Einfluss von heterogenen Permeabilitätsfeldern auf die CO₂-Speicherung in salinen Aquiferen am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin

> Vom Promotionsausschuss der Technische Universität Hamburg-Harburg zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

> > von Ursula Lengler

> > > aus

Lüneburg

2012

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Wilfried Schneider Technische Universität Hamburg-Harburg

2. Gutachter: PD Dr.-Ing. habil. Dr. rer. nat. Michael Kühn Helmholtz-Zentrum Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ

Tag der mündlichen Prüfung: 02. März 2012 urn:nbn:de:gbv:830-tubdok-11536

Danksagung

Die vorliegende Dissertation habe ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Zentrum für CO₂-Speicherung des Helmholtz-Zentrums Potsdam verfasst. Sie hätte ohne Dr. habil. Michael Kühn nicht entstehen können, der das Thema bereit gestellt und mir die Chance gegeben hat, in dieses Thema neu einzusteigen. Hierfür danke ich ihm sehr. Darüber hinaus danke ich ihm für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und den regelmäßigen anregenden Austausch zu den arbeitsbezogenen Problemstellungen. Weiterhin geht mein Dank an Prof. Dr. Wilfried Schneider für die Betreuungstermine, in denen er mir neue Blickwinkel auf meine Arbeit und das Thema eröffnet hat. Beiden danke ich auch für die Begutachtung meiner Arbeit. Prof. Dr. Gerhard Schmitz danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und seine Tätigkeit als zusätzlicher Gutachter. Für die zusätzliche Begutachtung meiner Arbeit danke ich auch Prof. Dr. Frank Schmidt-Döhl.

Die Arbeit wurde durch den regen Gedanken- und Erfahrungsaustausch mit Dr. Marco de Lucia geprägt. Ihm verdanke ich insbesondere die Heranführung an die Geostatistik. Für seine Unterstützung bedanke ich mich ausdrücklich.

Allen meinen ehemaligen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit. Ein besonderer Dank sei der Ketzin Group für die Datenbereitstellung und Diskussionen ausgesprochen. Insbesondere Fabian Möller verdanke ich die unkomplizierte Datenbereitstellung. Und durch die Hilfsbereitschaft und vielfältige Expertise meiner ehemaligen Kollegen Dr. Ben Norden, Dr. Cornelia Schmidt-Hattenberger, Dr. Stefan Lüth, Peter Bergmann, Dr. Kornelia Zemke und Dr. habil. Axel Liebscher habe ich geologische, geophysikalische und petrophysikalische Einblicke in den Pilotstandort Ketzin gewonnen. Namentlich möchte ich mich auch herzlich bei meinem ehemaligem Zimmerkollegen Dr. Bernd Wiese für viele fachliche und persönliche Debatten bedanken.

Die Arbeit wurde größtenteils durch das Helmholtz-Zentrum Potsdam - GFZ finanziert und zum Teil über das Projekt CO₂MAN gefördert. Das Projekt CO₂MAN, Förderkennzeichen 03G0760A, gehört zu den R&D-Programmen GEOTECHNOLOGIEN, die vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert werden. Diese Veröffentlichung wird unter der Nr. GEOTECH - 1776 der R&D-Programme GEOTECHNO-LOGIEN geführt.

Schließlich danke ich meinem Partner, der mir stets Mut zugesprochen und mich in meiner Arbeit bestärkt hat. Und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt haben.

Kurzfassung

Die geologische Speicherung von CO_2 soll zusammen mit anderen Maßnahmen die Emissionen des Treibhausgases kurzfristig drastisch eindämmen. Hierfür gelten tiefe saline Aquifere als die potentiellen Speicherformationen mit der größten Speicherkapazität. Darunter fallen neben hoch-permeablen Sedimenten in mächtigen Formationen auch fluviatile Systeme, in denen die sandreiche Rinnenfazies nur eine geringe Mächtigkeit besitzt.

Geologische Formationen zeichnen sich durch räumliche Heterogenitäten auf unterschiedlichen Skalen aus. Hierzu zählen die Faziesverteilung und heterogene Permeabilitätsverteilungen innerhalb einer Fazies. Am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin wurde der Einfluss der Heterogenität der Permeabilität innerhalb einer Fazies von geringer Mächtigkeit auf die CO₂-Speicherung untersucht.

In einer Parameterstudie wurde zuerst der Standort Ketzin mit anderen Reservoiren verglichen, die üblicherweise weltweit genutzt werden. Es zeigt sich, dass der Pilotstandort durch eine besonders hohe Kompressibilität des CO_2 gekennzeichnet ist und daher besonders durch den Reservoirdruck charakterisiert wird. Aufgrund der großen Auswirkungen von kleinen Druckänderungen auf die Fluideigenschaften am Standort Ketzin treten bereits mit geringen Injektionsmengen Prozesse auf, die in industriellen Speicherprojekten in repräsentativen Reservoiren mit deutlich höheren Injektionsraten zu erwarten sind. Hierzu gehören die Migration aufgrund der Expansion der CO_2 -Phase nach Injektionsende, die damit verbundene Erhöhung des von der CO_2 -Phase beanspruchten Reservoirvolumens und des gelösten CO_2 -Anteils bezogen auf die injizierte Menge sowie die Änderung der CO_2 -Sättigung. Daher sind die Ergebnisse am Beispiel vom Standort Ketzin qualitativ auf potentielle Speichervorhaben übertragbar. Um den Einfluss der Heterogenität zu bestimmen, darf dieser aus den gleichen Gründen nicht vom Einfluss des Druckes, insbesondere des Injektionsdruckes, überlagert werden.

Der Einfluss heterogener Permeabilitätsfelder wurde mit der Monte Carlo-Methode zur Berücksichtigung der Unsicherheiten, die die Heterogenität birgt, untersucht. Es wurden radialsymmetrische vertikale Modelle und zweidimensionale horizontalebene Modelle betrachtet. Mit geostatistischen Methoden wurden gleichwahrscheinliche Realisationen räumlich korrelierter Permeabilitätsverteilungen erstellt, in denen die Heterogenität über geostatistische Parameter (Variabilität der Permeabilität, Korrelationslänge und geometrische Anisotropie) definiert ist. Die CO₂-Speicherung wurde mit dem numerischen Simulationsprogramm TOUGH2 V2 simuliert, statistisch ausgewertet und mit den Messwerten aus Ketzin verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass heterogene Permeabilitätsverteilungen zu verzweigten Fließwegen führen und die laterale Reichweite der CO₂-Ausbreitung am stärksten beeinflussen. Die zu erwartende maximale Reichweite und die Variabilität der berechneten Ergebnisse einzelner Realisationen sind stark von den geostatistischen Parametern abhängig. Beide steigen mit zunehmender Korrelationslänge und zunehmender Variabilität der Permeabilität in horizontaler Ebene sowie mit zunehmender Anisotropie, da die Ausprägung der präferenziellen Fließwege verstärkt wird. Eine zunehmende Korrelationslänge und zunehmende Variabilität der Permeabilität in vertikaler Ebene kann die laterale Reichweite verringern, jedoch ist der Einfluss der horizontalen Heterogenität auf die Reichweite deutlich größer und damit ausschlaggebend. Entsprechend der maximalen lateralen Ausbreitung des CO₂ sind auch berechnete Ankunftszeiten und mittlere Mächtigkeiten der CO₂-Phase im Mittel und vor allem in ihrer Variabilität von den geostatistischen Parametern abhängig. Das von der CO₂-Phase beanspruchte Reservoirvolumen hingegen wird von der Heterogenität vergleichsweise wenig beeinflusst und damit auch die Anteile an den Rückhaltemechanismen, gelöster und residual gebundener CO₂-Anteil, sowie die mittlere CO₂-Sättigung.

Der Einsatz homogener Modelle ist ausreichend, um mittlere Werte zu berechnen, jedoch nicht um die Variabilität und die maximale Reichweite der CO_2 -Ausbreitung zu bewerten. Die Bestimmung der vorhandenen räumlichen Permeabilitätsverteilung bzw. ihrer Charakteristika, die über geostatistische Parameter definiert sind, sollte künftig im Rahmen der Standorterkundung quantifiziert werden. Nur so kann zumindest die mögliche Spannbreite der CO_2 -Ausbreitung bestimmt werden, da es in heterogenen Reservoiren kaum möglich sein wird, die exakte Ausbreitung des CO_2 vorherzusagen.

Für den Pilotstandort Ketzin kann aus den Modellen mit heterogenen Permeabilitätsverteilungen innerhalb der Sandsteinfazies gefolgert werden, dass die äquivalente Permeabilität im Umfeld der Injektionsbohrung gegenüber dem effektiven Wert erhöht, während sie lokal um die Beobachtungsbohrung in 112 m Entfernung verringert ist. Ergänzend wurde die Faziesverteilung am Standort Ketzin untersucht. Die Faziesverteilung wurde hierfür diskret modelliert, d.h. die Geometrie der Fazies wurde modelliert und die Permeabilität einheitlich den geologischen Einheiten (Fazies) zugewiesen. Die Ergebnisse weisen auf eine höhere Gesamtmächtigkeit der Sandsteinschichten im Nahbereich der Injektion gegenüber dem restlichen Reservoirbereich hin.

Inhaltsverzeichnis

Sy	vmbo	lverze	ichnis	xvii
1	Ein	inleitung		
2	\mathbf{Sys}^{1}	tem- u	nd Prozessbeschreibung	9
	2.1	Rückh	altemechanismen	. 10
		2.1.1	Rückhaltung in strukturellen und stratigraphischen Fallen	. 11
		2.1.2	Rückhaltung als residuale CO ₂ -Phase	. 11
		2.1.3	Lösung von CO_2 im Formationswasser	. 12
		2.1.4	Mineralische Bindung (Karbonatisierung)	. 13
	2.2	Reserv	voirbedingungen	. 13
		2.2.1	Typische Reservoirbedingungen (Druck, Temperatur, Salinität)	. 14
		2.2.2	Injektionsbedingungen	. 15
	2.3	Fluide	eigenschaften	. 16
		2.3.1	Dichte	. 17
		2.3.2	Viskosität	. 19
	2.4	Poröse	es Medium	. 20
		2.4.1	Porosität und Sättigung	. 20
		2.4.2	Permeabilität und hydraulische Leitfähigkeit	. 21
	2.5	Wechs	elwirkungen zwischen den Fluiden und dem porösen Gestein	. 21
		2.5.1	Kapillardruck	. 23
		2.5.2	Relative Permeabilität	. 26
	2.6	Mehrp	phasenströmung	. 27
		2.6.1	Auftrieb	. 28
		2.6.2	Viskose Effekte	. 29
		2.6.3	Kapillarität	. 30
	2.7	Masse	ntransferprozesse	. 31
		2.7.1	Löslichkeiten im System $CO_2/Wasser$. 31

		2.7.2	Diffusion	35
	2.8	Geoch	emische Reaktionen	36
3	Star auf	nd der die C(Wissenschaft zum Einfluss heterogener Permeabilitätsfelder D_2 -Speicherung in salinen Aquiferen	37
	3.1	Geolog	gische Heterogenität der Permeabilität	37
	3.2	Einflu	ss der Heterogenität auf die Prozesse bei der CO ₂ -Speicherung	38
	3.3	Einflu	ss der Heterogenität auf die Prozesse bei der CO ₂ -Speicherung unter	
		Berücl	ksichtigung der Unsicherheiten des geologischen Modells	42
	3.4	Aktue	lle Fragestellungen und Herausforderungen	44
4	Pilo	otstand	lort Ketzin	47
	4.1	Geolog	gie	47
	4.2	Stuttg	art Formation	49
	4.3	Injekt	ionshorizont der CO_2 -Speicherung (Rinnenfazies)	52
		4.3.1	Reservoirbedingungen	52
		4.3.2	Fluideigenschaften	52
		4.3.3	Löslichkeit von CO_2 im Formationswasser $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	54
		4.3.4	Permeabilität und Porosität	54
		4.3.5	Kapillardruck	55
		4.3.6	Relative Permeabilität	57
	4.4	Betrie	b der Pilotanlage	58
	4.5	Einges	setzte Überwachungsmethoden (Monitoring)	59
		4.5.1	Seismisches Monitoring	59
		4.5.2	Geoelektrisches Monitoring	61
		4.5.3	Geochemisches Monitoring	63
5	\mathbf{Sim}	ulatio	n der CO ₂ -Speicherung in heterogene Aquifere	65
	5.1	Monte	e Carlo Methode	65
	5.2	Extre	nszenarien	66

	5.3	Erstel	lung heterogener Permeabilitätsfelder mit geostatistischen Methoden	66
		5.3.1	Verteilungsfunktion der Permeabilität	66
		5.3.2	Räumliche Variabilität	67
		5.3.3	Äquivalente und effektive Permeabilität	69
	5.4	Simula	ationsprogramm	71
		5.4.1	Heterogene Permeabilitätsverteilungen	72
		5.4.2	Faziesverteilungen	72
6	Ein: zin	flüsse im Ve	auf die Dynamik der CO ₂ -Speicherung am Pilotstandort Ket- rgleich zu anderen Reservoiren	73
	6.1	Model	lkonzept	73
		6.1.1	Reservoirbedingungen und Fluideigenschaften	75
		6.1.2	Löslichkeit von CO_2 im Formationswasser $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	75
		6.1.3	Gesteinseigenschaften	76
		6.1.4	Wechselwirkungen zwischen den Fluiden und dem Gestein	77
	6.2	Simula	ationen unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen	78
	6.3	Einflu	ss der Reservoirbedingungen auf die $\rm CO_2$ -Speicherung in Ketzin	82
		6.3.1	Reservoirdruck	82
		6.3.2	Reservoirtemperatur	87
		6.3.3	Salinität	88
	6.4	Einflu	ss der Gesteinseigenschaften auf die $\rm CO_2$ -Speicherung in Ketzin	89
		6.4.1	Porosität	89
		6.4.2	Absolute Permeabilität	89
	6.5	Einflu stein a	ss der Wechselwirkungen zwischen den Fluiden und dem Speicherge- auf die CO ₂ -Speicherung in Ketzin	91
		6.5.1	Kapillardruck	91
		6.5.2	Relative Permeabilität	91
	6.6	Einflu	ss des Betriebes (Injektionsrate) auf die CO_2 -Speicherung in Ketzin .	92
	6.7	Wicht	ige Einflussfaktoren und Hinweise für die Modellierung	93
	6.8	Übert	ragbarkeit der Ergebnisse	95

7	Ein	fluss h	eterogener Permeabilitätsverteilungen auf die CO ₂ -Speicher-	
	ung			97
	7.1	Refere	enzmodelle mit einem homogenen Permeabilitätsfeld	97
		7.1.1	Radialsymmetrisches vertikales Modell	98
		7.1.2	Horizontalebenes Modell	00
		7.1.3	Vergleich der Ergebnisse des radialsymmetrischen vertikalen und des horizontalebenen Modells	.02
	7.2	Erstel	lung von heterogenen Permeabilitätsfeldern	03
		7.2.1	Vertikale Modelle	05
		7.2.2	Horizontale Modelle	.08
	7.3	Ergeb	nisse der Simulationen mit heterogenen Permeabilitätsfeldern 1	.09
	7.4	Einflu	ss auf die CO_2 -Sättigung	11
	7.5	Einflu Phase	ss auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung und Ankunftszeit der CO ₂ -	16
		7.5.1	Vergleich der berechneten Ankunftszeit in 50 m und der gemessene Ankunftszeit in der Bohrung Ktzi200	17
		7.5.2	Vergleich der berechneten Ankunftszeit in 112 m und der gemessene Ankunftszeit in der Bohrung Ktzi202	.31
		7.5.3	Bedeutung für die äquivalente Permeabilität am Standort Ketzin in 112 m von der Injektion (Ktzi202)	.33
	7.6	Einflu	ss auf die Anteile an den Rückhaltemechanismen	.36
	7.7	Einflu	ss auf den Injektionsdruck	.36
		7.7.1	Bedeutung für die Permeabilitätsverteilung am Standort Ketzin 1	39
	7.8	Einflu	ss der geostatistischen Parameter	43
	7.9	Vergle	eich von Modellergebnis und Messergebnis der 3D-Oberflächenseismik 1	46
8	Ein zin	fluss d	er Faziesverteilung auf die ${ m CO}_2 ext{-}{ m Speicherung}$ am Standort Ket-	4 9
	× 1	Mode	llkonzent 1	<u> </u>
	0.1 ฐา	Find.	se suf die CO_2 Ausbreitung	т <i>э</i> 50
	0.2	Emnu	as all the OO_2 -Auspreitung	0Δ

iv

	8.3	Einfluss auf den berechneten Injektionsdruck \hdots	155	
	8.4	Vergleich von Modellergebnis und Messergebnis der Elektrischen W stands-Tomographie	⁷ ider- 157	
9	Zus	ammenfassung und Schlussfolgerungen	161	
10	Emj	pfehlungen	171	
\mathbf{A}	Stat	tistische Größen	173	
в	Eing	gabedateien für TOUGH2-MP	175	
	B.1	Vertikale Modelle zur Modellierung einer Sandsteinschicht	175	
		B.1.1 INFILE	175	
		B.1.2 MESHMAKER	176	
	B.2 Horizontale Modelle zur Modellierung eines Quadranten einer Sandstein-			
		schicht	177	
		B.2.1 INFILE	177	
		B.2.2 MESHMAKER	178	
	B.3	Vertikale Modelle zur Modellierung zweier Sandsteinschichten $\ .$.	178	
		B.3.1 INFILE	178	
		B.3.2 MESHMAKER	180	
\mathbf{C}	Erg	änzende Ergebnisse	181	
D	Erg	änzung im Programmcode von TOUGH2-MP	185	

