die Elementgehalte in roten und gebleichten Sandsteinen sind annähernd gleich, lediglich Ca und S (gebunden in den Zementphasen Karbonat und Anhydrit) sind in den gebleichten Sandsteinen allgemein niedriger.
  - Unterschiede zwischen diesen beiden Gesteinstypen treten jedoch durch Korrelationen zwischen Elementen bzw. zwischen Elementen und Porosität/Permeabilität auf. Diese Korrelationen sind meist in den roten Sandsteinen deutlicher ausgeprägt. Dies belegt, dass in diesen Sandsteinen die frühdiagenetischen Prozesse noch weitgehend den Gesamtgesteinschemismus bestimmen. In den, durch die spätdiagenetischen Fluid-Gesteinsreaktionen unterschiedlich stark alterierten gebleichten Gesteinen hingegen fehlen, als Folge dieser Prozesse, meist solche Korrelationen oder sind nur diffus ausgebildet.
  - Die spätdiagenetischen Prozesse fanden unter Beteiligung von Kohlenwasserstoffen statt, die eine Unterteilung der gebleichten Sandsteine in einen hellen (bitumenfreien) und dunkelgrauen (bitumenführenden) Typus erlauben.
  - In den hellen Sandsteinen treten erhöhte Anteile an Methan/Ethan und Anhydrit, der 2. Generation auf, während in den dunkelgrauen Lagen Carboxylsulfid und Karbonat überwiegen. Diese Paragenesen deuten auf eine Thermo-Chemische-Reduktion hin, mit Lösungsvorgängen in den grauen und Zementationsvorgängen in den hellen Sandsteinen.
  - Die Kohlenwasserstoffmigration war von einem Massentransport begleitet, der zu einer relativen Elementanreicherung (außer für Ca, S und Sr) in den dunkelgrauen Gesteinen führte.
  - CO<sub>2</sub>-Beschlagungsexperimente wurden an der TU Clausthal durchgeführt und das eingesetzte Probenmaterial vor und nach diesen Versuchen durch die FSU Jena untersucht.
  - Geo- und hydrochemisch konnte vor allem die Lösung von Karbonat und Anhydrit nachgewiesen werden, während die Varianz der anderen Elementgehalte im Bereich der analytischen Fehlertoleranz lagen, so dass hierfür keine weiteren Aussagen möglich sind. Eine Abnahme

von Ca ist dabei mit einem Anstieg in der Porosität und Permeabilität verbunden und weist somit auf die Lösung solcher Ca-führenden Zementphasen hin.

- Mineralogische Untersuchungen bestätigen die Lösung von Zementmineralen, aber auch von Kutanen. Damit würden dann in diesen Experimenten ähnliche Lösungsvorgänge stattgefunden haben, wie sie bei der Bleichung der roten Sandsteine während der Diagenese diskutiert worden sind.
- Reaktionen zwischen den Mineralphasen Chlorit, Feldspat, Karbonat und Anhydrit, sowie mit vulkanischen Lithoklasten und den Kutanen sind somit bei einem Einsatz von CO<sub>2</sub> im Rahmen eines Enhanced Gas Recovery-Projektes möglich.
- Die dargestellten Ergebnisse sind für die Bewertung der Reservoireigenschaften der Altmark-Sandsteine von großer Bedeutung.  
Sie erlauben eine Zuordnung der Gesteinstypen in (diagenetische) Faziesklassen, wobei die gebleichten Sandsteine einem C-Typus mit guten bis sehr guten Reservoireigenschaften entsprechen, während die niedrige Porosität und Permeabilität der roten Sandsteine einen SB-Typ kennzeichnen, dessen Speichereigenschaften als schlecht charakterisiert sind.
- In der Altmark sind daher die gebleichten, chloritführenden, hochporösen/-permeablen äolischen Sandsteine für eine mögliche EGR-CO<sub>2</sub> besonders geeignet. Bei einer solchen Injektion ist jedoch der Chloritanteil wahrscheinlich ein negativer Faktor, da dieses Tonmineral in einer sauren Umgebung instabil ist und gelöst wird. Die dabei freigesetzten Kationen (Fe, Mg) ständen dann einer möglichen Karbonatbildung zur Verfügung und könnten so zu einer Versiegelung des Porenraumes in Injektionsnähe führen.

## II.2 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Bedingt durch die ungewisse Zukunft der CCS-/EGR-CO<sub>2</sub>-Technologie in Deutschland infolge politisch/gesellschaftlicher Widerstände ist eine direkte Nutzung der erzielten Ergebnisse in deutschen Projekten und somit auch am Standort Altmark nur schwer vorhersagbar. Allerdings gingen an der FSU Jena Anfragen aus dem Ausland zu unseren Arbeiten ein, so dass möglicherweise in solche ausländischen Projekte unsere gewonnenen Erkenntnisse eingehen.

Die Arbeiten an der FSU Jena zu Fluid-Mineralreaktionen, Porenraumentwicklung und bevorzugten Fluidfluss entlang von Migrationsbahnen haben aber über den Bereich der CO<sub>2</sub>-Speicherung große Bedeutung. So gingen diese Ergebnisse bereits in andere Projekte ein, die sich mit geothermalen Fragestellungen und der Reservoircharakterisierung befassen (vergl. Kap. III.3.3). Diese Charakterisierung von Reservoirgesteinen ist, neben einer damit verbesserten Exploration auf Erdöl-/Erdgasfeldern, auch für industrielle Speicherprojekte (z.B. strategische Erdgasspeicherung, Druckluft "Compressed Air Energy Storage - CAES" und Wasserstoff) wichtig. Zudem gibt es in letzter Zeit Überlegungen CO<sub>2</sub> nicht für eine längerfristige Speicherung in den Untergrund einzuspeisen, sondern für eine industrielle Nutzung ("Carbon Capture Usage - CCU", z.B. die Produktion von Öko-Methan) zu verwenden – dabei könnten dann ausgeförderte Erdgaslagerstätten (etwa zur Zwischenlagerung) wieder von zunehmender Bedeutung werden. Zur Zeit sind neben einem EGR-CO<sub>2</sub> Projektantrag mit TOUATGAZ auch ein Antrag zur Wasserstoffspeicherung in klastischen Sedimenten (H2STORE) mit Berücksichtigung möglicher Reaktionen zwischen Wasserstoff und Methan, im Rahmen der Förderinitiative "Energiespeicherung" der Bundesregierung durch die FSU Jena gestellt worden (Kap. III.3.3).

Die, im Rahmen der Arbeiten an der FSU Jena erhobenen umfangreichen u.a. petrographischen, mineralogischen und geochemischen Datensätze fanden bereits zur Projektlaufzeit Eingang in Thermische-Hydraulische-Mechanische-Chemische (THMC-) Simulationen der Projektpartner UFZ - Leipzig, BGR – Hannover und GFZ – Potsdam und führten zu einem besseren Verständnis und einer erweiterten Datenbasis solcher numerischer Modellierungen. Die Arbeiten auf diesem Gebiet werden mit den Partnern auch nach Projektende fortgesetzt, so dass eine weitere Verbesserung solcher numerischer Simulationen möglich ist.

Die erfolgreiche Parametrisierung von mineralogischen und lithofaziellen Gesteinsmerkmalen und deren Bezug zur Porositäts- und Permeabilitätsentwicklung ist eine wichtige Grundlage für eine (struktur-) geologische Modellierung des Untergrundes u.a. mit dem PETREL™-Programm. Diese Parametrisierung wurde in Kooperation mit GDF SUEZ E&P DEUTSCHLAND GMBH durchgeführt; dabei brachte der Arbeitsansatz der

FSU Jena erste vielversprechende Ergebnisse für eine solche Modellierung. Eine Verfeinerung und Erweiterung der bisher genutzten Informationen, durch Datensätze, aus anderen analytischen Verfahren (z.B. BET) sind geplant, so dass Modellierungen der Porositäts-/Permeabilitätsverteilung im Untergrund weiter verbessert werden können.

### **II.3 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger (ZE) bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Zu Beginn des Projektes waren dem Zuwendungsempfänger mehrere, zu dieser Zeit bereits laufende EGR-CO<sub>2</sub>-/CCS-Projekte in den Gebieten von Sleipner - Norwegische Nordsee, In Salah - Algerien, Weyburn - Kanada und Otway - Australien bekannt (z.B. für Sleipner - Arts et al., 2004; Bøe and Zweigel, 2001; Czernichowski-Lauriol et al., 2006; Johnson and Nitao (2003); Kemp et al., 2002; Zweigel et al., 2001; für In Salah: Riddiford et al., 2004; Iding and Ringrose, 2008; für Weyburn: Emberley et al., 2004; Gunter et al., 1996; für Otway: Bradshaw et al., 2002; Gibson-Poole et al., 2002; Kirste et al., 2004; Root et al., 2004; Watson et al., 2003). In all diesen Projekten ist die CO<sub>2</sub>-Speicherung mit dem Enhanced Gas/Oil Recovery-Verfahren kombiniert, um die Ausbeute von Erdgas-/Erdöl zu erhöhen - damit beinhalten diese (Forschungs-) Arbeiten, die gleiche Aufgabenstellung, wie sie auch für das CLEAN-Projekt vorgegeben war. Diese Arbeiten und Erkenntnisse flossen u.a. in einem Kompendium "Principles and perspectives of CO<sub>2</sub> sequestration in geological media - an overview" (Pudlo and Gaupp, 2007) und die beiden BMBF-GEOTECHNOLOGIEN-Anträge "COMICOR - Störungsbezogene CO<sub>2</sub>-Fluidmigration und ihr Einfluss auf die Alteration und Speichereigenschaften von CO<sub>2</sub>-Reservoirgesteinen - Untersuchungen am Buntsandstein der Hessischen Senke (Deutschland) als natürliches Analogon für industrielle CO<sub>2</sub>-Sequestrierung" (Förderkennzeichen 03G0695A) und den hier dokumentierten Teilprojekt im Rahmen des CLEAN-Verbundvorhabens bereits ein.

Während der Projektlaufzeit wurden die Forschungsaktivitäten bzw. die, dem hier vorgestellten Projekt befruchtende und ergänzende Arbeiten von anderen BMBF-GEOTECHNOLOGIEN geförderten Projekten, dem ZE detaillierter bekannt und mit (Teilprojekten) dieser Projekte eine Zusammenarbeit angestrebt bzw. durchgeführt. Neben dem Projekt "COMICOR", zu dem durch die Projektleitung von R. Gaupp und D. Pudlo per se eine enge Kooperation gegeben war, betrifft dies insbesondere das Verbundprojekt "CO<sub>2</sub>SINK" (= CO<sub>2</sub> Storage by Injection into a Saline Aquifer at Ketzin) und dessen Nachfolgeprojekt "CO<sub>2</sub>MAN" ("CO<sub>2</sub> Management") sowie das Forschungsvorhaben COSONOSTRA ("CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>-Stimulated Rock Alteration"). Dabei wurde, durch den Informationsaustausch mit "COMICOR" und "CO<sub>2</sub>SINK" die Abhängigkeit von mineralogischen Reaktionen und damit verbunden des geochemischen

Massentransfers und der Gesteinsporositäts-/Permeabilitätsentwicklung mit CO<sub>2</sub>-führenden Fluiden von der stratigraphischen Einordnung (Buntsandstein/Keuper vs Rotliegend-Formation) bzw. lithologischen (z.B. der kompositionellen Reife der potentiellen Reservoirgesteine) Zusammensetzung deutlich – einem hervorragenden Kriterium bei der Auswahl möglicher Speicherstandorte (z.B. Blaschke, 2008; Förster et al. 2006, 2010; Fischer et al., 2010; Pudlo und Gaupp, 2010; Hilse, 2009; Hilse et al., 2012-subm.; Pudlo et al., 2009, Pudlo et al., in prep. A). Durch diesen Erfahrungsaustausch mit CO<sub>2</sub>SINK kam es u.a. zu einer Beteiligung der FSU Jena an dem Nachfolgeprojekt CO<sub>2</sub>MAN. Durch die Arbeiten der FSU Jena in der Altmark wurde die (wahrscheinliche) Bedeutung von, neben CO<sub>2</sub>, anderen Fluidkomponenten (z.B. Kohlenwasserstoffen, S- und N-Verbindungen) bei der Alteration/Bleichung bzw. Reaktivität von roten Sandsteinen deutlich (vergl. Kap. II.1.6 - DEGAS) – wie er u.a. auch von Haszeldine et al. (2005) vermutet wird. Daher ist die weiterhin laufende Zusammenarbeit mit "COSONOSTRA" (Erzinger/Kummerow), in dem der Einfluß dieser Komponenten untersucht wird (z.B. Beeskow-Strauch et al., 2011) äußerst vielversprechend um die Bedeutung solcher Substanzen in den beobachteten Mineralreaktionen in den Altmark-Sandsteinen weiter abzuklären. Mit Abschluß dieser Arbeiten streben wir eine Veröffentlichung der Ergebnisse an.

Im Rahmen einer Antragsstellung/-vorbereitung für ein BMBF-GEOTECHNOLOGIEN in 2010 eingereichten Vorhabens zur Bedeutung von Porenraum-Kornoberflächen-Grenzflächen und deren physikalischer und chemisch/mineralogischer Beschaffenheit (CO<sub>2</sub>REST – vergl. Kap. III.3.3) wurde diese Thematik, ein Bestandteil der Forschungsarbeiten des TV III-1.3, weiter verdeutlicht. Daher wurden – soweit dies im Rahmen des beantragten Arbeits- und Finanzierungsplanes innerhalb des Projektes zulässig war und durch projektfremde Mittel getragen werden konnte – ein, allerdings nur kleiner und stark reduzierter Teil der möglichen methodischen Ansätze in dieses CLEAN-Teilprojekt mit aufgenommen (z.B.  $\mu$ -CT, CSLM, FIB-REM, BET –vergl. Kap. I.3).

Zu einem weiteren Bestandteil der Arbeiten an der FSU Jena – der Bewertung experimentell induzierter mineralogischer Reaktionen, insbesondere mit CO<sub>2</sub>-führenden Fluiden – wurden während der Projektlaufzeit eine Vielzahl an Arbeiten veröffentlicht, die in die Interpretation der vorgestellten Ergebnisse Eingang fanden (z.B. Allan et al., 2011; Fischer et al., 2010; Hangx and Spiers, 2009; Ketzner et al., 2009).

## **II.4 Literaturverzeichnis**

ALBRECHT, D., GANZER, L., GAUPP, R., KOHLHEPP, B., MEYER, R., PUDLO, D., REITENBACH, V. AND WIENAND, J. (2011): Investigations on the Suitability of Rotliegend Reservoir Sandstones of the German Altmark Natural Gas Field for EGR-Projects. Tagungsband der DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung 2011, Celle, S. 563 - 572.



- ALLAN, M.M., TURNER, A. AND YARDLEY, B.W.D. (2011): Relation between the dissolution rate of single minerals and reservoir rocks in acidified pore waters. *Appl. Geochem.*, 26, S. 1289-1301.
- ANBEEK, C. (1992): Surface roughness of minerals and implications for dissolution studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, S. 1461 – 1469.
- ARTS, R., EIKEN, O., CHADWICK, A., ZWEIGEL, P., VAN DER MEER, B. AND KIRBY, G. (2004): Seismic monitoring at the Sleipner underground CO<sub>2</sub> storage site (North Sea). In: Baines, S.J. and Worden, R.H. (eds) 2004: Geological Storage of Carbon Dioxide. Geological Society, London, Spec. Publ., 233, S. 181-191.
- ARVIDSON, R.S., ERTAN, I.E., AMONETTE, J.E. AND LÜTTGE, V. (2003): Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problem? *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, S. 1623-1634.
- BARNABY, R.J. AND RIMSTIDT, J.D. (1989): Redox conditions of calcite cementation interpreted from Mn and Fe contents of authigenic calcites. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 101, S. 795 – 804.
- BATEMANN, K., TURNER, G., PEARCE, J.M., NOY, D.J., BIRCHALL, D. AND ROCHELLE, C.A. (2005): Large-scale column experiment: Study of CO<sub>2</sub>, porewater, rock reactions and model test case. *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 60, S. 161 – 175.
- BEESKOW-STRAUCH, B., SCHICKS, J.M., SPANGEBERG, E. AND ERZINGER, J. (2011): The influence of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> impurities on CO<sub>2</sub> gas hydrate formation and stability. *Chemistry – a European Journal*, 17, S. 4376 – 4384.
- BLASCHKE, A.-W. (2008): Petrographie und Speichereigenschaften von Sandsteinen der Stuttgart-Formation (Mittlerer Keuper) - Untersuchungen an Proben der Bohrung CO<sub>2</sub> Ktzi 200/2007. Dipl.-Arb., FSU Jena, 107 S.
- BØE, R. AND ZWEIGEL, P. (2001): Characterisation of the Nordland Shale in the Sleipner area by XRD analysis – A contribution to the Saline Aquifer CO<sub>2</sub> Storage (SACS) project. SINTEF Petroleum Research Report No. 33.0764.00/01/01.
- BRADSHAW, J., BRADSHAW, B.E., ALLINSON, G., RIGG, A.J., NGUYEN, V. AND SPENCER, L. (2002): The Potential For geological Sequestration Of CO<sub>2</sub> In Australia: Preliminary Findings And Implications For New Gas Field Development. *APPEA Journal*, S. 25 – 46.
- BRANDT, F., BOSBACH, D., KRAWCZYK-BÄRSCH, E., ARNOLD, T. AND BERNHARD, G. (2003): Chlorite dissolution in the acid pH-range: A combined microscopic and macroscopic approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, S. 1451-1461.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. AND TELLER, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. 60, S. 309 – 319.
- CATHELINEAU, M. AND NIEVA, D. (1985): A chlorite solid solution geothermometer - The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, S. 235-244.

- CATHELINÉAU, M. AND IZQUIERDO, G. (1988): Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, S. 418 – 428.
- CURTIS, C.D., HUGHES, C.R., WHITEMAN, J.A. AND WHITTLE, C.K. (1985): Compositional variation within some sedimentary chlorites and some comments on their origin. *Mineral. Mag.*, 49, S. 375-386.
- CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I., AUDIGANE, P., GAUS, I. AND KERVÉVAN, C. (2006): Geochemical processes with implications for site characterisation. Presentation at the International Sympos. On Site Characterisation for CO<sub>2</sub> Geological Storage (CO2SC 2006). Berkeley, California, March 20-22, 2006. 25 S.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. AND ZUSSMAN, J. (1992): *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Pearson-Prentice Hall, 2<sup>nd</sup> ed., 696 S.
- EHRENBERG, S.N. (1989): Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones: discussion – compaction and porosity evolution of Pliocene sandstones, Ventura Basin, California. *Discussion, Amer. Assoc. Petrol. Geol. - Bull.*, 73, S. 1274 – 1276.
- ELLENBERG, J. (1969): Die lithostratigraphische Gliederung des sedimentären (postvulkanischen) Rotliegenden in der nordwestlichen Altmark. Bericht GR 4/3-18/69, Zentralinstitut Physik der Erde der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Bereich III (Geotektonik), AG JENA, 28 S.
- EMBERLEY, S., HUTCHEON, I., SHEVALIER, M., DUROCHER, K., GUNTER, W.D. AND PERKINS, E.H. (2004): Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO<sub>2</sub> storage at the Weyburn CO<sub>2</sub>-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. *Energy*, 29, S. 1393 – 1401.
- FISCHER, C., DUNKL, I., WIJBRANS, J.R., VON EYNATTEN, H. AND GAUPP, R. (subm.): Thermochronological constraints on mesodiagenetic processes in Rotliegend sandstones from the Central European Basin. *Geol. Mag.*
- FISCHER, S., LIEBSCHER, A., WANDREY, A. AND the CO2SINK GROUP (2010): CO<sub>2</sub>-brine-rock interaction – First results of long-term exposure experiments at in situ P-T conditions of the Ketzin CO<sub>2</sub> reservoir. *Chemie der Erde (Geochemistry)*, 70, S. 155 – 164.
- FOLK, R.L. AND WARD, W. (1957): Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *J. sed. petrol.*, 27, S. 3 – 26.
- FÖRSTER, A., NORDEN, B., ZINCK-JØRGENSEN, K., FRYKMAN, P., KULENKAMPFF, J., SPANGENBERG, E., ERZINGER, J., ZIMMER, M., KOPP, J., BORM, G., JUHLIN, C., COSMA, C.-G. AND HURTER, S. (2006): Baseline characterization of the CO<sub>2</sub>SINK geological storage site at Ketzin, Germany. *Environm. Geol.*, 13, S. 145 – 161.
- FÖRSTER, A., SCHÖNER, R., FÖRSTER, H.-J., NORDEN, B., BLASCHKE, A.-W., LUCKERT, J., BEUTLER, G., GAUPP, R. AND RHEDE, D. (2010): Reservoir characterization of a CO<sub>2</sub> storage aquifer: The Upper Triassic Stuttgart Formation in the Northeast German