${\bf Abbildungs verzeichnis}$

1.1	Heterogenitäten der Hydrogeologie auf verschiedenen Skalen $\ .\ .\ .\ .$	4
2.1	Übersicht über die Prozesse bei der CO ₂ -Speicherung in einem salinen Aqui- fer	9
2.2	Speichermechanismen und dominierende Prozesse auf verschiedenen Zeits- kalen	10
2.3	Druck- und Temperaturbedingungen der CO_2 -Speicherung in saline Aquifere unter typischen Reservoirbedingungen und unter Injektionsbedingungen zusammen mit dem Phasendiagramm für das System aus CO_2 und H_2O_2 .	16
2.4	Veränderung (a) der Dichte und (b) der dynamischen Viskosität von CO ₂ , reinem Wasser und salinem Grundwasser über den Druck für verschiedene Isothermen. Ebenfalls dargestellt sind Dichte bzw. Viskosität entlang der Siede- und Kondensationslinie sowie am kritischen Punkt von CO ₂ . (c) Ver- änderung der Kompressibilität von CO ₂ über den Druck für verschiedene Isothermen im überkritischen Temperaturbereich	18
2.5	Veränderung (a) der Dichte und (b) der Viskosität von CO ₂ und Grund- wasser über die Tiefe unter typischen Reservoirbedingungen und unter In- jektionsbedingungen.	19
2.6	Systemskizze der Benetzung eines hydrophilen Minerals im System $CO_2/-$ Wasser: (a) CO_2 -Tropfen in Wasser, (b) Wassertropfen in CO_2	22
2.7	Verteilung von gasförmigem CO_2 und Wasser (P = 0,5 MPa, T = 20 °C): (a) hydrophiles poröses Medium; (b) schwach hydrophiles poröses Medium	22
2.8	Verteilungen von CO_2 und Wasser in einem hydrophilen porösen Medium: (a) gasförmiges CO_2 (P = 5,79 MPa, T = 20 °C), (b) überkritisches CO_2 (P = 10,54 MPa, T = 60 °C), (c) flüssiges CO_2 (P = 10,0 MPa, T = 23 °C)	23
2.9	Schema der Kapillareffekte im System $\text{CO}_2/\text{Wasser}$	24
2.10	Darstellung von (a) Kapillardruck-Sättigungs-Beziehungen nach Brooks- Corey und van Genuchten und (b) relative Permeabilität-Sättigungs-Be-	
	ziehungen für CO_2 und Wasser.	26

Veränderungen im gelösten CO_2 über den Druck für verschiedene Isother- men: (a) Massenfraktion gelöstes CO_2 im Formationswasser und (b) Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Menge bei 20 % und 50 % Wassersättigung.	33
Veränderungen im gelösten CO_2 über die Tiefe unter typischen Reservoir- bedingungen und unter Injektionsbedingungen: (a) Massenfraktion gelöstes CO_2 im Formationswasser und (b) Anteil an gelöstem CO_2 von der gesam- ten injizierten CO_2 -Menge	34
Masse an gelöstem CO_2 im Porenwasser unter typischen Reservoirbedin- gungen und unter Injektionsbedingungen und Salinität des Grundwassers als Funktion der Teufe.	34
Links: Lage des Pilotstandortes Ketzin im Zentraleuropäischen Becken. Rechts: Lageplan des Standortes zu den nächstgelegenen Ortslagen.	47
Luftbildaufnahme der Pilotanlage in Ketzin	48
Vereinfachte Darstellung der Geologie der Ketzin-Antiklinale im Süd-Nord- Schnitt. Dargestellt sind die stratigraphischen und Tiefenbereiche der CO ₂ - Speicherformation und des ehemaligen Gasspeichers. Der lithologische Auf- bau wird anhand von Bohrlokationen angedeutet. Störungen sind als ge- strichelte Linien eingezeichnet	49
Schema für die fluviatile Sedimentation in der Stuttgart Formation	50
Bohrprofile Ktzi200, Ktzi201 und Ktzi202. In der ersten Spalte ist die Bohr- lochkomplettierung mit dem zementierten Ringraum (grau), in der zweiten Spalte die geologischen Profile, in der dritten Spalte das Kaliber-Log und in der vierten Spalte die Permeabilitäten dargestellt.	51
Veränderung (a) der Dichte und (b) der dynamischen Viskosität von CO_2 und Grundwasser in Abhängigkeit des Druckes am Pilotstandort Ketzin (34 °C). Ebenfalls dargestellt sind Dichte bzw. Viskosität entlang der Siede- und Kondensationslinie sowie am kritischen Punkt von CO_2	53
Veränderungen im gelösten CO_2 über den Druck für Reservoirbedingungen am Pilotstandort Ketzin. (a) Massenfraktion gelöstes CO_2 im Grundwasser und (b) Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Menge bei 20 %, 50 % und 80 % Wassersättigung.	55
	Veränderungen im gelösten CO ₂ über den Druck für verschiedene Isother- men: (a) Massenfraktion gelöstes CO ₂ im Formationswasser und (b) Anteil an gelöstem CO ₂ von der gesamten injizierten CO ₂ -Menge bei 20 % und 50 % Wassersättigung

4.8	Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen und Permeabilität-Sättigungsbeziehungen für den Pilotstandort Ketzin.	57
4.9	Injektionsregime der Pilotanlage Ketzin	58
4.10	Schematische Darstellung des Überwachungsprogramms in Ketzin	60
4.11	Amplitudendifferenz der seismischen Messungen im Herbst 2009 zur Refe- renzmessung vor Injektionsbeginn	61
4.12	Quotient der geoelektrischen Messung 86 Tage nach Injektionsbeginn zur Referenzmessung	62
5.1	Sphärisches Variogramm für verschiedene Korrelationslängen	68
5.2	Schematisches $ln(k)$ -Semivariogramm zur Verdeutlichung der maßstabsab- hängigen Korrelationsskalen, verändert nach Gelhar (1986)	69
6.1	Modelldiskretisierung in der Parameterstudie zur Untersuchung der Ein- flussfaktoren auf die Dynamik	75
6.2	Veränderung (a) der Dichte und (b) der dynamischen Viskosität von CO ₂ und Grundwasser über den Druck für 34°C (Pilotstandort Ketzin) und 55°C (repräsentatives Reservoir). Ebenfalls dargestellt sind Dichte bzw. Viskosität entlang der Siede- und Kondensationslinie sowie am kritischen Punkt von CO ₂ .	76
6.3	Veränderungen im gelösten CO_2 über den Druck für Reservoirbedingun- gen am Pilotstandort Ketzin und in einem repräsentativen Reservoir. (a) Massenfraktion gelöstes CO_2 im Formationswasser und (b) Anteil an ge- löstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Menge bei 20 % und 50 %	
	Wassersattigung.	11
6.4	Darstellung von (a) Kapillardruck-Sattigungs-Beziehungen und (b) relative Permeabilität-Sättigungs-Beziehungen für CO_2 und Wasser am Pilotstand- ort Ketzin und in einem repräsentativen Reservoir.	79
6.5	Berechneter zeitlicher Verlauf des Reservoirdruckes an der Injektionsstel- le unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen mit einem repräsentativen Parameter (Variante(Pa-	
	rameter)) bei einer konstanten Injektionsrate über 4 Jahre	81

6.6	Berechneter zeitlicher Verlauf des Anteils an gelöstem CO ₂ von der gesam- ten injizierten CO ₂ -Masse unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen mit einem repräsentativen Pa- rameter (Variante(Parameter)) bei einer konstanten Injektionsrate über 4 Jahre	82
6.7	Berechnete Verteilung der CO ₂ -Phase nach 4 und 104 Jahren unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen mit einem repräsentativen Parameter (Variante(Parameter)), Teil 1	84
6.8	Berechnete Verteilung der CO ₂ -Phase nach 4 und 104 Jahren unter Ketzin- Bedingungen mit einem repräsentativen Parameter (Variante(Parameter)), Teil 2	85
6.9	Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO ₂ von der gesamten injizierten CO ₂ -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie un- ter Ketzin-Bedingungen, aber mit einem repräsentativen initialen Reser- voirdruck (Variante(P)).	86
6.10	Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen initialen Reservoirtemperatur (Variante(T)).	88
6.11	Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO ₂ von der gesamten injizierten CO ₂ -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie un- ter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen initialen Salinität (Variante(S))	89
6.12	Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen Porosität (Variante(ϕ)).	90

х

6.13	Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO ₂ von der gesamten injizierten CO ₂ -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie un- ter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen Permeabilität (Va- riante(k)).	90
6.14	Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber unter Vernachlässigung des Kapillardruckes (Variante($P_c=0$)).	92
6.15	Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen relativen Permeabilitäts-Sättigungsbeziehung (Variante(k_{rel})).	92
6.16	Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit doppelter Injektionsrate (Variante(Q))	93
7.1	Diskretisierung des horizontalen Modells (oben) und vertikalen Modells (unten). Links ist jeweils der gesamte Modellbereich dargestellt, rechts der Bereich mit äquidistanter Diskretisierung.	99
7.2	Berechnete Injektionsdrücke bis 478 Tage nach Injektionsbeginn des homo- genen vertikalen und horizontalen Modells und gemessener Druck auf eine Teufe von 640 m bezogen.	99
7.3	Berechnete Sättigungen der CO ₂ -Phase mit einem homogenen vertikalen (links) und einem horizontalen (rechts) Modell nach 478 Tagen. Ebenfalls dargestellt sind die Ausbreitungsfronten der CO ₂ -Phase nach 21 und 270 Tagen	101
7.4	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der lognormalen Permeabilitätsvertei- lungen in den Modellen (äquivalente Permeabilitäten der diskreten Elemen- te) und relative Häufigkeitsverteilung der am Kern gemessenen Permeabi- litäten (Norden et al., 2010)	106

7.5	Beispiele einer Realisation der vertikalen heterogenen Permeabilitätfelder mit unterschiedlichen Korrelationslängen $(a(r), a(z))$ und Standardabwei- chungen (σ) der lognormalen Permeabilitätsverteilung.	. 108
7.6	Beispiele einer Realisation der horizontalen heterogenen Permeabilitätfel- der mit unterschiedlichen Korrelationslängen $(a(x), a(y))$ und Standardab- weichungen (σ) der lognormalen Permeabilitätsverteilung	. 109
7.7	Räumliche Verteilung der CO ₂ -Sättigung einer Realisation aus jedem ver- tikalen Modell nach 270 Tagen	. 118
7.8	Räumliche Verteilung der CO ₂ -Sättigung einer Realisation aus jedem hori- zontalen Modell nach 270 Tagen	. 119
7.9	Räumliche Verteilung des Mittelwertes der CO ₂ -Sättigung der vertikalen Modelle nach 270 Tagen	. 120
7.10	Räumliche Verteilung des Mittelwertes der CO ₂ -Sättigung der horizontalen Modelle nach 270 Tagen	. 121
7.11	Räumliche Verteilung der Standardabweichung der CO ₂ -Sättigung der ver- tikalen Modelle nach 270 Tagen	. 122
7.12	Räumliche Verteilung der Standardabweichung der CO ₂ -Sättigung der ho- rizontalen Modelle nach 270 Tagen	. 123
7.13	Räumliche Verteilung des Mittelwertes der CO ₂ -Sättigung der horizontalen Modelle nach 478 Tagen	. 124
7.14	Korrelationen zwischen der Sättigung der CO ₂ -Phase und dem beanspruch- ten Reservoirvolumen	. 125
7.15	Räumliche relative Häufigkeit für vorhandenes CO_2 nach 21 Tagen der vertikalen Modelle	. 126
7.16	Räumliche relative Häufigkeit für vorhandenes CO_2 nach 21 Tagen der horizontalen Modelle	. 127
7.17	Räumliche relative Häufigkeit für vorhandenes CO_2 nach 270 Tagen der vertikalen Modelle	. 128
7.18	Räumliche relative Häufigkeit für vorhandenes CO_2 nach 270 Tagen der horizontalen Modelle	. 129
7.19	Räumliche relative Häufigkeit für vorhandenes CO_2 nach 478 Tagen der horizontalen Modelle	. 130

7.20	Vertikale Modelle: Relative Häufigkeitsdichte und Summenhäufigkeit der Ankunftszeit der CO_2 -Phase in 112 m um die CO_2 -Injektion 13	4
7.21	Horizontale Modelle: Relative Häufigkeitsdichte und Summenhäufigkeit der Elemente im Radius von 112 m um die CO ₂ -Injektion, in denen die CO ₂ - Phase angekommen ist	5
7.22	Korrelationen zwischen dem Anteil der CO_2 -Phase an der injizierten CO_2 - Masse und dem beanspruchten Reservoirvolumen $\ldots \ldots \ldots$	7
7.23	Korrelationen zwischen dem Anteil der freien (mobilen) CO_2 -Phase an der injizierten CO_2 -Masse und dem beanspruchten Reservoirvolumen 13	8
7.24	Berechnete Injektionsdrücke bis 270 Tage nach Injektionsbeginn der verti- kalen Modelle	0
7.25	Berechnete Injektionsdrücke bis 270 Tage nach Injektionsbeginn der hori- zontalen Modelle	1
7.26	Mittlere ln <i>k</i> -Permeabilitätsfelder aus den Realisationen von Modell 8, mit welchen eine mittlere Druckdifferenz über 270 Tage kleiner als 0,1 MPa und größer als 0,15 MPa berechnet wurden	2
7.27	Boxplots der maximalen lateralen Reichweite der CO ₂ -Phase in Abhängig- keit von den geostatistischen Parametern	3
7.28	Boxplots der mittleren Mächtigkeit der CO_2 -Phase der vertikalen Modelle in Abhängigkeit von den geostatistischen Parametern	4
7.29	Boxplots des von der CO_2 -Phase beanspruchten Reservoirvolumens in Abhängigkeit von den geostatistischen Parametern	4
8.1	$\mathrm{CO}_2\text{-}\mathrm{S\"attigung}$ in Modellen diverser Faziesverteilungen nach 270 Tagen 15	0
8.2	CO_2 -Sättigung nach 270 Tagen, die mit Modells 3a berechnet wurde, in dem die effektive Permeabilität der oberen Sandsteinlage $20 \cdot 10^{-15}$ m ² und der unteren $64 \cdot 10^{-15}$ m ² beträgt	5
8.3	Gemessener und mit Modellen diverser Faziesverteilungen berechneter In- jektionsdruck bis 270 Tage	8
8.4	Gemessener und mit Modellen diverser Faziesverteilungen berechneter In- jektionsdruck bis 50 Tage	9

8.5	Gegenüberstellung der geoelektrischen Messung zwischen den Bohrungen
	Ktzi201 und Ktzi200 und der numerischen Berechnung 86 Tage nach In-
	jektionsbeginn
C.1	CO_2 -Sättigung in Modellen diverser Faziesverteilungen nach 21 Tagen 182
C.2	$\mathrm{CO}_2\text{-}\mathrm{S\"attigung}$ in Modellen diverser Faziesverteilungen nach 478 Tagen 183
C.3	Gemessener und mit Modellen diverser Faziesverteilungen berechneter In-
	jektionsdruck bis 478 Tage

Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammenstellung von Veröffentlichungen zum Einfluss der stratigraphi- schen Heterogenität (Fazies- und Permeabilitätsverteilung) auf die CO ₂ -
	Speicherung in saline Aquifere
4.1	Parameter des Injektionshorizontes am Pilotstandort Ketzin 56
4.2	Residuale Sättigungen für Wasser und Brooks-Corey-Modellparameter für die Kapillardruck-Sättigungsfunktion von Ketzin für zwei verschiedene Po- regitäten / Dermen bilitäten
4.3	Parameter für die relative Permeabilität in Ketzin
6.1	Modellparameter für ein Ketzin-Modell und ein repräsentatives Reservoir. 74
6.2	Ergebnisse der Parameterstudie für den Pilotstandort Ketzin 80
6.3	Qualitative Rangfolge der Einflüsse auf die CO_2 -Speicherung allgemein und am Standort Ketzin im Vergleich zu einem repräsentativen Reservoir 94
7.1	Ergebnisse der homogenen Modelle 21, 270 und 478 Tage nach Injektions- beginn
7.2	Geostatistische Parameter der simulierten heterogenen Permeabilitätsfelder für die horizontalen und vertikalen Modelle
7.3	Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 21 Tage nach Injektionsbeginn . 112
7.4	Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 Tage nach Injektionsbeginn 113
7.5	Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 478 Tage nach Injektionsbeginn 114
7.6	Auswertung der mittleren CO_2 -Sättigungsverteilung (erstes Moment der CO_2 -Sättigung) im potentiell beanspruchten Reservoirvolumen der horizontalen und vertikalen Modelle nach 270 Tagen $\ldots \ldots \ldots$
7.7	Auswertung der Permeabilitäten der Elemente, an denen das CO ₂ zwischen 200 und 270 Tagen ankommt
7.8	Auswertung der mittleren absoluten Druckdifferenz über 270 Tage 139
8.1	Ergebnisse der Modelle diverser Faziesverteilungen nach 270 Tagen 152
C.1	Ergebnisse der Modelle diverser Faziesverteilungen nach 21 Tagen 181

C.2 Ergebnisse der Modelle diverser Faziesverteilungen nach 478 Tagen $\$. $\$. 181

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

a	Korrelationslänge	m
C	Sill	
С	Konzentration	$ m kg/m^3$
$CO_{2(aq)}$	Anteil an gelöstem CO ₂ von der injizierten Gesamt-	%
	menge	
$CO_{2(g)}$	Anteil an gasförmigen bzw. überkritischen $\rm CO_2$ von	%
	der injizierten Gesamtmenge	
$CO_{2(g,f)}$	Anteil an freiem gasförmigen bzw. überkritischen CO_2	%
	von der injizierten Gesamtmenge	
D	Dimension	
G	Maximaler Druckgradient	Pa/m
g	Gravitationskonstante	$\rm m/s^2$
h	Kapillare Steighöhe	m
h	Piezometerhöhe, hydraulisches Potential	m
h_p	Porenwasserdruckhöhe	m
H_{min}	Minimale Mächtigkeit der überlagernden Gesteins-	m
	schichten, berechnet ab der Basis des Deckgesteins	
J	Leverett J-Funktion	
k	Absolute Permeabilität	m^2
k_{f}	Hydraulische Leitfähigkeit, Tensor	m/s
k_r	Relative Permeabilität	-
k_{ef}	Effektive Permeabilität	m^2
$k_{r,CO_2,ep}$	Endpoint der relativen Permeabilitäts-Sättigungs-	-
	Funktion der CO_2 -reichen Phase	
$k_{r,w,ep}$	Endpoint der relativen Permeabilitäts-Sättigungs-	-
	Funktion der wässrigen Phase	
l	Abstand zwischen zwei ortsabhängigen Variablen	m
M	Masse	kg
m	van Genuchten-Parameter mit $m = 1 - \frac{1}{n}$	-
$M_{CO_2,aq}$	Masse an gelöstem CO_2 in einem REV	$ m kg/m^3$
n	van Genuchten-Parameter	-

n_w	Corey-Parameter der wässrigen Phase	-
n_{CO_2}	Corey-Parameter der CO ₂ -reichen Phase	-
P	Porenwasserdruck	Pa
P_0	van Genuchten-Term $ ho_w g/lpha$	Pa
P_c	Kapillardruck	Pa
P_d	Kapillarer Eindringdruck	Pa
P_{max}	Maximaler Betriebsdruck	Pa
R	Radius einer Kapillare, Porenradius	m
r	Korrelationskoeffizient nach Pearson	-
S	Salinität (Massenfraktion von Salz in wässriger Lö- sung)	kg Salz/kg Lösung
S_{α}	Sättigung der Phase α	
S_e	Effektive Sättigung der wässrigen Phase	-
S_w	Sättigung der wässrigen Phase	-
$S_{CO_2,r}$	Residuale Sättigung der CO ₂ -reichen Phase	-
$S_{w,r}$	Residuale Sättigung der wässrigen Phase	-
T	Temperatur	$^{\circ}\mathrm{C}$
V	Gesamtvolumen	m^3
v	Darcy-Geschwindigkeit	${ m m/s}$
V_H	Hohlraumvolumen	m^3
VAR	Varianz-Funktion	
X	Standardnormal verteilte Zufallsvariable	
x	Standort	
$X_{CO_2,aq}$	Massenfraktion an gelöstem CO_2	m kg/kg
XEQ	Löslichkeit von Halit im Gleichgewichtszustand (ge- sättigtem Zustand)	kg NaCl/kg Lösung
Z	Lognormal verteilte Zufallsvariable	
z	Bezugshöhe	m
Griechis	sche Buchstaben	