- Basin. *Marine Petrol. Geol.*, 27, S. 2156 – 2172.
- FREUND, D., GRUMBT, E. AND LÜTZNER, H. (1969): Lithologische Spezialaufnahme des sedimentären (postvulkanischen) Rotliegenden der Bohrung Salzwedel 2/64 – Teil II. Sedimentologisch-geochemischer Abschlußbericht, Zentralinstitut Physik der Erde der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Bereich III (Geotektonik), AG Jena, 91 S.
- FÜCHTBAUER, H. (1988): Sedimente und Sedimentgesteine – Teil II: Sediment-Petrologie. 1141 S., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) - Stuttgart.
- GAST, R.E. (1988): Rifting im Rotliegenden Niedersachsens. *Die Geowissenschaften*, 4, S. 115-122.
- GAST, R., PASTERNAK, M., PISKE, J. AND RASCH, H.-J. (1998): Das Rotliegend im Nordostdeutschen Raum: Regionale Übersicht, Stratigraphie, Fazies und Diagenese. *Geol. Jahrbuch*, 149, S. 59-80.
- GAUPP, R., GAST, R. AND FORSTER, C. (2000): Late Permian playa lake deposits of the Southern Permian Basin (Central Basin). In: Gierlowski-Kordesch und Kelts, K.R.: Lake basins through space and time. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. – Studies in Geology*, 46, S. 75 – 86.
- GAUPP, R. (1994): Diagenesis types and their application in diagenesis mapping. *Zbl. Geol. Paläont.*, 11/12, S. 1183 – 1199.
- GIBSON-POOLE, C.M., LANG, S.C., STREIT, J.E., KRAISHAN, G.M. AND HILLIS, R.R. (2002): Assessing a basin's potential for geological sequestration of carbon dioxide: an example from the Mesozoic of the Petrel Sub- basin, NW Australia. In: Keep, M. and Moss, S.J. (eds.) 2002: *The Sedimentary basins of Western Australia 3*. Petroleum Exploration Society of Australia, Perth, Australia, S. 439- 463.
- Gluyas, J., Jolley, L. And Primmer, T. (1997): Element mobility during diagenesis: sulphate cementation of Rotliegend sandstones, Southern North Sea. *Marine Petrol. Geol.*, 14, S. 1001 – 1011.
- GODDARD, E.N., TRASK, P.D., DEFORD, R.K., ROVE, O.N., SINGEWALD, J.T. AND OVERBECK, R.M. (1963): Rock color chart. *Geol. Soc. Amer.*, New York.
- GÖTZE, J., PLÖTZE, M. AND TRAUTMANN, T. (2005): Structure and luminescence characteristics of quartz from pegmatites. *Amer. Mineral.*, 90, S. 13 – 21.
- GUNTER, W.D., BACHU, S., LAW, D.H.-S., MARWAHA, V., DRYSDALE, D.L., MACDONALD, D.E. AND MCCANN, T.J. (1996): Technical And Economic Feasibility Of CO<sub>2</sub> Disposal In Aquifers Within The Albetrta Sedimentary Basin, Canada. *Energy Convers. Mgmt.*, 37, S. 1135-1142.
- HANGX, S.J.T. AND SPIERS, C.J. (2009): Reaction of plagioclase feldspars with CO<sub>2</sub> under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.*, 265, S. 88-98.
- HARTMANN, B. (1997): Mobilität von Seltenen-Erd-Elementen (SEE) und deren Fixierung in Karbonatphasen am Beispiel von Rotliegend-Sandsteinen des Norddeutschen

- Beckens. Dissertation, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 116 S.
- HASZELDINE, R.S., QUINN, O., ENGLAND, G., WILKINSON, M., SHIPTON, Z.K., EVANS, J.P., HEATH, J., CROSSEY, L., BALLENTINE, C.J. AND GRAHAM, C.M. (2005): Natural geochemical analogues for carbon dioxide storage in deep geological porous reservoirs, a United Kingdom perspective. Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP, 60, S. 33 – 49.
- HERRON, M.M. (1988): Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. J. sed. res., 58, S. 820 – 829.
- HILSE, U. (2009): Vergleich diagenetischer Prozesse in Buntsandstein und Rotliegend Sandsteinen der Bohrung Metzels (Thüringische Vorderrhön). Dipl.-Arb., FSU Jena, 105 S.
- HILSE, U., KÖSTER, J., KUNKEL, C., KASCH, N., SCHNEIDER, S., KLEY, J., GAUPP, R., GAFERT-KALAITZIDIS, N., V.D. GÖNNA, J., HEIKAMP, S., NOVER, G. AND PUDLO, D. (2011): Die Alteration von Rotsedimenten in Deutschland – Hinweise auf Fluid-Gesteins-Reaktionen mit CO<sub>2</sub>?. Halbzeitsymposium des COORAL- ("CO<sub>2</sub>-Reinheit für Abscheidung, Transport und geologische Speicherung")-Projektes, 24.11.2011, Hannover. Invited talk - [http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/CO2Speicherung/COORAL/Downloads/HZS\\_ProgrammundAbstracts.html](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/CO2Speicherung/COORAL/Downloads/HZS_ProgrammundAbstracts.html).
- HILSE, U., GOEPEL, A., PUDLO, D., HEIDE, K. AND GAUPP, R. (2012 - subm.): Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments by ICP-MS/-OES and directly coupled evolved gas analysis (DEGAS). Geochemistry (Chemie der Erde).
- HOUSEKNECHT, D.W. (1989): Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones – reply. Amer. Assoc. Petrol. Geol. - Bull., 73, S. 1277 – 1279.
- HUTCHEON, I., OLDERSHAW, A. AND GHENT, E.D. (1980): Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (southeastern British Columbia) and Mt Allan (southwestern Alberta). Geochim.Cosmochim. Acta, 44, S. 1425-1435.
- IDING, M. AND RINGROSE, P. (2008):Evaluating the impact of fractures on the long-term performance of the Salah CO<sub>2</sub> storage site. Energy Procedia, 1, S. 2021 – 2028.
- IPCC (2005): Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) – spec. report: Carbon Dioxide Capture and Storage – Summary for Policymakers and Technical Summary. Cambridge University Press, Cambridge, 431 S.
- JAHREN, J.S. AND AAGAARD, P. (1989): Compositional variations in diagenetic chlorites and illites, and relationships with formation-water chemistry. Clay Mineral., 24, S. 157-170.
- JOHNSON, J.W. AND NITAO, J.J. (2003): Reactive transport modelling of geologic CO<sub>2</sub> sequestration at Sleipner. In: Gale, J. and Kaya, Y. (eds.): Greenhouse Gas Control Technologies. Elsevier. S. 327-332.
- JOWETT, E.C. (1991): Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite

- geothermometer. GAC/MAC/SEG Jahrestagung, Toronto/Kanada, 27.05. – 29.05.1991. Abstract-Band, 16, S. A62.
- KEMP, S.J., PEARCE, J.M. AND STEADMAN, E.J. (2002): Mineralogical, geochemical and petrographical characterisation of Nordland Shale cores from well 15/9-A-11, Sleipner field, northern North Sea. British Geological Survey Commissioned Report, CR/02/313. 40 S.
- KETZER, J.M., IGLESIAS, R., EINLOFT, S., DULLIUS, J., LIGABUE, R. AND DE LIMA, V. (2009): Water-rock-CO<sub>2</sub> interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation(Permian), southern Brazil. *Appl. Geochem.*, 24, S. 760–767.
- KIRSTE, D.M., WATSON, M.N. AND TINGATE, P.R. (2004): Geochemical modelling of CO<sub>2</sub>-water-rock interaction in the Pretty Hill Formation, Otway Basin. In: Boulton, P.J., Johns, D.R. und Lang, S.C. (2004): Eastern Australasian Basins, Symp. II. Petroleum Exploration Society of Australia (PESA), spec. publ., Adelaide, South Australia, 19.09. – 22.09.2004.
- KLEDITZSCH, O. AND KURZE, M. (1993): Ergebnisse petrographischer Untersuchungen an Sandsteinen des tieferen Oberrotliegenden im Raum Altmark/Westmecklenburg. *Geol. Jb.*, A 131, S. 141 – 178.
- KOHLHEPP, B., PUDLO, D. AND GAUPP, R. (2010): Characterisation of diagenetic facies-types and the pore-mineral interface in red bed-facies and bleached Rotliegend Sandstones in Central Germany (Altmark, Saxony Anhalt). Ann. meeting Deut. Geol. Gesell. (DGG) and Deut. Geol. Vereinigung (GV) "GeoDarmstadt 2010". Darmstadt, 10.10. – 13.10.2010. Schriftenr. Deut. Ges. Geowiss., 68, S. 324.
- KOHLHEPP, B., PUDLO, D., MEYER, R. AND GAUPP, R. (2011): Parametrization of porosity and permeability and characterization of the pore-mineral interface for PETREL/W.R.I. modelling. Kühn, M., Tesmer, M. and Schöbel, B. (eds.): conf. contrib. to the CLEAN Final Conference, 17.05. – 18.05.2011, Potsdam, S. 37.
- KOHLHEPP, B. (2012 – vor Abschluss): Rotliegend-Sandsteine der Altmark – sedimentpetrologische Untersuchungen als Grundlage für CCS. Dissertation, Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- Kranidiotis, P. and MacLean, W.H. (1987): Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagani, Quebec. *Econ. Geol.*, 82, S. 1898 – 1911.
- KÜBLER, B. (1967): La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. *Colloq. "Etages tectoniques"*. Neuchâtel, S. 105 – 122.
- LÄUFER, A., FRISCH, W., STEINITZ, G. AND LOESCHKE, J. (1997): Exhumed fault-bounded Alpine blocks along the Periadriatic lineament: the Eder unit (Carnic Alps, Austria). *Geol. Rundsch.*, 86, S. 612 – 626.
- LÜDERS, V., REUTEL, C., HOTH, P., BANKS, D.A., MINGRAM, B. AND PETTKE, T. (2005): Fluid and gas migration in the North German Basin: fluid inclusion and stable isotope

- constraints. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.)*, 94, S. 990 – 1009.
- MACINNIS, I.N. AND BRANTLEY, S.L. (1992): The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, S. 1113-1126.
- MARSHALL, D.J. (1988): *Cathodoluminescence of Geological Materials*. Unwin-Hyman, Boston, London, Sydney, Wellington, 139 S.
- MAY, F. (2005): Alteration of wall rocks by CO<sub>2</sub>-rich water ascending in fault zones: Natural analogues for reactions induced by CO<sub>2</sub> migrating along faults in siliciclastic reservoir and cap rocks. *Oil and Gas Sci. and Technol., Rev. IFP*, 60, S. 19-32.
- MCBRIDE, E.F. (1963): A classification of common sandstones. *J. Sed. Petrol.*, 33, S. 664 – 669.
- MCKIE, T. (2011): A comparison of modern dryland depositional systems with the Rotliegend Group in the Netherlands. In: Grötsch, J. und Gaupp, R. (2011): *The Permian Rotliegend of the Netherlands*. Society for Sedimentary Geology (SEPM,) spec. publ., 98, S. 89 – 103.
- MEIER, A. (2011): Experimentelle Untersuchungen zu Reaktionen von Erdölverbindungen (n-Alkanen) mit Hämatit-Kutanen in klastischen Erdöl-speichergesteinen. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 140 S.
- MENÉNDEZ, B., DAVID, C. AND MARTÍNEZ NISTAL, A. (2001): Confocal scanning laser microscopy applied to the study of pore and crack networks in rocks. *Computer & Geosciences*, 27, S. 1101 – 1109.
- MIALL, A.D. (1996): *The Geology of Fluvial Deposits – Sedimentary Facies, Basin Analysis, and Petroleum Geology*. 582 S., Springer Verlag - Berlin, New York.
- MORAD, S. (1990): Mica alteration reactions in Jurassic reservoir sandstones from the Haltenbanken area, offshore Norway. *Clays and Clay Minerals*, 38, S. 584-590.
- MORTON, A.C. AND HALLSWORTH, C. (1994): Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. *Sed. Geol.*, 90, S. 241 - 256.
- NORDEN, B., FÖRSTER, A., BEHREND, K., PROKOPH, K., STECKEN, L. AND MEYER, R. (subm.): Geological and thermal structure of the larger Altensalzwedel area: Inputs for a shared earth model of the CLEAN site. *Environm. Earth Sci.*
- PANFILOV, M. (2010): Underground Storage of Hydrogen: In Situ Self-Organisation and Methane Generation. *Transport in Porous Media*, 85, S. 841-865.
- PAUL, J. (1993): Anatomie und Entwicklung eines permo-triassischen Hochgebietes: die Eichsfeld-Altmark-Schwelle. *Geol. Jb., A* 131, S. 197 – 218.
- PÉREZ-GARRIDO, C., ASTILLEROS, J.M., FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. AND PRIETO, M. (2009): In situ AFM study of the interaction between calcite {101.4} surfaces and supersaturated Mn<sup>2+</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> aqueous solutions. *J. crystal growth*, 311, S. 4730-4739.
- Petschick, R. (2002): Röntgendiffraktometrie in der Sedimentologie. *Schriftenr. dt. geol. Gesell.*, 18, S. 99-118.
- PETTIJOHN, F.J., POTTER, P.E. AND SIEVER, R. (1972): *Sand and Sandstone*. 618 S.,

Springer Verlag – Berlin, Heidelberg, New York.

- PLEIN, E. (1993): Bemerkungen um Ablauf der paläogeographischen Entwicklung im Stefan und Rotliegend des Norddeutschen Beckens. Geol. Jb., A 131, S. 99 – 116.
- PUDLO, D. AND GAUPP, R. (2007): Principles and perspectives of CO<sub>2</sub> sequestration in geological media – an overview. Internal report of the Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller Universität Jena, 53 S.
- PUDLO, D., HILSE, U., GAUPP, R. AND GERNERT, U. (2009): Genesis and alteration of volcanic lithoclasts in Rotliegend deposits in central Germany. GeoDresden 2009, 30.09.-02.10.2009. Schriftenr. Deut. Gesell. Geowissensch., 63, S. 199.
- PUDLO, D. AND GAUPP, R. (2010): Mineralalterationsphänomene im mittleren und oberen Buntsandstein des Thüringer Beckens. Annual meeting of the Thuringian Geol. Assoc., Jena, 05.06.-06.06.2010. Conf. proc., S. 47.
- PUDLO, D. AND GAUPP, R. (2010 B): The Relevance of Chlorite-/Biotite-Fluid Interaction on Porosity/Permeability Attributes of CO<sub>2</sub> Reservoir Rocks. Amer. Assoc. Petrol. Geol. (AAPG) annual convention. New Orleans/USA, 11.04.-14.04.2010.
- PUDLO, D., EUSTERHUES, K., GAUPP, R. AND HEISTER, K. (2010 C): Specific mineral surface areas and their relation to mineralogical/geochemical rock composition in porous sandstones. Meeting von SPP 1315 "Biogeochemical Interfaces in Soil - Advanced spectroscopic and microscopic characterization techniques – Tools to enlighten biogeochemical interfaces in soil". Dornburg/Thüringen, 04.10. - 06.10.2010. Book of abstracts, p. 40.
- PUDLO, D., STADLER, S., DE LUCIA, M., NOWAK, T., KOHLHEPP, B. AND GAUPP, R. (2011 A): Comparison of observed mineral alteration processes and their numerical simulation in red bed and bleached Rotliegend sandstones of the Altmark area (Saxony-Anhalt, central Germany). Internat. conf. on "Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale - Pore2Field". IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, France, 16.11. - 18.11.2011. Extended abstract, [http://www.rspore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract\\_Pudlo%20et%20al.pdf](http://www.rspore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract_Pudlo%20et%20al.pdf).
- PUDLO, D., ALBRECHT, D., GANZER, L., GAUPP, R., KOHLHEPP, B., MEYER, R., REITENBACH, V. AND WIENAND, J. (2011 - B): Petrophysical, Facies and Mineralogical-Geochemical Investigations of Rotliegend Sandstones from the Altmark Natural Gas Field in Central Germany. Energy procedia, 4, S. 4648 – 4655.
- PUDLO, D., ALBRECHT, D., BRAUN, R., DE LUCIA, M., GANZER, L., GOU, Y., HOU, M.Z., KOHLHEPP, B., MEYER, R., NOWAK, T., RATEITZAK, M., REITENBACH, V., STADLER, S., WIENAND, J., YOON, J. AND GAUPP, R. (i. pr.): Properties of reservoir and cap-rock in the Altmark gas field and their potential alteration during CO<sub>2</sub>-induced EGR processes. GEOTECHNOLOGIEN, spec. issue (CLEAN), 12 S.
- PUDLO, D., REITENBACH, V., ALBRECHT, D., GANZER, L., GERNERT, U., WIENAND, J., KOHLHEPP, B. AND GAUPP, R. (i. pr. B): The impact of diagenetic fluid-rock reactions on

- Rotliegend sandstone composition and petrophysical properties. *Environm. Earth Sci.*, 25 S.
- PUDLO, D.<sup>1</sup>, EUSTERHUES, K.<sup>1</sup>, HEISTER, K.<sup>2</sup>, MERTEN, D.<sup>1</sup>, TOTSCHKE, K.-U.<sup>1</sup> AND GAUPP, R.<sup>1</sup> (in prep. - A): The relation of specific mineral surface reactivity, mineral content and geochemical rock composition in pristine and altered red bed sediments. <sup>1</sup>FSU Jena mit <sup>2</sup>TU München.
- PUDLO, D.<sup>1</sup>, REITENBACH, V.<sup>2</sup>, ALBRECHT, D.<sup>2</sup>, BERGER, D.<sup>3</sup>, ENZMANN, F.<sup>4</sup>, GANZER, L.<sup>2</sup>, GERNERT, U.<sup>3</sup>, WIENAND, J.<sup>2</sup> AND GAUPP, R.<sup>1</sup> (in prep. - B): Pore space characterization by high resolution techniques in varied altered Rotliegend sandstones. <sup>1</sup>FSU Jena mit <sup>2</sup>TU Clausthal, <sup>3</sup>TU Berlin und <sup>4</sup>JGU Mainz.
- RICHTER, D.K. AND ZINKERNAGEL, U. (1981): Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie. *Geol. Rundsch.*, 70, S. 1276 – 1302.
- RIDDIFORD, F., WRIGHT, I., BISHOP, C., ESPIE, T. AND TOURQUI, A. (2004): Monitoring geological storage: The In Salah gas CO<sub>2</sub> storage project. *Proc. 7<sup>th</sup> Internat. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies*. Vancouver, Canada, 2004. S. 1353 – 1359.
- ROCHELLE, C., CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I. AND MILODOWSKI, E. (2004): The impact of chemical reactions on CO<sub>2</sub> storage in geological formations: A brief review. In: Baines, S.J. und Worden, R.H. (Hrsg.): *Geological Storage of Carbon Dioxide*. *Geol. Soc., London, Spec. Publ.*, 233, S. 87-106.
- ROOT, R. S., GIBSON-POOLE, C. M., LANG, S. C., STREIT, J. E., UNDERSCHULTZ, J. AND ENNISKING, J. (2004): Opportunities for geological storage of carbon dioxide in the offshore Gippsland Basin, SE Australia: an example from the upper Latrobe Group. In: Boulton, P. J., Johns, D. R. and Lang, S. C. (eds.): *Eastern Australasian Basins Symposium II*, *Petrol. Exploration Soc. of Australia, Spec. Publ.*, Adelaide, South Australia, September 19-22., 2004.
- SAENGER, E.H., ENZMANN, F., KEEHM, Y. AND STEEB, H. (2011): Digital rock physics: Effect of fluid viscosity on effective elastic properties. *J. Appl. Geophysics*, 74, S. 236 – 241.
- SCHNEIDER, S. (2011): Petrographisch-mineralogische und geochemische Untersuchungen zur Alteration Permischer Sandsteine und deren Provenanz (Bohrung Paulsquelle, Bad Mergentheim, Baden Württemberg. *Dipl.-Arb.*, FSU Jena, 201 S.
- SCHÖNER, R. (2006): Comparison of Rotliegend diagenesis from the northern and southern margin of the North German Basin, and implications for the importance of organic maturation and migration. *Dissertation*, Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller Universität Jena, 160 S.
- SCHUMACHER, K.-H. AND MAY, F. (1993): Varianz lagerstättengenetischer Parameter im Rotliegenden der westlichen Altmark. *Geol. Jb.*, A 131, S. 261 – 270.
- SEEWALD, J.S. (2001): Model for the origin of carboxylic acids in basinal brines. *Geochim.*