$\begin{array}{ll} \alpha & \mbox{van Genuchten-Parameter} & - \\ \epsilon & \mbox{Standardfehler des Mittelwertes} \\ \gamma(l) & \mbox{Semivariogramm-Funktion} \\ \lambda_{\alpha} & \mbox{Mobilität der Phase } \alpha & 1/(\mbox{Pa s}) \end{array}$

λ_{BC}	Brooks-Corey-Parameter	-
μ	Dynamische Viskosität	m kg/(ms)
μ_g	Geometrischer Mittelwert	
μ_z	Erwartungswert der lognormal verteilten Zufallsvaria-	
	ble	
$\mu_{\ln k}$	Erwartungswert der In-Permeabilität	
ϕ	Porosität	-
ho	Dichte	kg/m^3
σ	Oberflächenspannung zwischen CO ₂ und Wasser	N/m
$\sigma_{\ln k}^2$	Varianz der ln-Permeabilität	
$\sigma_{\ln k}$	Standardabweichung der In-Permeabilität	
θ	Kontaktwinkel	$^{\circ}, \mathrm{rad}$

Indizes

α	Index für eine Phase, $\alpha \in \{$ wässrig, CO ₂ -reich $\}$ bzw.
	{flüssig, gas, überkritisch}
eta	Index für eine Phase, $\beta \in \{$ wässrig, CO ₂ -reich $\}$ bzw.
	{flüssig, gas, überkritisch}
κ	Index für eine Komponente, $\kappa \in \{H_2O, CO_2, NaCl\}$
w	Index für die wässrige Phase
CO_2	Index für die CO ₂ -reiche Phase
$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	Wasser Komponente
Salz	Salz Komponente

1 Einleitung

Die Erde wird von einem Gasgemisch umhüllt, der Atmosphäre. Durch diese gelangt die Sonnenstrahlung im Spektralbereich des sichtbaren Lichtes fast ungehindert zur Erdoberfläche und erwärmt diese. Die Rückstrahlung der Erdoberfläche erfolgt mit einer größeren Wellenlänge, welche durch einige Gase der Erdatmosphäre absorbiert wird. Die Gase strahlen die zugeführte Wärmeenergie in alle Richtungen ab und erhöhen so die Wärmestrahlung zur Erdoberfläche. Diese Gase werden als Treibhausgase bezeichnet. Neben Methan (CH₄), Distickstoffoxid (Lachgas, N₂O), Fluorkohlenwasserstoffe und Schwefelhexafluorid (SF₆) zählt Kohlenstoffdioxid (CO₂) zu diesen Gasen. Der so erzeugte Treibhauseffekt ist von der Konzentration der Gase abhängig.

Die Konzentration von CO_2 in der Atmosphäre lag vor Beginn der Industrialisierung bei rund 280 ppm (0,0280 %) (IPCC, 2005). Seitdem steigen die CO_2 -Emissionen aufgrund der Verbrennung fossiler Brennstoffe für Stromerzeugung, Heizung, Industrie und Transport kontinuierlich, so dass die Konzentration von CO_2 auf ca. 380 ppm (0,0380 %) gestiegen ist (IPCC, 2005). Unter Annahme eines weiteren industriellen Wachstums ist ein Anstieg auf 700 ppm zu erwarten, wenn keine Maßnahmen zur Verringerung der CO_2 -Emissionen ergriffen werden (GEOTECHNOLOGIEN, 2009). Unter diesen Bedingungen wird von einer globalen Erwärmung ausgegangen, die mit einer extremen Veränderung der Wettersituation und vieler Ökosysteme verbunden wäre. Um diese zu begrenzen, sind Maßnahmen erforderlich, die Treibhausgasemissionen, insbesondere die Emissionen von CO_2 , zu stabilisieren und bis zum Jahr 2050 auf die Hälfte der Werte von 1990 zu reduzieren. Wenn bis zur Mitte dieses Jahrhunderts fossile Energieträger noch einen bedeutenden Anteil an der weltweiten Energieerzeugung haben, ist die Abscheidung und geologische Speicherung von CO_2 ein wichtiger Baustein, um dieses Ziel zu erreichen (GEOTECHNOLOGIEN, 2009).

CO₂-Speicherung

Kohlekraftwerke und große Industrieanlagen sind Punktquellen der CO₂-Emissionen, die dafür prädestiniert sind, das CO₂ aus den Abgasen abzutrennen, zu einem geeigneten Standort zu transportieren und in geologischen Formationen zu speichern. Mögliche Speicherformationen für die CO₂-Speicherung sind größten Teils ausgeförderte Erdgas- und Erdöllagerstätten und tiefe salzwasserführende Grundwasserleiter (IPCC, 2005). Erdölund Erdgaslagerstätten sind im Allgemeinen gut erforscht und eignen sich aufgrund der porösen und permeablen Sand- und Kalksteinformationen gut für eine Gasspeicherung. Im Rahmen von sekundären Öl- und Gasfördertechniken, sogenannten Enhanced Oil Recovery (EOS) und Enhanced Gas Recovery (EGS), kann die CO₂-Injektion zusätzliche Öl- und Gasreserven mobilisieren. Das potentielle Speichervolumen in Deutschland, welches für eine CO₂-Speicherung in Erdgaslagerstätten zur Verfügung stehen würde, bietet Kapazitäten für ca. 2,75 Gt CO₂ (Knopf et al., 2010). Ausgeförderte Erdölfelder spielen für Deutschland keine Rolle.

Salzwasserführende Grundwasserleiter (saline Aquifere) werden weltweit als wichtigster CO_2 -Speicher angesehen, da sie die größte potentielle Speicherkapazität haben. Aufgrund ihrer hohen Salinität können sie weder zur Trinkwasserversorgung noch für die Bewässerung landwirtschaftlich genutzter Flächen genutzt werden. Eine Quantifizierung der Speicherkapazität ist mit großen Unsicherheiten behaftet, da ein großer Teil der salzwasserführenden Grundwasserleiter wenig erforscht ist. Studien ergaben in Deutschland eine Kapazität von 6,3–12,8 Gt (Knopf et al., 2010). Wenn in Deutschland von einer erforderlichen geologischen Speicherkapazitäten für mehr als 80 Jahre CO_2 -Speicherung in Deutschland aus (Knopf et al., 2010).

Die tiefe geologische Speicherung von Fluiden wird bereits seit Jahren weltweit in großem Maßstab praktiziert, um Nebenprodukte der Petroleum- oder Chemieindustrie (wie saure Gase) zu entsorgen oder die Produktion von Öl und Gas mit Techniken zur erweiterten Förderung (EOR, EGR) zu verbessern und ausgeförderte Öl- und Gaslager wieder anzureichern (IPCC, 2005). In Deutschland ist die Einleitung von flüssigen und gasförmigen Stoffen in geologische Formationen allerdings nur als Sekundärfluid zur Produktionssteigerung erlaubt. Es wurde daher ein Gesetz erarbeitet, welches die geologische Speicherung von CO_2 in Deutschland regelt. Die für die CO_2 -Speicherung geeigneten Reservoire zeichnen sich durch große Mächtigkeiten der abgelagerten Sedimente, gut permeable und mit salinem Grundwasser gesättigte, strukturell einfache Gesteinsformationen mit ausgedehnten Deckschichten gering poröser Gesteine aus (IPCC, 2005).

Neben der Speicherkapazität und der Speichereffizienz ist die Speichersicherheit der wichtigste Faktor, der bei der CO_2 -Speicherung zu beachten ist (Kühn, 2011). Das CO_2 soll über einen sehr langen Zeitraum gespeichert werden, ohne dass es den Speicherkomplex verlässt und in andere geologische Bereiche entweicht oder zurück in die Atmosphäre gelangt. Leckagepfade sind über die Deckschichten, über natürliche Störungen und über Bohrungen möglich (GEOTECHNOLOGIEN, 2009). Da das injizierte CO_2 eine geringere Dichte als das Formationswasser besitzt, wird es, bedingt durch den Auftrieb, nach oben strömen, bis es von der Deckschicht zurückgehalten wird. Diese gering porösen, wassergesättigten Gesteine weisen einen hohen kapillaren Eindringdruck zum anstehenden CO_2 auf, so dass das Porenwasser nicht vom CO_2 verdrängt wird. Die auftretenden Kapillarkräfte sind u.a. von der Schichtmächtigkeit des CO_2 abhängig (Ennis-King und Paterson, 2001). Auch wenn nur geringe Leckageraten durch die Deckschicht zu erwarten sind, können auf längerer Sicht chemische Reaktionen zwischen dem CO_2 und dem Deckgestein die Gesteinseigenschaften verändern.

Natürliche Störungen können einerseits auch auf kurzer Zeitskala höhere Leckageraten verursachen, wenn sie eine hohe Durchlässigkeit aufweisen. Sie können andererseits auch Fließbarrieren darstellen, die eine weitere Ausnutzung des Speichergesteins behindern oder die Speichersicherheit durch Begrenzung der CO₂-Ausbreitung erhöhen. Ebenso stellen Bohrungen ein Risiko dar, im Besonderen die zahlreichen Produktionsbohrungen ehemaliger Erdgasfelder. Um die Risiken zu minimieren, sind u.a. umfangreiche Standorterkundungen erforderlich, bei denen die Lage und Art der Störzonen, die Anzahl und Tiefe der vorhandenen Bohrungen sowie die Mächtigkeit und Beschaffenheit der Deckschicht bestimmt werden müssen.

Ausbreitung des CO_2 in heterogenen Aquiferen

Geologische Formationen zeichnen sich durch natürliche Heterogenitäten auf unterschiedlichen Skalen aus (Abbildung 1.1). Strukturelle Heterogenitäten liegen im Kilometer bis Meterbereich (Feldskala) vor. Innerhalb dieser ist der Grundwasserleiter von der räumlichen Faziesverteilung¹ gekennzeichnet, die aufgrund unterschiedlicher geologischer Absetzungsprozesse entstehen. Innerhalb einer Fazies treten lokale Heterogenitäten im Meter bis Zentimeterbereich (Makroskala) auf. Diese Skalenbereiche können mittels Porositäts-Permeabilitätsverteilungen charakterisiert werden. Dabei hat die Permeabilität den größten Einfluss auf die Strömungsprozesse und die CO₂-Ausbreitung (Sifuentes et al., 2009; Kopp, 2009). Diese variiert häufig auch innerhalb einer Gesteinsart (z.B. Sandstein) über mehrere Größenordnungen (Clauser, 1992). Die Porenstruktur eines porösen Gesteins bildet die Heterogenität im mm-Bereich (Mikroskala). Auf der Molekularskala im μ m-Bereich wird schließlich die Bewegung und Wechselwirkung von Molekülen betrachtet.

Die Ausbreitung des CO_2 im Speichergestein wird im Allgemeinen auf der Makroskala betrachtet. Auf dieser haben Permeabilitätsverteilungen einen entscheidenden Einfluss auf die Migrationspfade des CO_2 und damit auch auf die Speichersicherheit, die Spei-

¹Als Fazies werden in der Geologie alle Eigenschaften eines Gesteins zusammengefasst, die aus seiner Entstehungsgeschichte stammen.



Abbildung 1.1: Heterogenitäten der Hydrogeologie auf verschiedenen Skalen (verändert nach Kobus und De Haar, 1995; Class, 2008)

chereffizienz und die gesamte Speicherkapazität (z.B. Hovorka et al., 2004; Flett et al., 2007; Bryant et al., 2008). Über bevorzugte Fließwege können Störungen schneller erreicht werden. Größere unterhalb der Deckschicht akkumulierte CO_2 -Mengen bewirken einen höheren Kapillardruck und erhöhen das Risiko, dass CO_2 ins Deckgestein eindringt. Strömt das CO_2 an großen Bereichen des Speicherreservoirs vorbei oder werden tiefere Schichten aufgrund des Auftriebs nicht erreicht, sinkt die Speichereffizienz eines Standortes und damit auch die Speicherkapazität.

Der Einfluss der Heterogenität auf die Prozesse der CO_2 -Speicherung wurde bereits in einigen Studien untersucht. Sie ergaben, dass gering permeable Bereiche in natürlichen Sedimentgesteinen die auftriebsgerichtete Migration des CO_2 unterbrechen und längere Fließpfade resultieren. Dadurch werden verstärkt tiefere Reservoirbereiche für die CO_2 -Speicherung beansprucht (Hovorka et al., 2004) sowie die Migration zum Deckgestein verzögert und verringert (Lindeberg, 1997; Saadatpoor et al., 2010).

Um vorherzusagen, wie weit und wie schnell sich das CO_2 in einem potentiellen Reservoir ausbreitet und wie viel CO_2 in dem Reservoir gespeichert werden kann, sind Modellrechnungen erforderlich, in denen die Heterogenität berücksicht wird. Zur Modellerstellung sind Kenntnisse über die Reservoireigenschaften und der geologische Struktur des Reservoirs erforderlich. Ein hoher Grad an räumlicher Variabilität (d.h. Heterogenität) innerhalb des Reservoirs steht meist einer geringen Erkundungsdichte gegenüber. In der Regel liegen nur verhältnismäßig wenig Erkundungsbohrungen vor. Zudem sind nicht alle geologischen Strukturen (z.B. Faziesverteilungen zwischen zwei seismischen Reflektoren) über geophysikalische Verfahren detektierbar. Dies führt zu Unsicherheiten in der Bestimmung der Reservoireigenschaften und damit verbunden auch in der Permeabilitätsverteilung.

Die meisten Untersuchungen zum Einfluss der Heterogenität auf die CO_2 -Speicherung berücksichtigen die Unsicherheit, die das geologisches Modell birgt, nicht oder nur in geringem Maße. Hierfür sind stochastische Ansätze oder die Erstellung von Extremszenarien erforderlich. Mit diesen kann die gesamte Bandbreite der Auswirkungen, die aus der Heterogenität resultieren, erfasst werden, in welcher Größenordnung der Einfluss liegt und wie stark er aufgrund fehlender Informationen in der Beschreibung der Heterogenität variieren kann. Dies wird in nur sehr wenigen Studien berücksichtigt. Sie befassen sich hauptsächlich mit dem Einfluss auf die auftriebsgetriebene Ausbreitung des CO_2 in sehr mächtigen Aquiferen (Han et al., 2010; Jahangiri und Zhang, 2010). Jedoch bieten auch komplexere Systeme, die eine geringere Mächtigkeit der Speichergesteine aufweisen, potentielle Speicherkapazitäten (Ambrose et al., 2008). In diesen ist gerade die laterale Ausbreitung von Bedeutung. Diese wurde für die Speicherung von CO_2 noch nicht systematisch betrachtet.

Diese Arbeit untersucht den Einfluss der Heterogenität der Permeabilität innerhalb einer Fazies von geringer Mächtigkeit. Hierfür wurde die Monte Carlo-Methode als stochastischer Ansatz angewendet. Es wurde die vertikale Ebene mit einem zweidimensionalen radialsymmetrischen Modell und zusätzlich die horizontale Ebene mit einem zweidimensionalen Modell betrachtet. Die Erstellung gleichwahrscheinlicher Realisationen der räumlich korrelierten Permeabilitätsverteilung erfolgte mit geostatistischen Methoden. In diesen sind die räumlichen Permeabilitätsverteilungen über die geostatistische Parameter (Variabilität der Permeabilität, Korrelationslänge und geometrische Anisotropie) definiert.

Die Simulationen mit diversen heterogenen Permeabilitätsverteilungen fokussiert Fragen, die für die Beurteilung der Speicherkapazität, -effizienz und -sicherheit von Bedeutung sind:

- Wie weit und wie schnell breitet sich das CO₂ aus?
- Wieviel Reservoirvolumen wird vom CO₂ beansprucht?
- Welcher Anteil am CO₂ ist noch mobil?

Zusätzlich wurden die verwendeten Modellansätze verglichen, um ihre Relevanz für die Modellierung herauszustellen:

- Sind komplexe dreidimensionale heterogene Modelle für die Simulation der CO₂-Speicherung erforderlich?
- Können die Prozesse auch mit zweidimensionalen Modellen abgebildet werden?
- Wann reichen homogene Modelle aus?

Der Pilotstandort Ketzin

Der Pilotstandort Ketzin soll helfen, die Prozesse, die bei der CO_2 -Speicherung ablaufen besser zu verstehen (Schilling et al., 2009). Mit dem Injektionsbetrieb wurde Ende Juni 2008 begonnen. Er wird von einem umfangreichen Mess- und Überwachungsprogramm begleitet. Die erhobenen Daten können für die Modellerstellung, -kalibrierung und -validierung verwendet werden.