- Cosmochim. Acta, 65, S. 3779 – 3789.
- SEEWALD, J.S. (2003): Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 426, S. 327 – 333.
- SHIRAKI, R. AND DUNN, T.L. (2000): Experimental study on water-rock interactions during CO<sub>2</sub> flooding in the Tensleep Formation, Wyoming, USA. *Appl. Geochem.*, 15, S. 265-279.
- STOTTMEISTER, L. AND POBLOZKI, B. (1999): Die geologische Entwicklung der Altmark – eine Übersicht. *Mitt. Geol. Sachsen-Anhalt*, 5, S. 45-72.
- TAYLOR, H.F.W. (1959): The dehydration of tobermorite. *Proceed. 6<sup>th</sup> National conf. on clays and clay minerals. Clays and clay minerals, monogr. no. 2, Earth Sci. Ser.*, S. 101-109. Pergamon Press, London.
- TAYLOR, S.R. AND MCLENNAN, S.M. (1985): *The continental crust: its composition and evolution.* Blackwell, Oxford, p. 312.
- VAN HOUTEN, F.B. (1973): Origin of red beds – a review – 1961-1972. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1, S. 39 – 61.
- VELDE, B. (1985): *Clay Minerals – A physico-chemical explanation of their occurrence. Developments in Sedimentology*, 40. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 427 S.
- WALDMANN, S. (2011): Geological and mineralogical investigations of Rotliegend gas reservoirs in the Netherlands and their potential for CO<sub>2</sub> storage. *Dissertation, Institut für Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena*, 169 S.
- WATSON, M.N., ZWINGMANN, N., LEMON, N.M. AND TINGATE, P.R. (2003): Onshore Otway Basin carbon dioxide accumulations – CO<sub>2</sub>-induced diagenesis in natural analogues for underground storage of greenhouse gas. *APPEA Journal*, 2003, S. 637 – 653.
- WEIR, A.H., ORMEROD, E.C. AND EL MANSEY, I.M. (1975): Clay mineralogy of sediments of the western Indian Ocean. *Clay Mineral.*, 10, S. 369-386.
- YANG, C. UND HESSE, R. (1990): Clay minerals as indicators of diagenetic and metamorphic grade in an overthrust belt, external domain of Southern Canadian Appalachians. *Clay Mineral.*, 26, S. 211 – 231.
- ZHANG, S., DELLA MAESTRA, F., COMBARET, N., KLIMENTIDIS, R., BARTHELEMY, P., ALBOU, R. AND LICHAU, D. (2010): The analysis and simulation of rock properties using FIB-SEM and virtual material studio. 12 S.
- ZIEGLER, P.A. (1990): *Geological Atlas of Western and Central Europe.* Shell Intern. Petrol. Maatschappij B.V. 2nd ed. Elsevier, Amsterdam.
- ZWEIGEL, P., ARTS, R., BIDSTRUP, T., CHADWICK, A., EIKEN, O., GREGERSEN, U., HAMBORG, M., JOHANESSEN, P., KIRBY, G., KRISTENSEN, L. AND LINDEBERG, E. (2001): Results and Experiences from the First Industrial-scale Underground CO<sub>2</sub> Sequestration Case (Sleipner Field, North Sea). *Extended abstract, Ann. Meeting of the Amer. Assoc. Petrol. Geologists (AAPG), Denver, Colorado, June 2001*, 6 S.

## **II.5 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse und Tagungsteilnahmen**

Nachfolgend sind Publikationen und Tagungsbeiträge aufgeführt, an denen die beiden CLEAN-Bearbeiter Dr. D. Pudlo und Dipl.-Geol. B. Kohlhepp beteiligt waren und u.a. die Synergieeffekte mit Forschungsvorhaben an der FSU Jena und dem CLEAN-Projekt beleuchten. Unberücksichtigt dabei sind die zahlreichen universitäts- und arbeitsgruppeninternen workshop-, Seminar- und Kolloquiumsbeiträge, sowie "Gastbeiträge" im Rahmen von (Ring-) Vorlesungen und Übungen an der Universität Jena.

### Zeitschriften

- 1.) **Pudlo, D.**, Albrecht, D., Ganzer, L., Gaupp, R., **Kohlhepp, B.**, Meyer, R., Reitenbach, V. and Wienand, J. (2011): Petrophysical, Facies and Mineralogical-Geochemical Investigations of Rotliegend Sandstones from the Altmark Natural Gas Field in Central Germany. *Energy procedia*, 4, p. 4648 – 4655.
- 2.) Albrecht, D., Ganzer, L., Gaupp, R., **Kohlhepp, B.**, Meyer, R., **Pudlo, D.**, Reitenbach, V. and Wienand, J. (2011): Investigations on the Suitability of Rotliegend Reservoir Sandstones of the German Altmark Natural Gas Field for EGR-Projects. Tagungsband der DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung 2011, Celle, p. 563 - 572.
- 3.) **Pudlo, D.**, Stadler, S., De Lucia, M., Nowak, T., **Kohlhepp, B.** and Gaupp, R. (2011): Comparison of observed mineral alteration processes and their numerical simulation in red bed and bleached Rotliegend sandstones of the Altmark area (Saxony-Anhalt, central Germany). Internat. conf. on "Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale - Pore2Field". IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, France, 16.11. – 18.11.2011. Extended abstract, [http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract\\_Pudlo%20et%20al.pdf](http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract_Pudlo%20et%20al.pdf).
- 4.) De Lucia, M., Stadler, S., Nowak, T., **Pudlo, D.**, and Kühn, M. (2011): Geochemical modelling of CO<sub>2</sub>-induced fluid-rock interactions in the Altensalzwedel depleted gas reservoir. Internat. conf. on "Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale - Pore2Field". IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, France, 16.11. – 18.11.2011. Extended abstract, [http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract\\_DeLucia.pdf](http://www.rs-pore2field.com/Fichiers/Posters/ExtendedAbstract_DeLucia.pdf).
- 5.) Wendler, J., Köster, J., Götze, J., Kasch, N., Zisser, N., Kley, J., **Pudlo, D.**, Nover, G. and Gaupp, R. (2012): Carbonate diagenesis and feldspar alteration in fault-related bleaching zones (Buntsandstein, Central Germany) – possible link to CO<sub>2</sub>-influenced fluid-mineral-reactions. *Int. J. Earth Sci.*, 101, p. 159 – 176.
- 6.) Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Köster, J., **Pudlo, D.**, Gaupp, R. and Nover, G. (2012): CO<sub>2</sub>-Sequestrierung: Änderung petrophysikalischer und

- chemischer Parameter von Sandsteinen unter dem Einfluss von superkritischem CO<sub>2</sub>. Erdgas, Erdöl, Kohle, 128 p. 27 - 33.
- 7.) **Pudlo, D.**, Albrecht, D., Braun, R., De Lucia, M., Ganzer, L., Gou, Y., Hou, M.Z., **Kohlhepp, B.**, Meyer, R., Nowak, T., Rateitzak, M., Reitenbach, V., Stadler, S., Wienand, J., Yoon, J. and Gaupp, R. (i. pr.): Properties of reservoir and cap-rock in the Altmark gas field and their potential alteration during CO<sub>2</sub>-induced EGR processes. GEOTECHNOLOGIEN, spec. issue (CLEAN), 12 p.
  - 8.) **Pudlo, D.**, Reitenbach, V., Albrecht, D., Ganzer, L., Gernert, U., Wienand, J., Kohlhepp, B. and Gaupp, R. (i. pr.): The impact of diagenetic fluid-rock reactions on Rotliegend sandstone composition and petrophysical properties. Environm. Earth Sci., 25 p.
  - 9.) De Lucia, M., Bauer, S., Beyer, C., Kühn, M., Nowak, T., **Pudlo, D.**, Reitenbach, V. and Stadler, S. (i. pr.): Modelling CO<sub>2</sub>-induced fluid-rock interactions in the Altensalzwedel gas Reservoir. Part I – From experimental data to a reference geochemical model. Environm. Earth Sci., 14 p.
  - 10.) Ganzer, L., Reitenbach, V., Gaupp, R., **Pudlo, D.**, De Lucia, M., Albrecht, D. and Wienand, J. (2012 – subm.): Auswirkung von CO<sub>2</sub> Injektionen auf die mineralogisch-geochemischen und petrophysikalischen Eigenschaften von Rotliegend Sandsteinen. Tagungsband der DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung 2012, Celle.
  - 11.) Hilse, U., Goepel, A., **Pudlo, D.**, Heide, K. and Gaupp, R. (2012 - subm.): Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments by ICP-MS/-OES and directly coupled evolved gas analysis (DEGAS). Geochemistry (Chemie der Erde).
  - 12.) **Pudlo, D.**, Eusterhues, K., Heister, K., Merten, D., Totsche, K. and Gaupp, R. (in prep.): The relation of specific mineral surface reactivity, mineral content and geochemical rock composition in pristine and altered red bed sediments. Appl. Mineral.
  - 13.) Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Heikamp, S., Köster, J., **Pudlo, D.**, Gaupp, R., Nover, G. (in prep.): Changes of petrophysical, mineralogical and chemical parameters of sandstone in presence of supercritical CO<sub>2</sub> and the p,T-conditions of a deep seated saline aquifer. Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.).