Der Pilotstandort Ketzin ist besonders geeignet, den Einfluss der Heterogenität auf die CO₂-Speicherung zu untersuchen, da die Speicherformation (Stuttgart Formation) aufgrund von Ablagerungen fluviatiler Sandsteine durch starke Heterogenitäten mit wechselnden Anteilen aus porösen Sandsteinen und gering porösen Ton- und Schluffsteinen (Siltstein) gekennzeichnet ist (Förster et al., 2006). Die tatsächlich vorhandene Permeabilitätsverteilung kann, wie auch an jedem anderen potentiellen geologischen Speicherstandort, nur in begrenztem Maße erkundet werden, wirkt sich jedoch entscheidend auf die ablaufenden Prozesse während und nach der Speicherung aus. Dies zeigt sich im Besonderen in den gemessenen Ankunftszeiten des injizierten CO_2 in zwei Beobachtungsbohrungen am Pilotstandort Ketzin. Während die Ankunft in einer Beobachtungsbohrung in 50 m Entfernung von der Injektion 21 Tagen nach Injektionsbeginn und nach ca. 500 t injizierter CO₂-Menge gemessen wurde, wurde die Ankunft an der anderen Beobachtungsbohrung in 112 m Entfernung erst nach 270 Tagen und ca. 11.000 t injiziertem CO_2 detektiert (Würdemann et al., 2010). Im Vorfeld wurde die Ankunft in 112 m Entfernung durch numerische Simulationen jedoch nicht vorhergesagt (Kempka et al., 2010). Mit den Simulationen wurde die Ankunft bereits nach der Injektion von einem Drittel der tatsächlich injizierten Menge (3.000-4.000 t) berechnet. Neben den gemessenen Ankunftszeiten in den zwei Beobachtungsbohrungen liegen Ergebnisse geophysikalischer Überwachungsmethoden vor (Ivanova et al., 2012; Schmidt-Hattenberger et al., 2011; Kiessling et al., 2010).

Die Simulationen in dieser Arbeit werden am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin durchgeführt. Die Ergebnisse werden daher auch in Bezug auf diesen Standort ausgewertet:

- Ist es möglich die gemessenen Ankunftszeiten zu modellieren?
- Können die geophysikalischen Messungen mit den Berechnungen in Einklang gebracht werden?
- Welche Aussagen können über die Geometrie der Sandsteinfazies und Permeabilitätsverteilung innerhalb dieser Fazies aus den Modellierungen gezogen werden?

Hierfür wurde zusätzlich zu den genannten Permeabilitätsverteilungen innerhalb der Fazies die Faziesverteilung am Standort Ketzin untersucht. Die Faziesverteilung wurde hierfür diskret modelliert, d.h. die Geometrie der Fazies wurde modelliert und die Permeabilität einheitlich den geologischen Einheiten (Fazies) zugewiesen. Hierfür wurden Extremszenarien aufgestellt und ihre Bedeutung auf die CO_2 -Ausbreitung in Ketzin untersucht.

Aufbau der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 die Rückhaltemechanismen, auf denen die CO₂-Speicherung beruht, und die grundlegenden Prozesse, die während der CO₂-Speicherung ablaufen, beschrieben. Darauf aufbauend wird in Kapitel 3 der Stand der Wissenschaft zum Einfluss der Heterogenität auf die Prozesse der CO₂-Speicherung diskutiert. Anschließend wird in Kapitel 4 ein Überblick über den Pilotstandort Ketzin und die zur Verfügung stehenden Daten gegeben. Die Daten werden für den Modellaufbau und für den Vergleich mit den Simulationsergebnissen verwendet. In Kapitel 5 werden Methoden zur Erstellung heterogener geologischer Modelle und zur Simulation der CO₂-Speicherung in heterogene Aquifere unter Berücksichtigung der geologischen Unsicherheiten erläutert. Kapitel 6 leistet weitere Vorarbeiten zu den Untersuchungen, die am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin durchgeführt werden. Anhand einer Parameterstudie werden die wichtigsten Einflussfaktoren verdeutlicht, die für den Standort Ketzin verglichen mit einem repräsentativen Reservoir von Bedeutung sind, sowie die Übertragbarkeit der Ergebnisse, die am Beispiel vom Standort Ketzin gewonnen werden, auf andere Speicherstandorte bewertet. Schließlich werden in Kapitel 7 gleichwahrscheinliche Realisationen von räumlich korrelierten Permeabilitätsverteilungen mit geostatistischen Methoden erzeugt, um mit diesen den Einfluss der Heterogenität auf die Dynamik der CO₂-Speicherung zu erfassen. Ergänzend wird in Kapitel 8 die Faziesverteilung im Umfeld des Pilotstandortes Ketzin anhand von Extremszenarien modelliert und mit Simulationen ihre Bedeutung auf die CO₂-Ausbreitung am Pilotstandort untersucht. Die Ergebnisse aus den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen werden in Kapitel 9 zusammenfassend bewertet. Daraus werden abschließend in Kapitel 10 Empfehlungen für die CO₂-Speicherung in heterogenen Aquiferen, zukünftige Modellierungen und den Pilotstandort Ketzin selbst gegeben. Die Eingabedateien der zugrunde liegenden Simulationen der Kapitel 6 bis 8 können auf CD-ROM vom Autor bezogen werden.

Veröffentlichungen

Während der Promotionszeit sind zwei Veröffentlichungen (eine als Erstautor und eine als Mitautor) entstanden und in Sonderbänden von Fachzeitschriften erschienen. Lengler, U., De Lucia, M., Kühn, M.: The impact of heterogeneity on the distribution of CO₂: Numerical simulation of CO₂ storage at Ketzin. International Journal of Greenhouse Gas Control, Band 4 (6): S. 1016–1025, 2010. ISSN 1750-5836. DOI: 10.1016/j.ijggc.2010.06.013. CO₂ Storage at the EGU General Assembly 2009.

Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit Marco De Lucia und Michael Kühn erstellt, wobei die verwendeten geostatistischen Ansätze von Marco De Lucia programmiert und in Abschnitt 3 (Geostatistical model: random field generation) beschrieben wurden. Michael Kühn hat die für die Modellerstellung benötigten Rahmenbedingungen am Standort Ketzin bearbeitet, welche größten Teils in Abschnitt 1 (Introduction) beschrieben wurden. Die anderen Teile der Arbeit wurden selbständig durchgeführt und verfasst. In der Veröffentlichung wurden heterogene radialsymmetrische vertikale Modelle untersucht. Diese unterscheiden sich von den in dieser Arbeit verwendeten Modellen im geostatistischen Ansatz (konstanter arithmetischer Mittelwert der Permeabilitätsverteilung), der Diskretisierung, der Modellparameter und Modellrandbedingungen. Die Modellparameter und -ansätze unterscheiden sich z.T. nur geringfügig. Dennoch können sie nicht zusammen mit den in dieser Arbeit verwendeten Modellen ausgewertet werden, weil sich die Einflüsse der verschiedenen Parametern und Ansätze überlagern, so dass der Einfluss einzelner Parameter im Vergleich nicht bewertet werden kann. Das Manuskript betrachtet die ersten 21 Tage nach Injektionsbeginn. In dieser Arbeit wurden bis zu 1,5 Jahre untersucht, wobei der Schwerpunkt bei 270 Tagen liegt.

Bergmann, P., Lengler, U., Schmidt-Hattenberger, C., Giese, R. und Norden, B.: Modelling the geoelectric and seismic reservoir response caused by carbon dioxide injection based on multiphase flow simulation: Results from the CO₂SINK project. In: Chemie der Erde - Geochemistry, Band 70 (Suppl. 3): S. 173–183, 2010. ISSN 0009-2819. DOI: 10.1016/j.chemer.2010.05.007. Geoenergy: From Visions to Solutions.

Das ebenfalls 2010 erschienene Manuskript wurde als Mitautor in Zusammenarbeit mit Peter Bergmann, Cornelia Schmidt-Hattenberger, Rüdiger Giese und Ben Norden erstellt. Anhand von geophysikalischen Vorwärtsmodellierungen diverser Messkonfigurationen wurde gezeigt, dass die zu erwartenden geoelektrischen Messsignale von der Ausbreitung und Form der CO₂-Verteilung abhängen. Hieraus wurden Vorschläge für optimierte Messanordnungen für unterschiedliche Reservoirpermeabilitäten entwickelt. Die der Veröffentlichung zugrunde liegenden hydraulischen Modellierungen der CO₂-Ausbreitung wurden selbständig durchgeführt und in Abschnitt 2 (Multiphase flow simulation) beschrieben.

2 System- und Prozessbeschreibung

Zur geologischen Speicherung von CO_2 in einen salinen Aquifer wird CO_2 als zweite Phase (nachfolgend als CO_2 -Phase bezeichnet) in das saline Grundwasser (erste Phase) injiziert. Daraus folgen eine Reihe verschiedener Prozesse, die auch die Rückhaltung des CO_2 im Speicherreservoir und damit die Speicherung bewirken. Die wichtigsten Prozesse der CO_2 -Speicherung sind in Abbildung 2.1 skizziert. Sie hängen von den Reservoirbedingungen, den Gesteins- und den Fluideigenschaften ab, die wiederum von den Prozessen verändert werden. Dadurch entsteht ein komplexes System auf verschiedenen Zeit- und Raumskalen. Von diesem und den ablaufenden Prozessen hängt ab, ob und wieviel CO_2 langfristig und sicher gespeichert werden kann. Nachfolgend werden das System und die Prozesse beschrieben. Nicht behandelt werden jedoch Wärmetransport- und geomechanische Prozesse, die für die in dieser Arbeit untersuchte Raum- und Zeitskala nicht relevant sind.



Abbildung 2.1: Übersicht über die Prozesse und Speichermechanismen bei der CO₂-Speicherung in einem salinen Aquifer (modif. nach Kühn, 2011; Rochelle et al., 2004).

2.1 Rückhaltemechanismen

Bei der Speicherung von CO_2 in salinen Aquiferen finden verschiedene physikalische und chemische Prozesse statt. Sie bewirken eine mit der Zeit zunehmende Immobilisierung des injizierten CO_2 , welche in vier Mechanismen unterteilt wird (Abbildung 2.2):

- Rückhaltung in strukturellen und stratigraphischen Fallen
- Rückhaltung als residuale CO₂-Phase
- Lösung von CO_2 im Formationswasser
- Mineralische Bindung (Karbonatisierung)



Abbildung 2.2: Speichermechanismen und dominierende Prozesse auf verschiedenen Zeitskalen (verändert nach IPCC, 2005; Class, 2008)

Aufgrund der zunehmenden Immobilisierung kann das CO_2 langfristig im Speicherreservoir zurückgehalten werden. Mit der Zeit steigt die Speichersicherheit. Sie hängt von den Anteilen der vier Rückhaltemechanismen ab, die wiederum aus den vorherrschenden Prozessen resultieren (Abbildung 2.2).
2.1.1 Rückhaltung in strukturellen und stratigraphischen Fallen

Wenn CO₂ in einen salinen Aquifer verpresst wird, verdrängt es das Formationswasser. Da das CO_2 nicht mit dem Formationswasser mischbar ist, breitet es sich als separate Phase aus. Die Ausbreitung der CO₂-Phase im Speichergestein ist u.a. von den Druck- und Temperaturbedingungen im Reservoir sowie von der Salinität des Formationswassers abhängig. Aufgrund der geringeren Dichte des CO₂ gegenüber der Dichte des Formationswassers wird die Ausbreitung auf kurzer Zeitskala (Jahrzehnte) neben dem Injektionsdruck auch vom Auftrieb beeinflusst. Nach Injektionsende nimmt der Injektionsdruck ab, so dass der Auftrieb dominiert. An gering permeablen Schichten und am Deckgestein wird die auftriebsgetriebene Strömung unterbrochen. Das CO₂ akkumuliert unterhalb dieser Schichten und breitet sich lateral weiter aus, bis auch hier hydraulische Barrieren erreicht werden. Solche Fangstrukturen werden analog zur Erdölfalle¹ als strukturelle und stratigraphische Fallen bezeichnet. Strukturelle Fallen sind durch Deformation der Schichtenfolge entstanden, bei der durchlässige Schichten von undurchlässigen Deckschichten überlagert werden. Die bekannteste ist die Antiklinalstruktur (Grotzinger et al., 2008). Auch Verwerfungen können eine strukturelle Begrenzung für die CO₂-Ausbreitung darstellen, wenn sie hydraulisch geschlossen sind (Gunther et al., 2004). Stratigraphische Fallen werden durch Faziesverteilungen gebildet, d.h. durch wechselnde Gesteinsarten, die aus der ursprünglichen Sedimentverteilung im Ablagerungsraum entstanden sind.

Druckgradient und Auftrieb bilden die treibenden Kräfte für die auf kurzer Zeitskala (Jahre bis Jahrzehnte) vorherrschenden advektiven Prozesse, welche im Zweiphasensystem $CO_2/Wasser$ auch von der Kapillarität und den Viskositäten der Fluide geprägt sind (Abbildung 2.2). Die Speichersicherheit ist daher gerade auf kurzer Zeitskala vom Deckgestein abhängig, wenn der größte Anteil des CO_2 in strukturellen oder stratigraphischen Fallen zurückgehalten wird. Der aufgebrachte Injektionsdruck darf daher nicht zu mechanischen Schäden im Deckgestein führen sowie geschlossene Verwerfungen reaktivieren.

2.1.2 Rückhaltung als residuale CO₂-Phase

Das in das poröse Speichergestein injizierte CO_2 dringt zuerst in die großen Poren ein und verdrängt mit steigendem Injektionsdruck das Formationswasser aus immer kleineren Poren. Nach Injektionsende oder während einer Injektionsruhe werden Teile des mit CO_2

¹, Tektonisch oder sedimentär bedingte Fangstruktur, die das weitere Aufsteigen des Erdöls oder Erdgases verhindert, so dass sich unter dieser Barriere Öl und Gas zu wirtschaftlich gewinnbaren Lagerstätten ansammelt." (Grotzinger et al., 2008)

gefüllten Porenraumes wieder mit Formationswasser gefüllt, d.h. CO_2 durch Wasser verdrängt. Hierfür ist die Kapillarität im Zweiphasensystem $CO_2/Wasser$ die treibende Kraft. Sie bewirkt, dass die benetzende Phase, die i.d.R. das Formationswasser im $CO_2/Wasser$ -System ist (Müller, 2011), insbesondere kleine Poren bis zu einem bestimmten Radius vollständig ausfüllt. Der Anteil des CO_2 , der nicht verdrängt wird, wird als residuale CO_2 -Sättigung bezeichnet. Er besteht aus CO_2 -Bläschen in größeren Porenräumen, die untereinander nicht verbunden sind. Kapillarkräfte erzeugen wassergesättigte Porenräume, die eine Migration der residualen CO_2 -Phase verhindern. Prinzipiell kann bei entsprechendem Injektionsvolumen die gesamte CO_2 -Phase in der residuale CO_2 -Sättigung immobilisiert werden, bevor die CO_2 -Phase das Deckgestein erreicht (Bryant et al., 2008). Die residuale CO_2 -Sättigung verringert das Risiko von Leckage aus dem Speicherreservoir und erhöht die Speichersicherheit und Speicherkapazität (Saadatpoor et al., 2010). Der Anteil der residualen CO_2 -Phase steigt auf kurzer und mittlerer Zeitskala (bis Jahrhunderte nach Injektionsende), bis die Mehrphasenströmung zum Erliegen gekommen ist (Abbildung 2.2), und kann nur durch Lösungsprozesse und Diffusion reduziert werden.

2.1.3 Lösung von CO₂ im Formationswasser

Ein Anteil des injizierten CO_2 löst sich sofort im Formationswasser (Rochelle et al., 2004). Das gelöste CO_2 ($CO_{2(aq)}$) reagiert teilweise mit Wasser zu Kohlensäure (H_2CO_3), die zum Teil dissoziiert. Der Gleichgewichtszustand dieser Reaktionskette ist von den Druck- und Temperaturbedingungen sowie der chemischen Zusammensetzung des Formationswassers und der Kontaktfläche zwischen der CO_2 -Phase und dem Formationswassers abhängig (Rochelle et al., 2004). Jedoch liegt der überwiegende Anteil des im Formationswasser enthaltenen CO_2 als gelöstes Gas, $CO_{2(aq)}$, vor (Rochelle et al., 2004).

Auf seinem Weg durch das Speichergestein kommt die CO_2 -Phase mit weiterem (frischem) Formationswasser in Berührung, so dass der gelöste Anteil steigt. Die Lösung des CO_2 wird durch die maximale Löslichkeit begrenzt, die von den Druck- und Temperaturbedingungen und der chemischen Zusammensetzung des Formationswassers abhängt. Je mehr CO_2 im Formationswasser gelöst wird, desto weniger Porenraum wird zur Speicherung der CO_2 -Phase benötigt, desto höher ist auch die Speicherkapazität. Mit der Lösung von CO_2 steigt die Dichte des Formationswassers, so dass es unter bestimmten Voraussetzungen zum Absinken des Formationswassers kommen kann und frisches Formationswasser aufsteigt (konvektive Vermischung) (Lindeberg und Wessel-Berg, 1997). Dadurch kann der gelöste Anteil weiter erhöht werden. Lösungsprozesse finden auf der gesamten Zeitskala statt (Abbildung 2.2). Sie treten auf, so lange ein Austausch zwischen dem CO_2 gesättigten und frischem Formationswassers besteht oder die Konzentration des gelösten CO_2 aufgrund von Diffusion unter die maximale Löslichkeit sinkt. Das im Formationswasser gelöste CO_2 unterliegt nicht dem Auftrieb der Gasphase, wodurch das Risiko reduziert wird, dass es in andere, darüberliegende geologische Bereiche entweicht und schließlich zurück in die Atmosphäre gelangt. Das gelöste CO_2 migriert jedoch mit der Grundwasserströmung und aufgrund von Diffusion. Da Grundwasserströmungen sehr geringe Geschwindigkeiten aufweisen, sind Millionen von Jahren erforderlich, bis das CO_2 zurück an die Oberfläche gelangt (Gunther et al., 2004). Daher erhöht das gelöste CO_2 die Sicherheit der CO_2 -Speicherung.

2.1.4 Mineralische Bindung (Karbonatisierung)

Im Reservoir kommt es aufgrund der CO_2 -Verpressung zu chemischen Reaktionen zwischen dem gelösten CO_2 und dem Speichergestein (Rochelle et al., 2004). Dabei reagiert die Kohlensäure mit alkalischen Bestandteilen des Speichergesteins, wodurch schwerlösliche Karbonate gebildet werden. Zusätzlich kann das Speichergestein die Lösung von CO_2 erhöhen, wenn es die Eigenschaft besitzt, den pH-Wert zu puffern (Rochelle et al., 2004). Die Karbonatisierung ist der sicherste Rückhaltemechanismus (Gunther et al., 2004). Je mehr Karbonate gebildet werden, desto höher ist die Speichersicherheit. Allerdings gewinnen diese chemischen Reaktionen erst nach Jahrhunderten an Bedeutung, aber der Anteil des injizierten CO_2 , der als Karbonat gebunden ist, nimmt auf langer Zeitskala stetig zu (Abbildung 2.2).

Auch an anderen Stellen kann es zu chemischen Reaktionen mit dem CO_2 kommen (Rochelle et al., 2004). Reaktionen sind ebenfalls mit dem Deckgestein und mit den Materialien der Bohrlochkomplettierung (Stahl, Zement) möglich. Beide können die Speichersicherheit durch Bildung möglicher Leckagewege beeinträchtigen.

2.2 Reservoirbedingungen

Die einzelnen Prozesse, die einen Einfluss auf die CO_2 -Dynamik im porösen Gestein haben, werden maßgeblich von den Druck- und Temperaturbedingungen im Reservoir, den Gesteinseigenschaften der Speicherformation sowie der chemischen Zusammensetzung des vorhandenen Formationswassers beeinflusst.

2.2.1 Typische Reservoirbedingungen (Druck, Temperatur, Salinität)

Die Druck-, Temperatur- und Salinitätsbedingungen (P-T-X-Bedingungen) können über den typischen hydrostatischen Druck, den typischen geothermischen Gradienten und typische vertikale Salinitätsgradienten abgeschätzt werden. Die daraus resultierenden Reservoirbedingungen werden im Folgenden als typische Reservoirbedingungen bezeichnet.

Der hydrostatische Druckgradient des Formationswassers in Nordostdeutschland liegt im Bereich von 10,5 bis 13,1 MPa/km (IPCC, 2005). Als typischer Druckgradient wurde für die nachfolgenden Betrachtungen der Wert 10,5 MPa/km angesetzt. Für die typischen Temperaturbedingungen wurde ein geothermischer Gradient von 36 °C/km und eine Oberflächentemperatur von 10 °C gewählt (Kopp et al., 2009).

Der vertikale Konzentrationsgradient wurde mit 100 g/l (entspricht 100 kg/m³) je Kilometer Tiefe bis zur maximalen Salinität angesetzt (Tesmer et al., 2007). Für nachfolgende Berechnungen wurde vereinfachend angenommen, dass die Salinität des Formationswassers nur aus dem Salz Natriumchlorid (NaCl) besteht, weil es in den meisten Reservoiren die chemische Zusammensetzung dominiert. Über die Definition der Salinität S als Massenfraktion des gelösten Salzes in [kg Salz/kg Lösung]

$$S = \frac{M_{Salz}}{M_{Salz} + M_{H_2O}}$$
(2.1)

mit $M_{_{Salz}}$ als Masse des Salzes und $M_{_{H_2O}}$ als Masse des Wassers in [kg] kann die Salinität aus der Salzkonzentration $c_{_{Salz}}$ und der Dichte des Wassers $\rho_{_{H_2O}}$ (beides in [kg/m³]) berechnet werden:

$$S = \frac{c_{Salz}}{c_{Salz} + \rho_{H_2O}},\tag{2.2}$$

wobei die Dichte von reinem Wasser temperaturabhängig ist. Die maximale Salinität ist ebenfalls von der Temperatur T [°C] abhängig und kann über die Halit-Löslichkeit XEQ[kg NaCl/kg Lösung] nach Potter et al. (1977) (in Chou, 1987) berechnet werden:

$$XEQ = (26,218 + 0,0072 \cdot T + 0,000106 \cdot T^2)/100.$$
(2.3)

2.2.2 Injektionsbedingungen

Durch die CO₂-Verpressung wird der Reservoirdruck verändert. Der aufgebrachte Injektionsdruck und der resultierende hydraulische Druckgradient beeinflussen die Prozesse, die während und in den ersten Jahren bis Jahrzehnten nach der CO₂-Verpressung ablaufen. Der für die CO₂-Speicherung relevante Druckbereich liegt daher zwischen dem ungestörten Reservoirdruck und dem maximal zulässigen Injektionsdruck. Nach DIN EN 1918-1 (1998) sollen mit dem maximalen Betriebsdruck mechanisches Versagen in Schichten und Verwerfungen, Eindringen von Gas in das Deckgestein und eine Gefährdung der Integrität vorhandener Bohrungen im Reservoir vermieden werden. Der maximale Betriebsdruck ist daher vom Standort abhängig. Für die beiden letztgenannten Punkte liegen keine allgemeinen Richtwerte vor, da sie vom kapillaren Eindringdruck des Deckgesteins und der Beschaffenheit der Bohrungen abhängen. Der maximale Betriebsdruck P_{max} [Pa] zur Vermeidung mechanischer Schäden wird über

$$P_{max} = GH_{min} \tag{2.4}$$

bestimmt (DIN EN 1918-1, 1998). Darin ist H_{min} [m] die minimale Mächtigkeit der überlagernden Gesteinsschichten, berechnet ab der Basis des Deckgesteins, und G [Pa/m] der maximal zulässige vertikale Druckgradient. Letzterer ergibt sich aus dem lithostatischen Druckgradienten und den spezifischen geologischen Gegebenheiten unter Berücksichtigung von Sicherheitsbeiwerten. Er liegt in der Praxis zwischen 13 und 17 MPa/km (DIN EN 1918-1, 1998). Für die nachfolgenden Betrachtungen wurde der maximal zulässige Injektionsdruck der CO₂-Verpressung mit dem maximalen Druckgradienten von 16,8 MPa/km in Porenspeichern in Deutschland berechnet (Sedlacek, 1999). Daraus ergibt sich ein Überdruck bis zu 60 % zum hydrostatischen Druck. Die aus maximal zulässigem Druckgradienten, typischen geothermischen Gradienten und typischen vertikale Salinitätsgradienten resultierenden Reservoirbedingungen werden im Folgenden als Injektionsbedingungen bezeichnet.

Der aus typischen Reservoirbedingungen und Injektionsbedingungen resultierende Temperatur-Druck-Bereich ist in Abbildung 2.3 zusammen mit den Phasengrenzen für das System CO_2/H_2O nach Wendland et al. (1999) dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die obere Grenze (Injektionsbedingungen) die Dampfdruckkurve des CO_2 (bzw. die Dreiphasenkurve im System CO_2/H_2O) schneidet, so dass in der entsprechenden Teufe das injizierte CO_2 zum Teil gasförmig und zum Teil flüssig vorhanden ist. Da der Mehrphasenfluss technisch schwer zu handhaben ist, wird im technischen Prozess darauf geachtet, dass dies z.B. in der Injektionsbohrung nicht vorkommt. Dies kann durch Vorwärmen des CO_2 vor der Injektion vermieden werden, so dass gasförmiges CO_2 ohne Phasenübergang im überkritischen Druck- und Temperaturbereich injiziert wird.



Abbildung 2.3: Druck- und Temperaturbedingungen der CO_2 -Speicherung in salinen Aquiferen unter typischen Reservoirbedingungen und unter Injektionsbedingungen zusammen mit dem Phasendiagramm für das System aus CO_2 und H_2O nach Wendland et al. (1999) (ungeklärt, aber für die CO_2 -Speicherung nicht relevant, ist der weitere Verlauf der Liquidus-Linie bei hohen Drücken).

2.3 Fluideigenschaften

Die Fluideigenschaften des injizierten CO_2 und des Formationswassers hängen von den Druck- und Temperaturbedingungen und ihrer chemischen Zusammensetzung ab. Im für die CO_2 -Speicherung typischen Reservoirbereich liegt das Formationswasser im flüssigen und das CO_2 im gasförmigen, flüssigen oder überkritischen Zustand vor (Abbildung 2.3). Im überkritischen Zustand verhält sich CO_2 wie ein Gas, indem es das zur Verfügung stehende Volumen vollständig ausfüllt, hat jedoch eine hohe Dichte, die mit der Dichte einer Flüssigkeit vergleichbar ist (Gunther et al., 2004). Die Dreiphasenkurve in Abbildung 2.3 beschreibt die Druck- und Temperaturbedingungen unter denen drei Phasen, Wasser zusammen mit flüssigem und gasförmigem CO_2 , auftreten. Sie liegt nur teilweise im für die CO_2 -Speicherung typischen Temperatur- und Druckbereich. Das Phasendiagramm für das System aus CO_2/H_2O unterscheidet sich in diesem Bereich wenig von dem für reines CO_2 (Spycher et al., 2003): Die Dampfdruckkurve nach Span und Wagner (1996) liegt weniger als 0,1 MPa höher als die Dreiphasenkurve nach Wendland et al. (1999). Der kritische Punkt der Dampfdruckkurve für reines CO_2 liegt bei 30,978 °C und 7,3773 MPa (Span und Wagner, 1996) und der kritische Punkt der Dreiphasenkurve im System aus CO_2 und H_2O bei 31,48 °C und 7,411 MPa (Wendland et al., 1999).

2.3.1 Dichte

In Abbildung 2.4 a sind die Dichten von reinem CO_2 , reinem Wasser und salinem Wasser in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Werte für CO_2 basieren auf Span und Wagner (1996). Die Dichte von salinem Grundwasser wurde gem. Battistelli et al. (1997) berechnet.

Während die Dichte von CO_2 mit dem Druck steigt, verringert sie sich mit zunehmender Temperatur. Demgegenüber ist die Druckabhängigkeit der Dichte des Formationswassers vernachlässigbar gering. Sie nimmt aber mit zunehmender Temperatur und abnehmender Salinität ab, wobei sie von der Salinität stärker beeinflusst ist als von der Temperatur. In der Dichteänderung in Abhängigkeit des Druckes zeigt sich, dass CO_2 kompressibel ist, Wasser eher nicht. Die Kompressibilität von CO_2 als Änderung der Dichte pro Druckeinheit ist für einige Isothermen (im überkritischen Temperaturbereich) in Abbildung 2.4 c dargestellt. Aus ihr wird ersichtlich, dass die Kompressibilität des CO_2 nahe am kritischen Punkt am höchsten ist.

Die aus typischen Reservoirbedingungen und Injektionsbedingungen resultierenden Dichten des CO_2 und des Formationswassers sind in Abbildung 2.5 a über die Teufe aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Dichte des CO_2 mit der Tiefe bis ca. 1000 m deutlich steigt. In größeren Tiefen wirkt die Dichtereduktion aufgrund steigender Temperaturen der Dichteerhöhung aufgrund des zunehmenden hydrostatischen Druckes verstärkt entgegen. Unter Injektionsbedingungen ist der Phasenübergang zwischen gasförmigem und flüssigem CO_2 in der sprunghaften Dichteänderung bei ca. 360 m Tiefe zu erkennen. Demgegenüber verändert sich die Dichte des Formationswassers über die Tiefe nur unwesentlich, da kaum Druckabhängigkeit besteht. Die Dichteänderung resultiert im Wesentlichen aus dem Salinitätsgradienten. Weiterhin ist in Abbildung 2.5 a der große Dichteunterschied zwischen



Abbildung 2.4: Veränderung (a) der Dichte und (b) der dynamischen Viskosität von CO_2 , reinem Wasser und salinem Grundwasser über den Druck für verschiedene Isothermen. Ebenfalls dargestellt sind Dichte bzw. Viskosität entlang der Siede- und Kondensationslinie sowie am kritischen Punkt von CO_2 . (c) Veränderung der Kompressibilität von CO_2 über den Druck für verschiedene Isothermen im überkritischen Temperaturbereich.

dem CO_2 und dem Formationswasser zu erkennen, auch wenn CO_2 unter bestimmten Bedingungen die Dichte von Wasser einnehmen kann (Abbildung 2.4a). Diese Bedingungen (geringe Temperatur, hoher Druck und niedrige Salinität) liegen jedoch nicht in typischen Reservoiren vor.



Abbildung 2.5: Veränderung (a) der Dichte und (b) der Viskosität von CO₂ und Grundwasser über die Tiefe unter typischen Reservoirbedingungen und unter Injektionsbedingungen.

Mit steigender CO_2 -Dichte nimmt die effektive Speicherkapazität in tieferen geologischen Formationen zu. Aufgrund der sich stark ändernden Dichte von CO_2 im oberflächennahen Bereich sind Tiefen über 800 m für die CO_2 -Speicherung am Günstigsten, da eine höhere Dichte des CO_2 einen geringeren Unterschied zum salinen Grundwasser bedeutet (Ennis-King und Paterson, 2001). Ab Tiefen von 1250 m steigt die Dichte mit zunehmender Tiefe unter typischen Reservoirbedingungen nur noch wenig, deshalb kommt es in diesen Tiefen zu keiner weiteren bedeutsamen Erhöhung der Speicherkapazität. Die maximale Tiefe potentieller Speicherreservoire wird sich daher aus anderen Faktoren ergeben, wie den Kosten für Bohrungen und Überwachungsmaßnahmen (Gunther et al., 2004).

2.3.2 Viskosität

In Abbildung 2.4 b ist die dynamische Viskosität von reinem CO_2 , reinem Wasser und salinem Wasser in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Werte für CO_2 basieren auf Span und Wagner (1996). Die Viskosität von salinem Grundwasser wurde gem. Phillips et al. (1981) berechnet.

Wie die Dichte steigt die Viskosität von CO_2 mit dem Druck und verringert sich mit zunehmender Temperatur. Demgegenüber ist die Druckabhängigkeit der Viskosität des Formationswassers vernachlässigbar gering, die Viskosität nimmt aber mit zunehmender Temperatur und abnehmender Salinität ab.

Die aus typischen Reservoirbedingungen und Injektionsbedingungen resultierenden Viskositäten des CO_2 und des Formationswassers sind in Abbildung 2.5 b über die Teufe aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Viskosität des CO_2 mit der Tiefe bis ca. 1000 m deutlich steigt. In größeren Tiefen wirkt die Verringerung der Viskosität aufgrund steigender Temperaturen der Erhöhung aufgrund des zunehmenden hydrostatischen Druckes verstärkt entgegen. Unter Injektionsbedingungen ist der Phasenübergang zwischen gasförmigem und flüssigem CO_2 in der sprunghaften Änderung der Viskosität bei ca. 360 m Tiefe zu erkennen. Die Viskosität des Formationswassers ist kaum vom Druck abhängig und verringert sich über die Tiefe aufgrund steigender Temperaturen. Weiterhin ist in Abbildung 2.5 b die große Differenz zwischen den Viskositäten des CO_2 und des Formationswassers zu erkennen.

2.4 Poröses Medium

Die wichtigsten Parameter eines porösen Mediums für die Beschreibung von Fluidströmungen sind dessen Porosität und Permeabilität.

2.4.1 Porosität und Sättigung

Die Porosität ist das Verhältnis von Hohlraumvolumen V_H zu Gesamtvolumen V:

$$\phi = \frac{V_H}{V}.\tag{2.5}$$

Da nicht alle Hohlräume miteinander verbundenen sind, wird zur Beschreibung der Fluidströmungen auf die effektive Porosität Bezug genommen. Sie bezeichnet den durchflusswirksamen Porenanteil eines Gesteinsvolumens.

Die Porenräume des porösen Mediums sind mit einem oder mehreren Fluiden gefüllt. Auf der makroskopischen Betrachtungsskala wird die Geometrie des Porenraums nicht aufgelöst, sondern die charakteristischen Kenngrößen (wie die Permeabilität und Porosität) für ein repräsentatives Einheitsvolumen (REV) beschrieben. Im REV wird der Anteil einer Phase α am Porenraum durch die Phasensättigung S_{α} angegeben. Für das Zweiphasensystem aus CO₂ und Wasser gilt:

$$S_{CO_2} + S_w = 1. (2.6)$$

2.4.2 Permeabilität und hydraulische Leitfähigkeit

Je nach der Porenradienverteilung und Konnektivität ergeben sich die hydraulische Leitfähigkeit k_f [m/s] und die Permeabilität k [m²]. Während die absolute Permeabilität eine Gesteinseigenschaft darstellt, ist die hydraulische Leitfähigkeit zudem von den Fluideigenschaften abhängig. Sie kann mit der dynamischen Viskosität μ [kg/(ms)] und der Dichte ρ [kg/(m³)] des Fluids aus der absoluten Gesteinspermeabilität berechnet werden:

$$k_f = k \frac{\rho g}{\mu} \tag{2.7}$$

mit der Gravitationskonstante g. Die hydraulische Leitfähigkeit und die Permeabilität sind richtungsabhängig und daher als Tensoren zu verstehen.

2.5 Wechselwirkungen zwischen den Fluiden und dem porösen Gestein

Die Verteilung der Fluide im Porenraum ist von den Eigenschaften der Fluide, den Mineralen und der Porenradienverteilung des Gesteins sowie von den Reservoirbedingungen geprägt. Aus diesen resultieren die Grenz- und Oberflächenspannungen sowie der Kontaktwinkel zwischen den Fluiden und dem Gestein. Der Kontaktwinkel θ charakterisiert die Benetzungseigenschaft der Fluide auf einem Mineral und ermöglicht eine Unterteilung in benetzende ($\theta < 90^{\circ}$) und nicht-benetzende Fluide ($\theta > 90^{\circ}$; Abbildung 2.6). In Zweiphasensystemen, in denen Gas und Wasser vorhanden sind, ist das Wasser in den meisten Fällen die benetzende Phase. Bei hydrophilen Medien ist der Kontaktwinkel im System Luft/Wasser verschwindend gering ($\theta \approx 0^{\circ}$), bei hydrophoben $> 90^{\circ}$. Abbildung 2.7 zeigt die Verteilung von gasförmigen CO₂ und Wasser in einem hydrophilen Medium und in einem schwach hydrophilen Medium ($\theta \approx 55^{\circ}$). In Abbildung 2.7 a ist der für hydrophile Medien charakteristische dünne Wasserfilm um den Feststoff zu erkennen. Dieser tritt beim schwach hydrophilen Medium nicht mehr auf (Abbildung 2.7 b). Der dünne Wasserfilm bleibt auch bei höheren Drücken bestehen, solange das CO_2 im gasförmigen Zustand ist (Abbildung 2.8 a), er tritt jedoch bei CO_2 im überkritischen und flüssigen Zustand nicht auf (Chalbaud et al., 2009). Dennoch bleibt die Form der Front zwischen CO_2 und Wasser und damit auch die Benetzungseigenschaft (d.h. der Kontaktwinkel) zwischen den drei CO_2 -Phasenzuständen vergleichbar (Abbildung 2.8). Das poröse Medium behält somit seine hydrophile Eigenschaft (Chalbaud et al., 2009).