### Tagungsbeiträge

#### *Im Rahmen des CLEAN-Projektes:*

- 1.) Gaupp, R. and **Pudlo, D.** (2008): TVIII-P1: Rock parameters – SP1.3: Investigation of reservoir facies and fluid-rock interaction in the Rotliegend sandstones. Posterpräsentation bei Begutachtung und Vorstellung des CLEAN-Projektes. Potsdam, 13.03.2008.

- 2.) **Pudlo, D.**, Gaupp, R. and May, F. (2009): Chlorite precipitation and dissolution in Palaeozoic well sites in central and western Germany – reactions induced by CO<sub>2</sub>-bearing fluids. "GeoDresden 2009", 30.09.-02.10.2009. Schriftenreihe Deut. Gesell. Geowissensch., 63, p. 198.
- 3.) **Pudlo, D.**, Hilse, U., Gaupp, R. and Gernert, U. (2009): Genesis and alteration of volcanic lithoclasts in Rotliegend deposits in central Germany. GeoDresden 2009, 30.09.-02.10.2009. Schriftenreihe Deut. Gesell. Geowissensch., 63, p. 199.
- 4.) **Pudlo, D.**, Eusterhues, K., Totsche, K.U. and Gaupp, R. (2009): Alteration phenomena in feldspar, sheet silicates, and carbonate minerals – clues to mineral-CO<sub>2</sub>-rich fluid interaction?. Europ. Sci. Foundation Conf.: "CO<sub>2</sub> Geological Storage – Latest Progress", Obergurgl/Austria, 22.11.-27.11.2009. Teilnahme geplant, aber abgesagt. Beitrag war akzeptiert.
- 5.) **Pudlo, D.**, Albrecht, D., Gaupp, R., **Kohlhepp, B.**, Reitenbach, V. and Wienand, J. (2009): Mineralogical, geochemical and petrophysical investigations on Rotliegend sandstones of the Altmark/ central Germany. BMBF-GEOTECHNOLOGIEN Statusseminar "Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>", Aachen, 30.11.-01.12.2009.
- 6.) **Kohlhepp, B.**, **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2009): Variierende Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen in den Rotliegend-Sandsteinen des Altensalzwedel Block, Altmark. TVIII - Thematic network meeting, Potsdam, 11.11.2009. Gaupp, R. and **Pudlo, D.** (2009): SPI.3 – Investigation of reservoir facies and fluid-rock interaction in the Rotliegend sandstones. CLEAN kick off meeting, Potsdam, 15.01.-16.01.2009.
- 7.) **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2010): TV III SP.I – Rock parametrization. CLEAN-Jahrestreffen – GFZ, Potsdam, 28.01.10.
- 8.) **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2010): The Relevance of Chlorite-/Biotite-Fluid Interaction on Porosity/Permeability Attributes of CO<sub>2</sub> Reservoir Rocks. Amer. Assoc. Petrol. Geol. (AAPG) annual convention. New Orleans/USA, 11.04.-14.04.2010.
- 9.) **Pudlo, D.**, Albrecht, D., Ganzer, L., Gaupp, R., **Kohlhepp, B.**, Meyer, R., Reitenbach, V. and Wienand, J. (2010): Petrophysical, Facies and Mineralogical-Geochemical Investigations of Rotliegend Sandstones from the Altmark Natural Gas Field in Central Germany. 10<sup>th</sup> Internat. conf. on Greenhouse Gas Technology (GHGT). Amsterdam, 19.09. – 23.09.2010. Energy procedia, 4, p. 4648 – 4655.
- 10.) **Pudlo, D.**, **Kohlhepp, B.**, Hilse, U., Goepel, A. and Gaupp, R. (2010): TV III, TP I.3 – Investigation of reservoir facies and fluid-rock reactions in the Rotliegend sandstones of the Altmark. BMBF-GEOTECHNOLOGIEN Statusseminar 2010 "Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>", Jena, 27.09. – 28.09.2010.
- 11.) **Pudlo, D.**, Eusterhues, K., Gaupp, R. and Heister, K. (2010): Specific mineral surface areas and their relation to mineralogical/geochemical rock composition in porous sandstones. Meeting von SPP 1315 "Biogeochemical Interfaces in Soil - Advanced spectroscopic and microscopic characterization techniques – Tools to

- enlighten biogeochemical interfaces in soil". Dornburg/Thüringen, 04.10. - 06.10.2010. Book of abstracts, p. 40.
- 12.) **Kohlhepp, B., Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2010): Characterisation of diagenetic facies-types and the pore-mineral interface in red bed-facies and bleached Rotliegend Sandstones in Central Germany (Altmark, Saxony Anhalt). Ann. meeting Deut. Geol. Gesell. (DGG) and Deut. Geol. Vereinigung (GV) "GeoDarmstadt 2010". Darmstadt, 10.10. - 13.10.2010. Schriftenr. Deut. Ges. Geowiss., 68, p.324.
- 13.) Hilse, U., Goepel, A., **Pudlo, D.**, Heide, K. and Gaupp, R. (2010): Characterization of CO<sub>2</sub> -induced (?) bleaching phenomena in German red bed sediments by combined geochemical and evolved gas analysis. CLEAN-Jahrestreffen - GFZ, Potsdam, 28.01.10.
- 14.) Hilse, U., Goepel, A., **Pudlo, D.**, Heide, K. and Gaupp, R. (2010): Characterization of CO<sub>2</sub>-induced (?) bleaching phenomena in German red bed sediments by combined geochemical and evolved gas analysis. Europ. Geosc. Union (EGU) general assembly. Wien, 02.05.-07.05.2010. Geophys. Res. Abstracts - conf. proc. of the Europ. Geosc. Union (EGU) General Assembly 2010, Wien, 02.05. - 07.05.2010, vol. 12, p. 1684-1685.
- 15.) Hilse, U., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2010): Geochemical variations in German Buntsandstein and Rotliegend sandstones - the main CO<sub>2</sub> reservoir rocks in Germany. Goldschmidt conf. Knoxville/USA, 13.06.-18.06.2010. Geochim. Cosmochim. Acta, 74/11, Supplem. 1, p. A405.
- 16.) Hilse, U., Goepel, A., **Pudlo, D.**, Heide, K. and Gaupp, R. (2010): Characterization of bleaching phenomena in German red bed sediments by directly coupled evolved gas analysis (DEGAS). 20<sup>th</sup> General meeting of the Intern. Mineral. Assoc. (IMA). Budapest, 21.08. - 27.08.2010. Acta Min. Petrol. Abstract Series, 6, p.701.
- 17.) **Pudlo, D.**, Gaupp, R., Albrecht, D., Blum, P., Ganzer, L., Grathwohl, P., Haderlein, S., Hou, M., Huq, F., Kohlhepp, B., Nowak, T., Rateitzak, M., Reitenbach, V., Wienand, J. and Yoon, J. (2011): TV III P.1 - Rock parametrization. CLEAN Jahrestreffen, GFZ Potsdam, 27.01. - 28.01.2011.
- 18.) **Pudlo, D.**, Albrecht, D., Ganzer, L., Gaupp, R., Hilse, U., **Kohlhepp, B.**, Reitenbach, V. and Wienand, J. (2011): The impact of diagenetic fluid-rock reactions on the alteration of central German Rotliegend sandstones - a baseline evaluation on potential CO<sub>2</sub> reservoir rocks. Geophys. Res. Abstracts - conf. proc. of the Europ. Geosc. Union (EGU) General Assembly 2011, Wien, 03.04. - 08.04.2011, vol. 13, p. 1240 - 1241.
- 19.) **Pudlo, D., Kohlhepp, B.** and Gaupp, R. (2011): Alteration of Altmark Rotliegend sandstones during burial diagenesis and its impact on reservoir quality. Kühn, M., Tesmer, M. and Schöbel, B. (eds.): conf. contrib. to the CLEAN Final Conference, 17.05. - 18.05.2011, Potsdam, Germany, p. 16.
- 20.) **Pudlo, D.**, Stadler, S., De Lucia, M., Nowak, T., **Kohlhepp, B.** and Gaupp, R.

- (2011): Comparison of observed mineral alteration processes and their numerical simulation in red bed and bleached Rotliegend sandstones of the Altmark area (Saxony-Anhalt, central Germany). Internat. conf. on "Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale - Pore2Field". IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, France, 16.11. – 18.11.2011. Abstract vol., p. 170.
- 21.) **Kohlhepp, B., Pudlo, D.**, Meyer, R. and Gaupp, R. (2011): Parametrization of porosity and permeability and characterization of the pore-mineral interface for PETREL/W.R.I. modelling. Kühn, M., Tesmer, M. and Schöbel, B. (eds.): conf. contrib. to the CLEAN Final Conference, 17.05. – 18.05.2011, Potsdam, Germany, p. 37.
- 22.) Hilse, U., Goepel, A., **Pudlo, D.**, Heide, K. and Gaupp, R. (2011): Fluid-characterization by combined geochemical and evolved gas analysis in Rotliegend sandstones of the Altmark area. CLEAN Jahrestreffen, GFZ Potsdam, 27.01. – 28.01.2011.
- 23.) Hilse, U., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2011): Element mobilization and mineral (re-) precipitation in sedimentary rocks from Central Germany on a microscopic scale. Geophys. Res. Abstracts – conf. proc. of the Europ. Geosc. Union (EGU) General Assembly 2011, Wien, 03.04. – 08.04.2011, vol. 13, p. 13821.
- 24.) Albrecht, D., Ganzer, L., Gaupp, R., **Kohlhepp, B.**, Meyer, R., **Pudlo, D.**, Reitenbach, V. and Wienand, J. (2011): Investigations on the Suitability of Rotliegend Reservoir Sandstones of the German Altmark Natural Gas Field for EGR-Projects. DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung, 11.04. – 12.04. 2011, Celle.
- 25.) De Lucia, M., Kühn, M., **Pudlo, D.**, and the CLEAN Process Modelling Group (2011): Geochemical modelling of rock-fluid interactions induced by injection of CO<sub>2</sub> in the Altensalzwedel nearly depleted gas reservoir. Kühn, M., Tesmer, M. and Schöbel, B. (eds.): conf. contrib. to the CLEAN Final Conference, 17.05. – 18.05.2011, Potsdam, Germany, p. 27.
- 26.) De Lucia, M., Stadler, S., Nowak, T., **Pudlo, D.**, and Kühn, M. (2011): Geochemical modelling of CO<sub>2</sub>-induced fluid-rock interactions in the Altensalzwedel depleted gas reservoir. Internat. conf. on "Flows and mechanics in natural porous media from pore to field scale - Pore2Field". IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison, France, 16.11. – 18.11.2011. Abstract vol., p. 174.
- 27.) Hilse, U., Köster, J., Kunkel, C., Kasch, N., Schneider, S., Kley, J., Gaupp, R., Gafert-Kalaitzidis, N., v.d. Gönna, J., Heikamp, S., Nover, G. and **Pudlo, D.** (2011): Die Alteration von Rotsedimenten in Deutschland – Hinweise auf Fluid-Gesteins-Reaktionen mit CO<sub>2</sub>?. Halbzeitsymposium des COORAL- ("CO<sub>2</sub>-Reinheit für Abscheidung, Transport und geologische Speicherung")-Projektes, 24.11.2011, Hannover. Invited talk - [http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/CO2Speicherung/COORAL/Downloads/HZS\\_ProgrammundAbstracts.html](http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/CO2Speicherung/COORAL/Downloads/HZS_ProgrammundAbstracts.html).
- 29.) Ganzer, L., Reitenbach, V., Gaupp, R., **Pudlo, D.**, De Lucia, M., Albrecht, D. and