Abbildung 2.6: Systemskizze der Benetzung eines hydrophilen Minerals im System $CO_2/Was-$ ser mit einem Kontaktwinkel θ und einer Oberflächenspannung σ zwischen CO_2 und Wasser: (a) CO_2 -Tropfen in Wasser; unter bestimmten Vorraussetzungen kann ein Wasserfilm zwischen dem Mineral und dem CO_2 auftreten. (Chalbaud et al., 2009), (b) Wassertropfen in CO_2 .



Abbildung 2.7: Verteilung von gasförmigem CO_2 und Wasser $(P = 0.5 \text{ MPa}, T = 20^{\circ}C)$: (a) hydrophiles poröses Medium; (b) schwach hydrophiles poröses Medium aus Chalbaud et al. (2009)

In den potentiellen Speicherreservoiren liegt das CO_2 jedoch überwiegend im überkritischen Zustand vor, kann aber auch flüssig oder gasförmig vorkommen. Beim Formationswasser handelt es sich zudem um salines Grundwasser. Für diese Systeme liegen wenige Laboruntersuchungen zu den Benetzungseigenschaften vor (Chiquet et al., 2007; Chalbaud et al., 2009; Espinoza und Santamarina, 2010). Sie bestätigen zum größten Teil, dass das Wasser die benetzende und das CO_2 die nicht-benetzende Phase ist. Nur unter bestimmten Vorraussetzungen hat das CO_2 benetzende Eigenschaften. Diese liegen bei hydrophoben Mineralen (PTFE, "Teflon") vor und können auch auf lipophilen Minera-



Abbildung 2.8: Verteilungen von CO_2 und Wasser in einem hydrophilen porösen Medium: (a) gasförmiges CO_2 (P = 5,79 MPa, $T = 20^{\circ}C$), (b) überkritisches CO_2 (P = 10,54 MPa, $T = 60^{\circ}C$), (c) flüssiges CO_2 (P = 10,0 MPa, $T = 23^{\circ}C$) aus Chalbaud et al. (2009)

len auftreten (Espinoza und Santamarina, 2010). Dennoch konnten Veränderungen des Kontaktwinkels je nach Phasenzustand des CO_2 , dem vorhandenen Mineral und den Reservoirbedingungen (CO_2 , Druck, Salinität) gemessen werden. Beispielsweise wurde ein höherer Kontaktwinkel (d.h. erhöhte Benetzungseigenschaft des CO_2) bei überkritischem CO_2 gemessen. Die Erhöhung war mit Muskovit deutlich, mit Quarz jedoch nur schwach ausgeprägt (Chiquet et al., 2007). Dabei wurde Muskovit stellvertretend für Tonminerale und Quarz für Sandsteine verwendet. Bei gasförmigem CO_2 war der Kontaktwinkel bei beiden Mineralen vergleichsweise gering, d.h. die Minerale sind hydrophil.

Die Fluidströmung im Zweiphasensystem wird entscheidend durch den Kapillardruck und die relative Permeabilität charakterisiert, die ebenfalls von den vorhandenen Fluiden und dem porösen Gestein abhängen.

2.5.1 Kapillardruck

Der Kapillardruck P_c ergibt sich auf Porenskala aus dem Porenradius R, dem Kontaktwinkel θ und der Grenzflächenspannung σ zwischen den Fluiden (Young-Laplace Gleichung):

$$P_c = \frac{2\sigma\cos\theta}{R}.\tag{2.8}$$

Der Kapillareffekt ist in Abbildung 2.9 skizziert. Die Grenzflächenspannung ist wie der Kontaktwinkel sowohl von den Fluiden und dem Material des porösen Mediums als auch von den Reservoirbedingungen abhängig. An der Grenzfläche entspricht der Kapillardruck der Differenz zwischen den Phasendrücken der CO_2 -Phase und des Formationswassers (Index w):



Abbildung 2.9: Schema der Kapillareffekte im System $CO_2/Wasser$. Die kapillare Steighöhe h ist abhängig vom Radius R einer Kapillare, dem Kontaktwinkel θ und der Oberflächenspannung σ zwischen CO_2 und Wasser.

In der makroskopischen Beschreibung ist der Kapillardruck von der Phasensättigung S_{α} und von der Porenradienverteilung abhängig, da in Abhängigkeit vom Sättigungsgrad Poren bis zu einem entsprechenden Porenradius von der benetzenden (Wasser) oder nichtbenetzenden Phase (CO₂) gefüllt sind. Die Kapillardruck-Sättigungsbeziehung muss experimentell für das Gestein und die vorhandenen Phasen bestimmt werden. Dabei ist das Hysterese-Verhalten zu beachten, wodurch die Beziehung von den vergangenen Sättigungen und dem Verdrängungsprozess beeinflusst wird. Beim Verdrängungsprozess ist zu unterscheiden, ob das benetzende Fluid durch das nicht-benetzende verdrängt wird oder umgekehrt, weil sich bei diesen Prozessen der Kontaktwinkel unterscheidet (Chiquet et al., 2007). Ebenfalls wird die Kapillardruck-Sättigungsfunktion durch den Einschluss von vereinzelten CO₂-Bläschen durch nachfließendes Formationswasser verändert, da die residuale CO₂-Sättigung die maximale Wassersättigung beschränkt und damit auch einen erneuten Drainage-Prozess verändert (Juanes et al., 2006).

Für die mathematische Beschreibung der Beziehung existieren mehrere Ansätze. Die Formulierung von Brooks und Corey (1964) lautet

$$P_c = P_d S_e^{-\frac{1}{\lambda_{BC}}} \text{ für } P_c \ge P_d, \qquad (2.10)$$

in welcher P_d den kapillaren Eindringdruck beschreibt, welcher aufgebracht werden muss, um die größte Pore eines gesättigten porösen Mediums zu drainieren und λ_{BC} als Anpassungsparameter für verschiedenen Korngrößenverteilungen des porösen Mediums verwendet wird. Die effektive Sättigung S_e berücksichtigt eine residuale Wassersättigung $S_{w,r}$:

$$S_e = \frac{S_w - S_{w,r}}{1 - S_{w,r}} \tag{2.11}$$

Die Unstetigkeit durch den kapillaren Eindringdruck beim erstmaligen Auftreten geringer Gassättigungen kann bei Computersimulationen zu numerischen Problemen führen. Dies wird mit der Formulierung, die aus der Gleichung von van Genuchten (1980) abgeleitet wurde, vermieden:

$$P_c = \frac{\rho_w g}{\alpha} \left(S_e^{-\frac{1}{m}} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \text{ für } P_c \ge 0, \qquad (2.12)$$

in dieser ist

$$m = 1 - \frac{1}{n}.$$
 (2.13)

In Abbildung 2.10 a sind Kapillardruck-Sättigungskurven nach Brooks und Corey (1964) und van Genuchten (1980) skizziert. Für einen Zusammenhang zwischen den Parametern der Brooks und Corey (1964) und der van Genuchten (1980) Formulierung sei auf Lenhard et al. (1989) verwiesen.

Aufgrund der Heterogenität eines Reservoirs variieren die Gesteinseigenschaften wie Porosität und Permeabilität auch innerhalb der selben Fazies. Dadurch werden unterschiedliche Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen an verschiedenen Proben des selben Gesteins gemessen. Um die Messwerte auf Bereiche des selben Gesteins mit anderen Permeabilitäten, Porositäten und Benetzungseigenschaften zu extrapolieren, entwickelte Leverett (1941) eine dimensionslose Form der Kapillardruck-Sättigungsfunktion:

$$J(S_w) = \frac{P_c(S_w)\sqrt{k/\phi}}{\sigma\cos\theta}$$
(2.14)

Mit diesem Ansatz kann die Heterogenität der Kapillardruck-Sättigungs-Funktion berücksichtigt werden. Unter Annahme gleicher Benetzungseigenschaften (Oberflächenspannung und Kontaktwinkel) kann die Skalierung des Kapillardruckes von einer Referenzmessung



Abbildung 2.10: Darstellung von (a) Kapillardruck-Sättigungs-Beziehungen nach Brooks und Corey (1964) und van Genuchten (1980) und (b) relative Permeabilität-Sättigungs-Beziehungen für CO₂ und Wasser nach Burdine (1953).

 $P_{c1}(S_w)$ mit der Permeabilität k_1 und Porosität ϕ_1 auf Bereiche mit veränderter Permeabilität k_2 und Porosität ϕ_2 erfolgen:

$$P_{c2}(S_w) = P_{c1}(S_w) \sqrt{\frac{k_1 \phi_2}{k_2 \phi_1}}.$$
(2.15)

2.5.2 Relative Permeabilität

Die relative Permeabilität beschreibt die Beeinträchtigung der Strömung einer Phase durch die anderen Phasen. Sie ist von der Phasensättigung abhängig (Abbildung 2.10 b). Die relative Permeabilitäts - Sättigungs - Beziehung ist eine makroskopische charakteristische Beziehung (eine Modellbeschreibung und keine echte physikalische Größe) des porösen Mediums und der vorhandenen Komponenten und muss daher experimentell bestimmt werden. Wie bei der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung tritt ein Hysterese-Verhalten auf (Juanes et al., 2006). Für die Formulierung der Beziehung existieren mehrere Ansätze. Die aus der Kapillardruck-Sättigunsbeziehung von Brooks und Corey (1964) (Gl. 2.10) abgeleitete relative Permeabilitätsbeziehung nach Burdine (1953) lautet für die wässrige $(\mathbf{k}_{r,w})$ und CO₂-reiche (\mathbf{k}_{r,CO_2}) Phase

$$k_{r,w} = S_e^{\frac{2+3\lambda_{BC}}{\lambda_{BC}}} k_{r,CO_2} = (1 - S_e)^2 \cdot (1 - S_e^{\frac{2+\lambda_{BC}}{\lambda_{BC}}})$$
(2.16)

mit

$$S_e = \frac{S_w - S_{w,r}}{1 - S_{w,r} - S_{CO_2,r}}.$$
(2.17)

Die relative Permeabilität ist Null für Phasensättigungen, die unterhalb der residualen Sättigung ($S_{w,r}$ für Wasser und $S_{CO_2,r}$ für CO₂) liegen. Eine Phase ist daher erst ab der residualen Sättigung mobil.

2.6 Mehrphasenströmung

Das CO_2 wird als zweite Phase in das saline Grundwasser injiziert und verdrängt das Formationswasser. Dadurch werden die Reservoirbedingungen verändert, so dass es neben den natürlichen Grundwasserströmungs-, Wärme- und Stofftransportprozessen zu Mehrphasen-Mehrkomponenten-Strömungs- und Transportprozessen kommt. Durch die Änderung von Druck, Temperatur und Salinität (P-T-X-Bedingungen) werden auch die Fluideigenschaften verändert, wodurch weitere Prozesse induziert werden.

Die natürliche Grundwasserströmung wird meist mit dem Gesetz nach Darcy über die Darcy-Geschwindigkeit v [m/s] in einem repräsentativen Einheitsvolumen (REV) beschrieben:

$$v = -k_f \nabla h, \tag{2.18}$$

worin die hydraulische Leitfähigkeit k_f [m/s] von Viskosität und Dichte des strömenden Fluids abhängt (Gl. 2.7) und die Piezometerhöhe h [m] das hydraulische Potential darstellt, das sich aus Bezugshöhe z [m] und Porenwasserdruckhöhe h_p [m] zusammensetzt:

$$h = h_p + z. \tag{2.19}$$

Die Porenwasserdruckhöhe ergibt sich mit dem Porenwasserdruck P [Pa] und der Fluiddichte ρ zu:

$$h_p = \frac{P}{\rho g}.$$
(2.20)

Bei einer Mehrphasenströmung aus Formationswasser und CO_2 wird die Verallgemeinerung des Darcy-Gesetzes für eine Phase α angewendet:

$$v_{\alpha} = -k \frac{k_{r,\alpha}}{\mu_{\alpha}} (\nabla P_{\alpha} - \rho_{\alpha} \mathbf{g}), \qquad (2.21)$$

worin $\mathbf{g} = (0, 0, -g)^T$ der Gravitationsvektor, k_r , α die relative Permeabilität und \mathbf{P}_{α} der Druck in der Phase α ist. Die aufgrund von Druckgradient und Gravitation resultierenden Strömungen werden als advektive Strömung bezeichnet. Aus dem verallgemeinerten Darcy-Gesetz ist leicht zu erkennen, dass sich mit steigendem Druckgradienten die Ausbreitungsgeschwindigkeit des CO_2 und die Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers erhöhen. Die Geschwindigkeit jeder Phase ist zudem von ihrer Sättigung, den Fluid- und Gesteinsparametern abhängig. Das bedeutet, dass sich in heterogenen porösen Medien lokal andere Geschwindigkeitsfelder und Phasensättigungen ausbilden. Die Barrierewirkung des Deckgesteins resultiert aus der geringen hydraulischen Leitfähigkeit und dem höheren kapillaren Eindringdruck, welcher wesentlich vom Porenradius bestimmt wird. Der kapillare Eindringdruck muss aufgebracht werden, um das Formationswasser aus dem Deckgestein zu verdrängen.

2.6.1 Auftrieb

Wie bereits beschrieben, besteht unter typischen Reservoirbedingungen ein deutlicher Dichteunterschied zwischen der CO_2 -Phase und dem salinen Grundwasser, welcher von den P-T-X-Bedingungen abhängt (Abbildung 2.5a). Aufgrund der Dichtedifferenz wird die Migration des CO_2 durch den Auftrieb beeinflusst, wobei die Stärke des Auftriebs vom Dichteunterschied und damit von den Druck- und Temperaturbedingungen im Reservoir sowie der Salinität des Formationswassers abhängt. Aus Abbildung 2.4 a ist ersichtlich, dass die Dichtedifferenz mit zunehmendem Druck, abnehmender Temperatur und abnehmender Salinität des Grundwassers sinkt. Unter typischen Reservoirbedingungen ist die Differenz jedoch ab einer Tiefe von ca. 1000 m annähernd konstant (Abbildung 2.5a).

Durch den Auftrieb erfolgt eine vertikale Migration des CO_2 , bis gering permeable Schichten erreicht werden, an denen sich das CO_2 lateral weiter ausbreitet. Dadurch werden strukturelle oder stratigraphische Fallen mit der Injektion über die Zeit aufgefüllt. Treten gering permeable Schichten oder Strukturen wie Linsen innerhalb eines salinen Grundwasserleiters auf, was aufgrund der natürlichen Heterogenität zu erwarten ist, verzögern diese die aufwärts gerichtete Bewegung des CO_2 , wodurch tiefer gelegene Bereiche des Grundwasserleiters räumlich stärker in Anspruch genommen werden, an denen das CO_2 ansonsten vorbei geströmt wäre.

Welche Form und welche Mächtigkeit die CO₂-Phase annimmt, ist von vielen Parametern abhängig. Neben der Dichtedifferenz haben u.a. auch die Viskosität, die Geschwindigkeit der Ausbreitungsfront, der Kapillardruck, die absolute und relative Permeabilität sowie Anisotropie und Heterogenitäten einen entscheidenden Einfluss auf die vertikale Ausbreitung.

Die Dichte des Formationswassers erhöht sich je nach Salinität durch die Lösung von CO_2 . Bei reinem Wasser beträgt die Erhöhung max. 1,1 % und verringert sich um eine Zehnerpotenz bei NaCl-gesättigtem Wasser, da mit steigender Salinität zum einen die Dichte des Wassers zunimmt und zum anderen weniger CO_2 in Lösung geht (Pruess und Spycher, 2006). Bei einer Dichteerhöhung von Teilen des Formationswassers kann dichtegetriebene Konvektion einsetzen (Lindeberg und Wessel-Berg, 1997; Ennis-King und Paterson, 2007; Farajzadeh et al., 2007; Kneafsey und Pruess, 2010). Dabei migriert die CO_2 -gesättigte Wasserphase in tiefere Schichten und unverändertes Formationswasser aus tieferen Schichten gelangt stattdessen zur Grenzschicht, wodurch weiteres CO_2 in Lösung gehen kann. Ein Absinken des CO_2 -gesättigten Formationswassers erfolgt nur unter bestimmten Voraussetzung, wie beispielsweise bei einer hohen vertikalen Permeabilität (Jahangiri und Zhang, 2010). Die dichtegetriebene Konvektion erhöht die Speicherkapazität der Formation auf langer Zeitskala.

2.6.2 Viskose Effekte

Wie die Dichte von CO_2 ist auch dessen Viskosität von den Druck- und Temperaturbedingungen abhängig und weist einen deutlichen Unterschied zur Viskosität des Formationswassers auf (Abbildung 2.4 b). Die Differenz nimmt mit steigendem Druck, sinkender Temperatur und sinkender Salinität ab (Abbildung 2.4 b). Unter typischen Reservoirbedingungen resultiert eine mit der Tiefe abnehmende Differenz (Abbildung 2.5 b).

Aufgrund der geringeren Viskosität des CO_2 im Vergleich zum Wasser wird die Zweiphasenströmung durch den Mobilitätsunterschied bestimmt. Im Mehrphasensystem ist die Mobilität λ_{α} einer Phase α ist als Verhältnis von der relativen Permeabilität $k_{r,\alpha}$ zur dynamischen Viskosität μ_{α} definiert (Helmig, 1997):

$$\lambda_{\alpha} = \frac{k_{r,\alpha}}{\mu_{\alpha}}.$$
(2.22)

Diese Definition erlaubt eine zusätzliche Abstraktion der verallgemeinerten Darcy-Gesetzes (Gl. 2.21). Durch die vergleichsweise hohe Mobilität des CO_2 wird nur ein geringer Anteil des Wassers verdrängt. Die resultierende mittlere CO_2 Sättigung wird grob auf 20 – 30 % geschätzt, dafür wurden u.a. Gravitations- und Kapillarkräfte vernachlässigt (Gunther et al., 2004). Zudem kann aus dem Mobilitätsunterschied zwischen der CO_2 -reichen und der wässrigen Phase resultieren, dass sich das CO_2 auf präferenziellen Fließwegen bewegt. Dadurch kommt das CO_2 mit einem bedeutenden Anteil am Reservoirvolumen nicht in Kontakt. Dieser Anteil ist abhängig von der Heterogenität und Anisotropie der Gesteinspermeabilität (Ennis-King und Paterson, 2001).