Wienand, J. (2012 – accep.): Auswirkung von CO<sub>2</sub> Injektionen auf die mineralogisch-geochemischen und petrophysikalischen Eigenschaften von Rotliegend Sandsteinen. DGMK/ÖGEW-Frühjahrstagung, 19.04. – 20.04. 2012, Celle.

*Kombinierte Beiträge mit COMICOR und INFLUINS (Synergie):*

- 30.) **Pudlo, D.**, Gaupp, R. and Nover, G. (2007): Mineralogical and geochemical investigations on red and bleached Buntsandstein deposits from CO<sub>2</sub> accumulation sites in the Thuringian Basin, a southern extension of the CEBS. Joint meeting of PTG-DGG, GEO-POMERANIA, Szczecin 2007, Szczecin, Poland, 24.09. – 26.09.2007. Schriftenreihe Deut. Gesell. Geowissensch., 53, S. 226.
- 31.) Wendler, J., Kley, J., Köster, J., Nover, G., Gaupp, R. and **Pudlo, D.** (2008): Fault related CO<sub>2</sub>-fluid migration and its impact on the wall rock alteration and the integrity of CO<sub>2</sub> reservoir rocks – Investigation on the Buntsandstein of the Hessian Depression as a natural analogue for industrial CO<sub>2</sub> sequestration – COMICOR. BMBF-GEOTECHNOLOGIEN Status-Seminar "Geological Storage of CO<sub>2</sub>". Stuttgart, 20.10.-21.10.2008.
- 32.) Köster, J., Wendler, J., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2009): Fault-related bleaching phenomena in the Buntsandstein of central Germany – caused by CO<sub>2</sub> release from volcanic sources? Int. conf. Deep Saline Aquifers for Geological Storage of CO<sub>2</sub> and Energy. Paris/France, 27.05-29.05.2009. Abstract vol., S. 103.
- 33.) Wendler, J., Köster, J., Kasch, N., Zisser, N., von der Gönna, J., Kley, J., **Pudlo, D.**, Nover, G. and Gaupp, R. (2009): Fault-related bleaching of Buntsandstein (Central Germany): Mineral reactions associated with fluids containing CO<sub>2</sub>. GeoDresden 2009, 30.09.-02.10.2009. Schriftenreihe Deut. Gesell. Geowissensch., 63, S. 206.
- 34.) 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 scCO<sub>2</sub> an Sandsteinen und Mineralphasen. Arbeitstreffen "Experimente", Kiel.
- 35.) Köster, J., Hilse, U., Kasch, N., **Pudlo, D.**, Kley, J., Gaupp, R., Zisser, R., von der Gönna, J., Heikamp, S. and Nover, G. (2009): Projektfortschritt COMICOR - Fault related CO<sub>2</sub>-fluid migration and its impact on wall rock alteration and the integrity of CO<sub>2</sub> reservoir rocks – Investigation on the Buntsandstein of the Hessian Depression as a natural analogue for industrial CO<sub>2</sub> sequestration. BMBF-GEOTECHNOLOGIEN Statusseminar "Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>", Aachen, 30.10.-01.11.2009.
- 36.) **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2010): Mineralalterationsphänomene im mittleren und oberen Buntsandstein des Thüringer Beckens. Annual meeting of the Thuringian

- Geol. Assoc., Jena, 05.06.-06.06.2010. Conf. proc., S. 47.
- 37.) Goepel, A., Hilse, U., **Pudlo, D.**, Heide, K. and Gaupp, R. (2010): Petrographische, geochemische und Thermo-Gasuntersuchungen an red bed Sandsteinen der Thüringischen Vorderrhön. Annual meeting of the Thuringian Geol. Assoc., Jena, 05.06.-06.06.2010. Conf. proc., p. 39 - 40.
- 38.) Hilse, U., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2010): Mineralogische und geochemische Unterschiede von red bed Sedimenten (Buntsandstein, Rotliegend) in der Bohrung Metzels 1/64 (Thüringische Vorderrhön). Annual meeting of the Thuringian Geol. Assoc., Jena, 05.06.-06.06.2010. Conf. proc., p. 42.
- 39.) Köster, J., Hilse, U., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2010): Fluidinduzierte Buntsandsteinalteration in Thüringen und Hessen und deren Einfluss auf die petrophysikalischen und geochemischen Gesteinseigenschaften. Annual meeting of the Thuringian Geol. Assoc., Jena, 05.06.-06.06.2010. Conf. proc., p. 45.
- 40.) Köster, J., Hilse, U., **Pudlo, D.**, Gaupp, R., von der Gönna, J. and G. Nover, G. (2010): The Buntsandstein of N-Hesse and S-Thuringia as a natural analogue for CO<sub>2</sub>-sequestration. Ann. meeting Deut. Mineral. Gesell., Münster, 19.09. – 22.09.2010. Abstract volume, p. 219.
- 41.) Köster, J., Hilse, U., Kunkel, C., Kasch, N., **Pudlo, D.**, Kley, J., Gaupp, R., Gafert-Kalaitzidis, N., von der Gönna, J., Heikamp, S. and Nover, G. (2010): Projektfortschritt COMICOR - Fault related CO<sub>2</sub>-fluid migration and its impact on wall rock alteration and the integrity of CO<sub>2</sub> reservoir rocks – Investigation on the Buntsandstein of the Hessian Depression as a natural analogue for industrial CO<sub>2</sub> sequestration. BMBF-GEOTECHNOLOGIEN Statusseminar 2010 "Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>", Jena, 27.09. – 28.09.2010.
- 42.) Köster, J., Hilse, U., Kasch, N., **Pudlo, D.**, Kley, J., Gaupp, R., von der Gönna, J., Zisser, N. and Nover, G. (2010): Geochemical and petrological investigation of the Buntsandstein of Central Germany: sandstone alteration associated with CO<sub>2</sub>-rich fluids. Ann. meeting Deut. Geol. Gesell. (DGG) and Deut. Geol. Vereinigung (GV) "GeoDarmstadt 2010". Darmstadt, 10.10. – 13.10.2010. Schriftenr. Deut. Ges. Geowiss., 68, p.323.
- 43.) Beyer, D., Kunkel, C., Hilse, U., Aehnelt, M., **Pudlo, D.**, Voigt, T. and Gaupp, R. (2011): Reservoir properties and fluid circulation in Buntsandstein aquifer sandstones of the Thuringian Basin in Central Germany. Geophys. Res. Abstracts – conf. proc. of the Europ. Geosc. Union (EGU) General Assembly 2011, Wien, 03.04. – 08.04.2011, 13, p. 13819.
- 44.) Beyer, D., Götze, M., Kunkel, C., Hilse, U., Aehnelt, M., **Pudlo, D.**, Voigt, T. and Gaupp, R. (2011): Burial history and diagenesis in Buntsandstein aquifer sandstones of the Thuringian syncline (Germany). In: Bornemann, A., Brachert, T.C. and Ehrmann, W. (eds.): Sediments - Archives of the Earth System. Tagungsband Sediment 2011, Leipzig, 23.06.-26.06.2011, p. 8.



- 45.) Kunkel, C., Hilse, U., Voigt, T., Aehnelt, M., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2011): Facies analysis and reconstruction of fluid flow pathways in the Lower and Middle Buntsandstein (German Triassic) of the Hess Through, Germany. In: Bornemann, A., Brachert, T.C. and Ehrmann, W. (eds.): Sediments - Archives of the Earth System. Tagungsband Sediment 2011, Leipzig, 23.06.-26.06.2011, p. 53.
- 46.) Kunkel, C., Beyer, D., Hilse, U., Aehnelt, M., Voigt, T., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2011): Variations in aquifer characteristics and evolution of the German Buntsandstein facies of the Thuringian Basin, East Germany. GeoMunich 2011 – Fragile Earth, 04.09. – 07.09.2011, München.
- 47.) Köster, J., Hilse, U., Kunkel, C., Kasch, N., **Pudlo, D.**, Kley, J., Gaupp, R., Gafert-Kalaitzidis, N., v.d. Gönna, J., Heikamp, S. and Nover, G. (2011): COMICOR – Fault (fracture) related CO<sub>2</sub>-fluid migration and its impact on wall rock alteration and the integrity of CO<sub>2</sub> reservoir rocks. BMBF-GEOTECHNOLOGIEN Abschluss-Seminar "Technologien für eine sichere und dauerhafte Speicherung von CO<sub>2</sub>", 20.09. – 21.09.2011, Potsdam.
- 48.) Beyer, D., Götze, M., Peikser, J., Kunkel, C., Hilse, U., Aehnelt, M., **Pudlo, D.**, Voigt, T. and Gaupp, R. (2012 – subm.): Burial history and diagenesis in Buntsandstein aquifer sandstones of the Thuringian Syncline (Germany). Amer. Assoc. Petrol. Geol. (AAPG) annual convention. Long Beach/USA, 22.04.-25.04.2012.
- 49.) Hilse, U., Beyer, D., Kunkel, C., Aehnelt, M., **Pudlo, D.**, Voigt, T. and Gaupp, R. (2012 – subm.): Linkage between fluid-rock-interactions and facies, petrographical, and geochemical properties of Buntsandstein aquifer sandstones of the Thuringian Basin, Central Germany. Europ. Geosc. Union (EGU) General Assembly 2012, Wien, 22.04. – 27.04.2012.
- 50.) Aehnelt, M., Hilse, U., Beyer, D., Kunkel, C., Deicke, C., Voigt, T., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2012 – subm.): Comparison of aquifer characteristics of Paleozoic Permosilesian and Mesozoic Buntsandstein clastic rocks in the Thuringian Basin, Central Germany. Europ. Geosc. Union (EGU) General Assembly 2012, Wien, 22.04. – 27.04.2012.