2.6.3 Kapillarität

Bei der CO₂-Injektion muss für den Beginn des Verdrängungsprozesses der kapillare Eindringdruck des porösen Mediums durch den Injektionsdruck überwunden werden. Das injizierte CO₂ dringt zuerst in die großen Poren ein und verdrängt mit steigendem Injektionsdruck das Formationswasser aus immer kleineren Poren, wodurch der Kapillardruck mit abnehmender Wassersättigung im REV steigt (siehe Abschnitt 2.5.1). Ein Teil des Formationswassers kann jedoch nicht verdrängt werden. Es befindet sich in Poren mit sehr geringen Radien, als Haftwasser an den Porenwänden oder in Poren, die eine schlechte oder keine Konnektivität besitzen. Dieser Anteil wird als residuale Wassersättigung bezeichnet. Nach Injektionsende oder während einer Injektionsruhe werden Teile des CO₂ gefüllten Porenraumes durch nachfließendes Formationswasser wieder aufgefüllt und CO₂ durch das Wasser verdrängt. Der Anteil, der nicht verdrängt wird, wird als residuale CO₂-Sättigung bezeichnet. Für die nicht-benetzende Phase, wie das CO_2 im System CO_2 /Wasser, geschieht dies durch abgeschnittene CO₂-Bläschen in größeren Porenräumen. Die residuale Sättigung kann nur durch Lösungsprozesse oder Diffusion weiter reduziert werden und ist von dem porösen Medium und den koexistierenden Fluiden abhängig sowie von Hysterese-Erscheinungen geprägt.

2.7 Massentransferprozesse

2.7.1 Löslichkeiten im System $CO_2/Wasser$

Im Zweiphasensystem aus CO_2 und Wasser liegt eine gegenseitige Löslichkeit von CO_2 in der wässrigen und von Wasser in der CO_2 -reichen Phase vor. Das physikalisch gelöste CO_2 ($CO_{2(aq)}$) reagiert teilweise mit dem Wasser:

$$\mathrm{CO}_{2(\mathrm{g})} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{CO}_{2(\mathrm{aq})} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{H}_2\mathrm{CO}_3 \rightleftharpoons \mathrm{HCO}_3^- + \mathrm{H}^+ \rightleftharpoons \mathrm{CO}_3^{2-} + 2\mathrm{H}^+.$$
 (2.23)

Bei einem guten Kontakt und einer guten Durchmischung zwischen den Phasen CO_2 und H_2O verläuft der Lösungsprozess sehr schnell, so dass sich bereits innerhalb von Stunden ein Gleichgewichtszustand einstellt (Rochelle et al., 2004). Das Gleichgewicht liegt sehr weit auf der linken Seite. Daher liegt der überwiegende Anteil des im Formationswasser enthaltenen CO_2 als gelöstes Gas, $CO_{2(aq)}$, vor (Rochelle et al., 2004). Die Löslichkeit von CO_2 in Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab, während sie mit steigendem Druck zunimmt. Die Menge an gelöstem CO_2 ist von der Salinität abhängig und nimmt bis zur maximalen Salinität (Gl. 2.3) kontinuierlich ab. Die Löslichkeit von H_2O in CO_2 ist deutlich geringer und davon abhängig, ob das CO_2 in gasförmigem, flüssigem oder überkritischem Zustand vorliegt (Spycher et al., 2003).

Die in der wässrigen und der CO_2 -reichen Phase gelösten Substanzen beeinflussen auch die Fluideigenschaften, allerdings verändert sich die Dichte der CO_2 -reichen Phase aufgrund des sehr geringen Massenanteils an gelöstem Wasser so geringfügig, dass dieser Einfluss vernachlässigt werden kann (Spycher et al., 2003). Einen bedeutenden Beitrag zur CO_2 -Speicherung hat hingegen die Löslichkeit des CO_2 in Wasser. Das gelöste CO_2 erhöht die Dichte des Formationswassers in Abhängigkeit der Salinität bis zu 1,1 % (Pruess und Spycher, 2006), wodurch es zu einer Dichte getriebenen Konvektion kommen kann, welche bereits beschrieben wurde (siehe Abschnitt 2.6.1).

Spycher et al. (2003) stellen ein Verfahren vor, um ohne Iteration die Phasenzusammensetzung von CO_2 und H_2O im Druck- und Temperaturbereich der CO_2 -Speicherung zu berechnen. Das Verfahren wird in Spycher und Pruess (2005) um den Einfluss der Salinität für NaCl-haltige Grundwasserleiter ergänzt. Die Dichte für die CO_2 -reiche Phase wird mit der kubischen Zustandsgleichung von Redlich und Kwong (1949) (in Spycher et al., 2003) berechnet, da diese mit vergleichsweise geringem Rechenaufwand gelöst werden kann. Hierfür werden Parameter für die Mischung angegeben, um die Zustandsgrößen an Messwerte anzupassen. Nur im Bereich um den kritischen Punkt ergeben sich größere Abweichungen zu den tatsächlichen Werten. Daher wurden in dieser Arbeit die tabellierten Daten aus den Korrelationen nach Altunin (1975) (in Pruess, 2005) verwendet, welche im ECO2N-Modul (Pruess, 2005) des TOUGH2-Simulators (Pruess et al., 1999) implementiert wurden. Die nach diesem Verfahren berechnete Massenfraktion $X_{CO_2,aq}$ an gelöstem CO_2 im Formationswasser ist in Abbildung 2.11 a für verschiedene Temperaturen über den Druck aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass die Massenfraktion und damit die Löslichkeit des CO_2 in Wasser mit zunehmendem Druck, abnehmender Temperatur und sinkender Salinität steigt. Abbildung 2.12 a stellt die Massenfraktion unter Reservoir- und Injektionsbedingungen über die Teufe dar. Da Druck, Temperatur und Salinität mit steigender Teufe zunehmen, wirken die Einflüsse des Temperatur- und des Salinitätsgradienten auf die Löslichkeit dem Einfluss des Druckgradienten entgegen, so dass die Löslichkeit in einer Tiefe von ca. 500 m ein Maximum besitzt.

Die Masse an gelöstem CO₂ ($M_{CO_2,aq}$) in einem REV ist auch von der Sättigung S_w und Dichte ρ_w der wässrigen Phase und der Porosität ϕ abhängig und ergibt sich zu

$$M_{CO_{2},aq} = \phi S_{w} \rho_{w} X_{CO_{2},aq}.$$
 (2.24)

Daraus ergibt sich, dass mit steigender Porosität und zunehmender Wassersättigung mehr CO_2 in Lösung geht, weil eine größere Menge an Lösungsmittel Wasser zur Verfügung steht. Wird die Porosität und Sättigung normiert, ergibt sich die Masse an gelöstem CO_2 pro m³ Porenwasser, d.h. die Dichte des gelösten CO_2 in der wässrigen Phase, welche in Abbildung 2.13 über die Tiefe dargestellt ist. Bezogen auf das Gesamtgebiet kann der prozentuale Anteil des injizierten CO_2 , der zu einem Zeitpunkt gelöst vorliegt, bestimmt werden:

$$CO_{2(aq)} = \frac{100S_w \rho_w X_{CO_2,aq}}{S_w \rho_w X_{CO_2,aq} + (1 - S_w)\rho_c}.$$
(2.25)

Dieser ist von der Sättigung der wässrigen Phase abhängig und in Abbildung 2.11 b exemplarisch für zwei Sättigungswerte aufgetragen. Leicht nachvollziehbar ist, dass bei geringen Sättigungen der wässrigen Phase entsprechend weniger CO_2 gelöst vorliegt. Ebenso löst sich mit steigender Salinität des Grundwassers weniger CO_2 . Dennoch sinkt der gelöste Anteil mit steigendem Druck, obwohl die Löslichkeit mit steigendem Druck zunimmt (Abbildung 2.11 a). Besonders deutlich wird dies bei der Darstellung des gelösten Anteils



Abbildung 2.11: Veränderungen im gelösten CO₂ über den Druck für verschiedene Isothermen: (a) Massenfraktion gelöstes CO₂ im Formationswasser und (b) Anteil an gelöstem CO₂ von der gesamten injizierten CO₂-Menge bei 20 % und 50 % Wassersättigung.



Abbildung 2.12: Veränderungen im gelösten CO_2 über die Tiefe unter typischen Reservoirbedingungen und unter Injektionsbedingungen: (a) Massenfraktion gelöstes CO_2 im Formationswasser und (b) Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Menge.



Abbildung 2.13: Masse an gelöstem CO_2 im Porenwasser unter typischen Reservoirbedingungen und unter Injektionsbedingungen und Salinität des Grundwassers als Funktion der Teufe.

 $CO_{2(aq)}$ über die Teufe unter typischen Reservoirbedingungen und unter Injektionsbedingungen mit höherem Druck (Abbildung 2.12 b). Das bedeutet, dass nach Injektionsende, wenn der Druck im Reservoir sinkt, der gelöste Anteil an CO₂ unter entsprechenden Bedingungen deutlich steigen kann. Diese Beobachtung ist mit der höheren Kompressibilität der CO₂-Phase gegenüber der wässrigen Phase zu erklären. Unter erhöhten Druckbedingungen ist die CO₂-Phase dichter. Nach Injektionsende expandiert die CO₂-Phase bei fallendem Injektionsdruck und der gelöste Anteil am CO₂ steigt. Dies wirkt sich aufgrund der höheren Kompressibilität des CO₂ nahe am kritischen Punkt (Abbildung 2.4 c) am stärksten aus. Der entsprechende Druck- und Temperaturbereich liegt bei ca. 600 m Tiefe (siehe Abbildung 2.3). Um 600 m Tiefe ist daher besonders deutlich zu erkennen, dass der Anteil an gelöstem CO₂ mit zunehmender Sättigung der wässrigen Phase und abnehmendem Druck (typische Reservoirbedingungen) steigt (Abbildung 2.12 b).

Auch wenn die Löslichkeit von H_2O in CO_2 sehr gering ist, kann eine Austrocknung im bohrlochnahen Bereich auftreten (Pruess und Müller, 2009). Dabei löst sich Wasser im CO_2 und wird mit diesem weiter transportiert. Wenn immer frisches "trockenes" CO_2 Formationswasser injiziert wird, kann es schließlich zur Austrocknung kommen, die bei salinem Wasser mit einer Salzausfällung einhergeht. Die ausgefällten Salze können die Permeabilität und damit die Injektivität verringern. Das Formationswasser kann wiederum aufgrund von Kapillarkräften in den ausgetrockneten Bereich in geringen Mengen zurückströmen (Pruess und Müller, 2009).

2.7.2 Diffusion

Der Diffusionsfluss ist nach dem Fickschen Gesetz proportional zum Konzentrationsgradienten, wobei die Transportrichtung dem Gradienten entgegen gerichtet ist. Die Diffusion wird daher über die Proportionalitätskonstante, dem Diffusionskoeffizienten, charakterisiert. In porösen Medien wird die Diffusion zudem von der Phasensättigung und der Tortuosität beeinflusst, so dass eine Kopplung zwischen advektivem und diffusivem Transport vorliegt (Pruess et al., 1999). Die Diffusion von CO_2 in Wasser und von Wasser in flüssiges CO_2 wurde z.B. von Espinoza und Santamarina (2010) untersucht. Der diffusive Transport von gelösten Stoffen hat in der Grundwasserströmung im Vergleich zum advektiven Transport meist einen geringeren Einfluss, da er deutlich langsamer verläuft. Da sich die Untersuchungen in dieser Arbeit mit der CO_2 -Speicherung während der Injektionsphase befasst, wurde der Diffusionsprozess vernachlässigt.

2.8 Geochemische Reaktionen

Im Reservoir kann die CO_2 -Verpressung an verschiedenen Stellen zu chemischen Reaktionen führen (Rochelle et al., 2004):

- 1. Reaktionen mit dem Formationswasser
- 2. Reaktionen mit dem Speichergestein
- 3. Reaktionen mit dem Deckgestein
- 4. Reaktionen mit den Materialien der Bohrlochkomplettierung

Geochemischen Reaktionen mit dem Speicher- und Deckgestein können die Porosität und Permeabilität des Gesteins verändern, so dass präferenzielle Fließwege, aber auch hydraulische Barrieren entstehen können. Insbesondere vorhandenen Bohrungen können Leckagewege ermöglichen. Die derzeit zum Ausbau verwendeten Materialien sind nur für einige Jahrzehnte ausgelegt, d.h. die Langzeitsicherheit unter einer CO₂-Beanspruchung ist noch nicht ausreichend untersucht worden (Rochelle et al., 2004).

Abgesehen vom Lösungsprozess (Abschnitt 2.7.1) wurden in dieser Arbeit keine geochemischen Reaktionen berücksichtigt, da die Ausbreitung des CO_2 in der Speicherformation noch während der Injektionsphase untersucht wurde. Die Bedeutung geochemischer Reaktionen ist jedoch erst auf längerer Zeitskala relevant (Abbildung 2.2). Sie sind von den vorher ausgebildeten Migrationspfaden und Sättigungsverteilungen des CO_2 abhängig. Neben der Arbeit von (Rochelle et al., 2004) sei noch auf die Übersichtsartikel von Gaus et al. (2008) und Gaus (2010) verwiesen.

3 Stand der Wissenschaft zum Einfluss heterogener Permeabilitätsfelder auf die CO₂-Speicherung in salinen Aquiferen

Zum Überwachungsprogramm eines potentiellen Speichers für CO_2 gehören Vorhersagemodelle, um die Ausbreitung des CO_2 abzuschätzen, sowie die Dichtigkeit und Sicherheit des Reservoirs zu beurteilen (Kühn, 2011). Die potentiellen Speicher sind jedoch von Heterogenitäten geprägt, die meist nur in geringem Maße erkundet werden können. Um die aus den Modellen resultierende Unsicherheit zur Vorhersage und Speicherbeurteilung abzuwägen, muss der Einfluss der Heterogenität auf die Prozesse der Speicherung von CO_2 untersucht werden. In den letzten zwei Jahrzehnten wurde in zahlreichen Studien die CO_2 -Speicherung in geologischen Formationen mit numerischen Modellen untersucht. Einen Überblick über die Simulationen geben Schnaar und Digiulio (2009).

3.1 Geologische Heterogenität der Permeabilität

Geologische Formationen zeichnen sich durch natürliche Heterogenitäten auf unterschiedlichen Skalen aus (Abbildung 1.1). Strukturelle Heterogenitäten liegen im Kilometer bis Meterbereich (Feldskala) vor. Innerhalb dieser ist der Grundwasserleiter von der räumlichen Faziesverteilung und Gesteinszementationen gekennzeichnet, die aufgrund unterschiedlicher geologischer Absetzungsprozesse entstanden sind. Lokale Heterogenitäten treten innerhalb einzelner Fazies im Meter bis Zentimeterbereich (Makroskala) auf. Diese Skalenbereiche können mittels Porositäts-Permeabilitätsverteilungen charakterisiert und die Fließgesetze mit dem Darcy-Gesetz beschrieben werden. Dabei hat die Permeabilität den größten Einfluss auf die Strömungsprozesse und die CO₂-Ausbreitung (Sifuentes et al., 2009; Kopp, 2009). Diese variiert häufig auch innerhalb einer Gesteinsart (z.B. Sandstein) über mehrere Größenordnungen (Clauser, 1992). Auf Porenskala im mm-Bereich (Mikroskala) sind Porositäts-Permeabilitätsansätze nicht mehr anwendbar, so dass hier allgemeine Fließgesetze angewendet werden (Navier-Stokes-Gleichungen). Auf der Molekularskala im μ m-Bereich wird schließlich die Bewegung und Wechselwirkung von Molekülen betrachtet.

Ambrose et al. (2008) unterscheiden zwischen struktureller und stratigraphischer Heterogenität, wobei Verwerfungen, Falten, Klüfte, Brüche und Salzdiapire strukturelle Heterogenitäten darstellen und die stratigraphische Heterogenität hauptsächlich von der Faziesverteilung, aus der die Geometrie der Ablagerungen resultiert, und der Sandkörperkontinuität geprägt ist. Die stratigraphische Heterogenität bestimmt daher im Wesentlichen die Permeabilitätsverteilung. Sie kann in unterschiedlicher Ausprägung auftreten. Beispielsweise sind die Ablagerungen in Flachküsten relativ homogen und durch eine kontinuierliche Sandkörpergeometrie gekennzeichnet. Fluviatile Systeme, die Sand- und Tonsteine beinhalten, sind hingegen sehr komplex (Ambrose et al., 2008).

In der Hydrogeologie stehen meist nur sehr wenig Messdaten zur Verfügung. In der Regel liegen nur verhältnismäßig wenig Erkundungsbohrungen vor. Zudem sind nicht alle geologischen Strukturen (z.B. Faziesverteilungen zwischen zwei seismischen Reflektoren) über geophysikalische Verfahren detektierbar. Dies führt zu Unsicherheiten in der Bestimmung der Reservoireigenschaften, weshalb häufig keine Aussage über die genaue Fazies- und Permeabilitätsverteilung in einem Reservoir erfolgen kann.

In Tabelle 3.1 sind Arbeiten zusammengestellt, die den Einfluss der stratigraphischen Heterogenität auf die Prozesse der CO_2 -Speicherung in saline Aquifere untersuchen. In Tabelle 3.1 und in dieser Arbeit wird die Permeabilitätsverteilung innerhalb einer Fazies oft nur als Permeabilitätsverteilung bezeichnet. Auch die Faziesverteilung impliziert eine Permeabilitätsverteilung, wird jedoch im Folgenden ausschließlich als Faziesverteilung bezeichnet, um Verwechslungen zu vermeiden.