Sonstige CLEAN relevante Schriften und Berichte

- 1.) **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2007): Principles and perspectives of CO<sub>2</sub> sequestration in geological media – an overview. Internal report of the Institute of Geosciences, Friedrich-Schiller Universität Jena, 53 S.
- 2.) Gaupp, R., **Pudlo, D.** und Elsner, M. (2008): Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Gips-(Anhydrit)-Material, A4 am Jagdberg. Vertraulicher Bericht, JENA-GEOS Ingenieurbüro GmbH, 8 S.

- 3.) Gaupp, R., Waldmann, S. und **Pudlo, D.** (2008): Böstlingen Z1 - Petrologische Untersuchungen zur Kompaktion und RQ-Entwicklung der Rotliegend-Sandsteine - Kurzfassung. Vertraulicher Bericht, RWE-DEA, 12 S.
- 4.) Gaupp, R. und **Pudlo, D.** (2009): Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an Gips-(Anhydrit)-Material, A4 am Jagdberg - 2. Bericht. Vertraulicher Bericht, JENA-GEOS Ingenieurbüro GmbH, 12 S.
- 5.) Gaupp, R., **Pudlo, D.**, **Kohlhepp, B.**, Goepel, A. and Hilse, U. (2009): Status Report – Joint Research Project CLEAN – TVIII SP I.3: Investigation of reservoir facies and fluid-rock interaction in the Rotliegend sandstones of the Altensalzwedel Block, Altmark (Saxony-Anhalt, Germany). BMBF-GEOTECHNOLOGIEN, 21 p.
- 6.) **D. Pudlo**, R. Gaupp, D. Adelman, M., Hilse, U. and Goepel, A. (2010): Abschlussbericht zum DFG-Projekt AD 315/1 "Long-term impact of CO<sub>2</sub> on the stability of mineral assemblages in porous reservoir sandstones – Analogue study in natural CO<sub>2</sub> reservoirs from Central Europe". 27 S.
- 7.) Büchel, G. und **Pudlo, D.** (2011): Plausibilitätsanalyse und Neukartierung von Störungen im Modellgebiet Werra. Zwischenbericht für K+S, Kassel, 22 S.
- 8.) Köster, J., Hilse, U., Kunkel, C., **Pudlo, D.** and Gaupp, R. (2011): Abschlussbericht "Störungsgebundene CO<sub>2</sub>-Fluidmigration und ihr Einfluss auf die Alteration und Speichereigenschaften von CO<sub>2</sub>-Reservoirgesteinen – Untersuchungen am Buntsandstein der Hessischen Senke als natürliches Analog zur industriellen CO<sub>2</sub> Sequestrierung (COMICOR)", Teilprojekt 03G0695A – Gesteinsalteration an natürlichen Analoga: Sedimentologische, petrographische, mineralogische und hydro-/geochemische Untersuchungen der Fluid-Mineralreaktionsprozesse. BMBF-GEOTECHNOLOGIEN, 23 p.

Geplante weitere Publikationen mit Bezug zum CLEAN-Projekt

- 1.) <sup>1</sup>**Pudlo, D.**, <sup>2</sup>Reitenbach, V., <sup>2</sup>Albrecht, D., <sup>3</sup>Berger, D., <sup>4</sup>Enzmann, F., <sup>2</sup>Ganzer, L., <sup>3</sup>Gernert, U., <sup>2</sup>Wienand, J. and <sup>1</sup>Gaupp, R.: Pore space characterization by high resolution techniques in varied altered Rotliegend sandstones. <sup>1</sup>FSU Jena mit <sup>2</sup>TU Clausthal, <sup>3</sup>TU Berlin und <sup>4</sup>JGU Mainz.
- 2.) <sup>1</sup>**Pudlo, D.**, <sup>2</sup>Gernert, U. and <sup>3</sup>Gaupp, R.: The effect of fluid-rock reactions on the mineralchemistry and morphology of chlorite minerals in Rotliegend sandstones. <sup>1</sup>FSU Jena mit <sup>2</sup>TU Berlin.
- 3.) 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).

### Tagungsteilnahmen

Hier sind Tagungsleitungen und -Organisation aufgeführt sowie Beteiligungen an Veranstaltungen, auf denen keine eigenen Präsentationen vorgestellt wurden und die Finanzierung der Teilnahme auch durch projektfremde Mittel erfolgte.

- 1.) **Leitung** des TVIII.1 subproject meeting durch D. Pudlo, BGR - Hannover, 22.10.2009.
- 2.) **Leitung** des Treffen der 5 Teilprojekte des TV III.1 "Gesteinsparametrisierung" durch D. Pudlo. FSU - Jena, 07.07.2010.
- 3.) **Leitung** eines Treffens der Teilprojekte TVIII.1 und CLEAN-Arbeitsgruppen zur geochemisch/mineralogischen Modellierung von Reaktionen. GFZ - Potsdam, 28.01.2011.
- 4.) **Leitung** eines Treffens der Teilprojekte von TVIII.1. GFZ - Potsdam, 17.05.2011.
- 5.) **Organisation** des BMBF-GEOTECHNOLOGIEN Statustreffen "Geologische Speicherung von CO<sub>2</sub>". FSU - Jena, 27.09. - 28.09.2010.
- 6.) **Organisation** und Teilnahme an CLEAN-Projektleitertreffen. FSU - Jena, 28.09.2010.
- 7.) Teilnahme an Begutachtung und Vorstellung des CLEAN-Projektes. Potsdam, 13.03.2008.
- 8.) Bohrkernbeprobung für CLEAN-Projekt bei GDF SUEZ Deutschland. Lingen, 15.10. - 17.10.2008.
- 9.) Teilnahme an BMBF-GEOTECHNOLOGIEN Status Seminar/Kick-Off Meeting "Geological storage of CO<sub>2</sub>". Stuttgart, 20.10. - 21.10.2008.
- 10.) Vorbereitungstreffen für CLEAN-Projekt. GFZ - Potsdam, 06.11. - 07.11.2008.
- 11.) CLEAN-Kick-off meeting. GFZ - Potsdam, 15.01. - 16.01.2009.
- 12.) 1<sup>st</sup> CO<sub>2</sub>-Modeler Meeting. Workshop, UFZ - Leipzig, 30.01.2009.
- 13.) "CSEGR - Carbon Dioxide Sequestration and Enhanced Gas Recovery". Workshop, TU Clausthal - Goslar, 30.03. - 31.03.2009.
- 14.) Teilnehmertreffen für geplantes BMBF-GEOTECHNOLOGIEN "COAST" mit RWE-DEA. Hamburg, 06.04.2009.
- 15.) "Informationsmanagement für die CO<sub>2</sub>-Speicherung". Workshop, Universität - Kiel, 07.04. - 08.04.2009.
- 16.) 8<sup>th</sup> symposium on remediation: Geo-Bio-processes at geochemical barriers. Tagung, FSU - Jena, 28.09. - 29.09.2009.
- 17.) "Non-linearities and Upscaling in Porous Media". Tagung, Universität - Stuttgart, 05.10. - 07.10.2009.
- 18.) TVIII - SP.I - Teilprojektreffen des CLEAN-Projektes "Gesteinsparametrisierung". BGR - Hannover, 22.10.2009.

- 19.) Treffen der Teilprojekte im CLEAN-Themenverbund III. GFZ – Potsdam, 11.11.2009.
- 20.) Geothermie und CO<sub>2</sub>-Speicherung: konkurrierende Nutzung des Untergrundes?. Tagung, GFZ - Potsdam, 10.02. - 11.02.2010.
- 21.) 1<sup>st</sup> CLEAN-Projektleitertreffen. GFZ - Potsdam, 05.03.2010.
- 22.) 3<sup>rd</sup> CO<sub>2</sub>-Modeler Meeting. Workshop, UFZ - Leipzig, 19.03.2010.
- 23.) "EnergieMix 2050 – Die Rolle der Geowissenschaften für die zukünftige Energieversorgung". Konf. an der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften, Berlin, 19.04. - 20.04.2010.
- 24.) "Zero Emission Resource Organisation - Carbon storage in Germany and cooperation for CCS around the North Sea". Workshop der "Zero Emission Resource Organisation", Norwegen. EnergieForum - Berlin, 28.10.2010.
- 25.) Arbeitsgruppentreffen CO<sub>2</sub> (AG CO<sub>2</sub>). GFZ - Potsdam. 02.12.2010.
- 26.) 1<sup>st</sup> CO<sub>2</sub>MAN Statusseminar/Generalversammlung. GFZ – Potsdam, 20.01. – 21.01.2011.
- 27.) Teilnahme an "Reservoirprozesse/Laborexperimente". Workshop, GFZ – Potsdam, 21.01.2011.
- 28.) Teilnahme an "Thüringen – Erneuer!bar: 1. Erneuerbare-Energien-Konferenz". Weimar, 02.02.2011.
- 29.) CO<sub>2</sub>MAN- Generalversammlung. GFZ - Potsdam, 27.06.2011.
- 30.) GEOTECHNOLOGIEN Status Seminar "Geological storage of CO<sub>2</sub>". GFZ – Potsdam, 20.09. – 21.09.2011.
- 31.) Workshop "Plausibilitätsanalyse und Neukartierung von Störungen im Modellgebiet Werra". K+S, Kassel, 06.12.2011.
- 32.) 2<sup>nd</sup> CO<sub>2</sub>MAN Statusseminar/Generalversammlung. GFZ – Potsdam, 26.01. – 27.01.2012.