3.2 Einfluss der Heterogenität auf die Prozesse bei der CO₂-Speicherung

Die Prozesse, die bei der CO_2 -Speicherung in heterogene Aquifere ablaufen, wurden bereits mit einigen Studien untersucht (Tabelle 3.1). Sie zeigen, dass sich die Heterogenität der Permeabilität schon bei der Injektion des CO_2 auswirkt und die Permeabilität einen größeren Einfluss auf die Injektivität als die Porosität hat (Law und Bachu, 1996). Die Injektivität steigt, wenn Bereiche erhöhter Permeabilität um die Injektionsbohrung vorhanden sind. Sie steigt umso mehr, desto größer der Radius dieser Bereiche um die Injektion ist und desto höher die Permeabilität in diesem Bereich ist (Law und Bachu, 1996). Auf geologische Systeme übertragen ist die Injektivität in Ablagerungen in Flachküsten generell sehr gut, da diese relativ homogen sind und sich durch hohe Permeabilitäten und eine sehr gute Sandkörperkontinuität auszeichnen (Ambrose et al., 2008). Dennoch sind Unterschiede zwischen den Fazies wie beispielsweise Strandwall und Gezeitenstromrinne zu erwarten, da Ablagerungen in Gezeitenstromrinnen im Vergleich zu Strandwällen heterogener sind, sowie geringere mittlere Permeabilitäten und Tonanteile aufweisen (Am-

(Fazies- und Permeabilitätsvertei-	
Einfluss der stratigraphischen Heterogenität	
on Veröffentlichungen zum	saline Aquifere
Tabelle 3.1: Zusammenstellung v	ung) auf die CO ₂ -Speicherung in s

Veröffentlichung	Heterogenität (Formation)	untersuchte Faktoren	Modell	Realisationen
van der Meer (1995)	Permeabilitätsverteilungen	Verdrängungsprozess	$2\mathrm{D}$	3
Law und Bachu (1996)	Bereiche mit lokal erhöhter Permeabilität (glaukonitische Sandsteine und Nisku Aquifer in Alberta. Kanada)	Injektivität	2D radial	~ 12
Lindeberg (1997)	Schichtweise veränderte Permeabilität (Utsira Formation, Nordsee)	$\rm CO_2$ -Ausbreitung, gelöstes $\rm CO_2$	2D radial	4
Hovorka et al. (2004)	Faziesverteilung (Frio Formation in Texas, USA)	Speicherkapazität und -effektivität	3D	ಣ
Obi und Blunt (2006)	Fazies- und Permeabilitätsverteilung (Upper Ness und Tarbet-Formation, Nordsee)	Lösung von CO ₂ und Fällungsreaktionen mit Veränderung der Porosität und Permeabilität	3D	1
Flett et al. (2007)	Faziesverteilungen mit unterschiedlichen Sand- zu Tonstein Verhältnissen mit gleicher Permeabilitätsverteilung innerhalb der Sandsteinfazies	CO ₂ -Ausbreitung, freie/gelöste/residuale CO ₂ -Anteile	3D	IJ
Ambrose et al. (2008)	stratigraphische Heterogenität allgemein	Injektivität, Speichereffizienz	kein	
Bryant et al. (2008)	Permeabilitätsverteilungen	CO ₂ -Ausbreitung, Kapillarität	2D vertikal	×
Sifuentes et al. (2009)	Fazies- und Permeabilitätsverteilung (Stuttgart Formation)	CO ₂ -Ausbreitung, freie/gelöste/residuale CO ₂ -Anteile	3D	3
Saadatpoor et al. (2010)	Permeabilitätsverteilung	CO ₂ -Ausbreitung, Kapillarität, freie/ gelöste/residuale CO ₂ -Anteile, Leckage	2D vertikal	1
Han et al. (2010)	Permeabilitätsverteilungen, Toneinschaltung (Linse)	CO ₂ -Ausbreitung, freie/gelöste/residuale CO ₂ -Anteile	2D vertikal	jeweils 20
Jahangiri und Zhang (2010)	Permeabilitätsverteilungen	$\rm CO_2$ -Ausbreitung, gelöstes $\rm CO_2$	2D vertikal	jeweils 100

brose et al., 2008). In fluviatilen Systemen kann die Injektivität hingegen stark variieren. Sie steigt mit zunehmender Konnektivität der Sandsteinkörper, sowie mit zunehmender Schichtstärke der Sandsteine und abnehmenden Permeabilitätskontrasten innerhalb der Sandsteinfazies, wobei Toneinschaltungen die stärksten Hindernisse bezüglich der Injektivität darstellen (Ambrose et al., 2008).

Die Ausbreitung des CO_2 in einem salinen Aquifer wird entscheidend von der Heterogenität geprägt. Heterogene Permeabilitätsverteilungen haben einen größeren Einfluss auf die Ausbreitungsfront (präferenzielle Fließwege) des injizierten CO_2 als Instabilitäten, die auf der Viskositätsdifferenz zwischen CO_2 und dem Formationswasser beruhen (van der Meer, 1995; Bryant et al., 2008). Auch in Kombination mit Auftriebseffekten spielt die Heterogenität des porösen Mediums im Verdrängungsprozess von Wasser durch das CO_2 eine bedeutende Rolle (van der Meer, 1995). Gering permeable Schichten in natürlichen Sedimentgesteinen stören die auftriebsgerichtete Migration des CO_2 , woraus längere Fließpfade resultieren und das injizierte CO_2 verstärkt tiefere Reservoirbereiche beansprucht (Hovorka et al., 2004). Dadurch verzögert sich auch die Migration zum Deckgestein (Lindeberg, 1997).

Ambrose et al. (2008) vermuten, dass die Speichereffizienz in fluviatilen Reservoiren durch intraformationale Tonablagerungen begünstigt ist, obwohl sie nur begrenzte Bereiche für die Speicherung von CO_2 bieten. Entsprechend ist in Ablagerungen in Flachküsten die Effizienz geringer, weil bei relativ homogener Permeabilitätsstruktur das injizierte CO_2 zuerst in den oberen Sandsteinbereich aufsteigen und sich dort lateral weiter ausbreiten wird, so dass große Sandsteinbereiche nicht genutzt werden.

Diese Effekte treten auch auf einer kleineren Skala innerhalb einer Fazies mit heterogener Permeabilitätsverteilung auf. Gering permeable Bereiche werden hierbei durch einen Tonanteil im Gestein gebildet, der mit einem Sand- zu Tonsteinverhältnis angegeben werden kann. Je mehr gering permeable Anteile der Aquifer besitzt, desto stärker wird die vertikale Ausbreitung des CO_2 verringert und die laterale erhöht (Flett et al., 2007). Dies führt zu einer geringeren Akkumulation von CO_2 unterhalb der Deckschicht. Da die gering permeablen Anteile im hetereogenen Aquifer die Ausbreitung des CO_2 behindern, verzögert sich nach Injektionsende auch der Benetzungsprozess durch nachströmendes Grundwasser (Flett et al., 2007).

Die Verdrängung des salinen Wassers in heterogenen Permeabilitätsfeldern erfolgt in präferenziellen Fließwegen (Bryant et al., 2008), so dass die Verteilung der CO_2 -Phase sehr verzweigt ist. Dabei spielt die Kapillarität eine bedeutende Rolle, da gering permeable Gesteinsanteile einen höheren kapillaren Eindringdruck besitzen. Dieser verhindert, dass gering permeablen Anteile des Gesteins vom CO_2 durchströmt werden (Saadatpoor et al., 2010). Unterhalb von gering permeablen Bereichen kann CO_2 akkumulieren und somit Sättigungen innerhalb der Fazies auftreten, die oberhalb der residualen Sättigung liegen. Daher wird durch die Heterogenität mehr CO_2 in tieferen Aquiferbereichen zurückgehalten.

Die Anteile des CO_2 , die gelöst oder als residuale CO_2 -Phase vorliegen, sind abhängig vom Reservoirvolumen, welches von der CO_2 -Phase auf seinen Migrationspfaden beansprucht wird. Auch die von der CO_2 -Speicherung induzierten chemische Reaktionen werden von dem heterogenen Permeablitätsfeld beeinflusst, da Wechselwirkungen zwischen Gestein und Wasser in dem Reservoirvolumen auftreten, in dem CO_2 im Formationswasser gelöst vorliegt. Da die Karbonatisierung die Permeabilität verringern kann, haben Obi und Blunt (2006) diesen Prozess in heterogenen Permeabilitätsfeldern untersucht und stufen Permeabilitätsänderungen aufgrund von Mineralreaktionen im Vergleich zu den vorhandenen Permeabilitätskontrasten als gering ein.

Welchen Einfluss die Heterogenität auf das von der CO_2 -Phase beanspruchte Reservoirvolumen hat, wird in der Literatur nicht einheitlich beantwortet. Hovorka et al. (2004) schlussfolgern, dass das injizierte CO_2 mit einem größeren Anteil am Gesteinsvolumen in Kontakt kommt. Hierfür wurde das Modellvolumen ausgewertet, obwohl das injizierte CO_2 bereits den Modellrand erreicht hat, der als hydraulisch offen modelliert wurde. Die Schlussfolgerungen beziehen sich damit eher darauf, wie das Modellvolumen durch das injizierte CO_2 ausgenutzt wird, jedoch nicht auf die Verteilung des gesamten injizierten CO_2 . Da tiefere Bereiche aufgrund von Heterogenität verstärkt durchströmt werden, wird in Hovorka et al. (2004) ein größeres Modellvolumen von der CO_2 -Phase belegt. Auch Saadatpoor et al. (2010) simuliert eine größere Rückhaltung in tieferen Modellbereichen. Da diese jedoch als freie CO_2 -Phase vorliegt, die über der residualen liegt, folgern die Autoren, dass weniger CO_2 gelöst oder als residuale Phase gebunden wird.

Inwieweit das Reservoirvolumen, welches von der CO_2 -Phase beansprucht wird, von der Heterogenität beeinflusst wird, kann mit den bisher genannten Studien aus zwei Gründen nicht hinreichend beantwortet werden. Erstens geht aus den meisten Veröffentlichungen nicht hervor, welchen Einfluss die Injektionsbedingungen (Injektionsdruck und -rate) auf die Ergebnisse haben, obwohl ein Großteil der Migration während der Injektionsphase erfolgt. Zweitens wurden die Simulationen deterministisch oder mit sehr wenigen Realisationen durchgeführt (siehe Tabelle 3.1^1). Damit können zwar die Prozesse beschrie-

¹Wurde das heterogene System mit einem homogenen verglichen, wurde dieses zur Anzahl der berechneten Realisationen hinzugezählt.

ben werden, aber eine generelle Aussage zum beanspruchten Reservoirvolumen ist kaum möglich, da die Ergebnisse von der betrachteten Realisation des geologischen Modells abhängen. Entsprechend gilt das auch für die Anteile an den Rückhaltemechanismen, da diese wiederum von den Migrationspfaden und dem von der CO_2 -Phase beanspruchten Reservoirvolumen beeinflusst werden.

3.3 Einfluss der Heterogenität auf die Prozesse bei der CO₂-Speicherung unter Berücksichtigung der Unsicherheiten des geologischen Modells

Deterministische Betrachtungsweisen lassen nur hinreichende Aussagen zum Einfluss der Heterogenität auf die CO₂-Speicherung zu. Neben dem von der CO₂-Phase beanspruchten Reservoirvolumen und den Anteilen an den Rückhaltemechanismen kann auch die maximale Ausbreitung (oder die Ankunftszeit an einem bestimmten Ort) nicht mit nur einer Realisation des geologischen Modells bewertet werden. So können bestimmte Orte, wie z.B. Störungen, über präferenzielle Fließwege früher oder auch später erreicht werden. Dieser Aspekt ist besonders für die Speichersicherheit relevant. In einem deterministischen Modell kann das Ergebnis je nach gewählter Realisation des geologischen Modells unterschiedlich ausfallen. Stochastische Simulationen wurden von Han et al. (2010) und Jahangiri und Zhang (2010) mit Monte Carlo Simulationen durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Ergebnisse eine hohe Variabilität aufweisen können.

Mit den deterministischen Ansätzen wurde meist eine "repräsentative" Heterogenität betrachtet. Wie in Ambrose et al. (2008) beschrieben, kann die Heterogenität sehr unterschiedlich sein und auf verschiedenen Skalen vorliegen. Zur Beschreibung der Heterogenität werden daher i.d.R. geostatistische Methoden angewendet, so dass die Heterogenität mit entsprechenden Parametern charakterisiert werden kann. Nur in Flett et al. (2007) wurde ein Parameter, der Sand- zu Tonsteinanteil, untersucht, allerdings nur mit einer Realisation je Sand- zu Tonstein-Verhältnis. In den stochastischen Studien von Han et al. (2010) und Jahangiri und Zhang (2010) wurden mehr Faktoren untersucht, die das geologische Modell charakterisieren, wie die effektive Permeabilität, die Varianz der lognormalen Permeabilitäten und die Korrelationslänge.

Die Simulationen in Jahangiri und Zhang (2010) basieren auf einem hypothetischen Grundwasserleiter großer Mächtigkeit (5000 m Länge, \sim 300 m Mächtigkeit). Die modellierten Heterogenitäten wurden entsprechend dieser Skala gewählt (die Korrelationslängen betragen z.B. 90 m in vertikaler und 1500 m in horizontaler Richtung). Auf kleiner Skala ist das Reservoir eher homogen. Damit ist dieses hypothetische Reservoir eher mit Ablagerungen in Flachküsten als mit fluviatilen Systemen vergleichbar. Das Modell von Han et al. (2010) repräsentiert ebenfalls einen sehr mächtigen Aquifer (500 m Länge, \sim 500 m Mächtigkeit), jedoch mit einer feineren Heterogenität (Korrelationslängen zwischen 10 m und 125 m).

Han et al. (2010) folgern, dass die vertikale Ausdehnung mit zunehmender vertikaler effektiver Permeabilität steigt und die horizontale Ausdehnung mit zunehmender horizontaler effektiver Permeabilität steigt. Die horizontale Ausdehnung der CO_2 -Phase nimmt auch mit zunehmender horizontaler Korrelationslänge zu, auch wenn dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt ist. Mit zunehmender Ausdehnung der CO_2 -Phase, unabhängig in welcher Richtung, steigt auch der Anteil an der residualen CO_2 -Phase.

In den Modellen von Han et al. (2010) variieren meistens zwei Parameter, von denen einer die effektive Permeabilität ist. Da Han et al. (2010) zeigen, dass die effektive Permeabilität einen großen Einfluss auf die auftriebsgetriebene Ausbreitung des CO_2 , und die Rückhaltemechanismen hat, kann der Einfluss des jeweils anderen Parameters nicht hinreichend bewertet werden. Han et al. (2010) haben daher zusätzliche Simulationen durchgeführt, bei denen die Varianz der lognormalen Permeabilität bei gleicher effektiven Permeabilität variiert. Die Ergebnisse ergeben, dass der Einfluss der Varianz der lognormalen Permeabilität mit diesem Ansatz deutlich geringer ausfällt, auch wenn er noch zu erkennen war. Han et al. (2010) zeigen, dass mit steigender Varianz der Permeabilität der residual gebundene CO_2 -Anteil abnimmt und der gelöste und der mobile Anteil zunehmen.

Jahangiri und Zhang (2010) untersuchen den Einfluss diverser Parameter von geostatistisch erzeugten heterogenen Permeabilitätsverteilungen auf die räumliche Ausbreitung und Verteilung des CO₂. Die räumliche Ausbreitung und Verteilung wird als Dispersion zusammengefasst (Kitanidis, 1994). Dabei wird die Ausbreitung (d.h. Änderungen in Ausdehnung und Deformation) über die Lage des Schwerpunktes der CO₂-Verteilung und den mittleren Abstand im Quadrat zum Schwerpunkt beschrieben. Die Verteilung des gelösten CO₂ entspricht der Änderung des Volumens, in welchem eine CO₂-Konzentration vorhanden ist und wird über den Verteilungsindex ("dilution index") nach Kitanidis (1994) angegeben. Mit Monte Carlo-Simulationen bestimmen Jahangiri und Zhang (2010) den Einfluss der mittleren Permeabilität, der Anisotropie der Permeabilität, der Varianz der lognormalen Permeabilität und der geometrischen Anisotropie (Korrelationslänge) auf die Dispersion. Die Autoren zeigen, dass mit Verringerung der Permeabilität und Verringerung der Anisotropie (vertikaler zu horizontaler Permeabilität) der Verteilungsindex steigt, d.h. dass mehr Reservoirvolumen beansprucht wird. Der Grund wird in der Verzögerung des Auftriebs des CO₂-Gases gesehen, wodurch mehr CO₂ mit dem Formationswasser in Kontakt kommt und mehr CO₂ gelöst wird. Durch die Lösung des CO₂ erhöht sich die Dichte des Formationswassers. Ein Absinken des CO₂-gesättigten Formationswassers konnte jedoch nur mit einer hohen vertikalen Permeabilität simuliert werden. Jahangiri und Zhang (2010) folgern weiterhin, dass eine höhere Permeabilität zu einer größeren Ausdehnung des CO₂ führt, jedoch nicht zwangsläufig auch zu einem höheren Verteilungsindex (und damit ein größeres beanspruchtes Reservoirvolumen), da dieser in erster Linie von der vertikalen Permeabilität (und damit von der Anisotropie der Permeabilität), die den Auftrieb beeinflusst, abhängt. Hingegen hat die Varianz der lognormalen Permeabilität im Mittel nur einen geringen Einfluss auf den Verteilungsindex, der mit zunehmender Varianz etwas steigt. Jedoch steigt die Variabilität der berechneten Indizes mit steigender Varianz der lognormalen Permeabilität deutlich. Auch für die Ausbreitung wird eine erhöhte Variabilität berechnet, aber keine nennenswerte Änderung im Mittel. Ebenso beeinflusst die geometrische Anisotropie (Verhältnis vertikaler zu horizontaler Korrelationslänge) die Dispersion im Mittel kaum, führt aber mit steigendem Verhältnis zu einer größeren Variabilität in den berechneten Werten der einzelnen Realisationen.

Die Schlussfolgerungen zur Ausbreitung des CO_2 von Jahangiri und Zhang (2010) beziehen sich auf die Auswertung der Lage des Schwerpunktes und den mittleren Abstand zu diesem, aber nicht auf die direkte Auswertung der räumlichen CO_2 -Verteilung, so dass präferenzielle Fließwege nicht direkt betrachtet wurden. Der berechnete Schwerpunkt in horizontaler Ebene (x) ist wenig aussagekräftig, da die laterale Ausbreitung in zwei Richtungen (links und rechts) von der Injektion stattfindet. Da die CO_2 -Migration in beide Richtungen gleichwahrscheinlich ist (es wurde keine Neigung der Speicherschicht untersucht), heben sich die Effekte auf, so dass der Schwerpunkt im Mittel auf der Injektionsachse liegt. Empfehlenswert wäre eine Betrachtung bzw. Auswertung von nur einer Modellhälfte (links oder rechts von der Injektionsachse), um die Einflüsse auf die lateralen Ausbreitung zu erfassen.

3.4 Aktuelle Fragestellungen und Herausforderungen

Die Prozesse in heterogenen Permeabilitätsfeldern wurden bereits in einigen Studien qualitativ untersucht. Wenig ist jedoch noch über die Dimension und die Variabilität der Ergebnisse bekannt. Hierfür ist eine systematische Beschreibung der Heterogenität mit charakteristischen Parametern erforderlich. Sie dient als Grundlage der Prozessmodellierung, wie es in Han et al. (2010) und Jahangiri und Zhang (2010) erfolgt ist. Um den Einfluss der Heterogenität bzw. der die Heterogenität beschreibenden Parameter bewerten zu können, sollte keine Überlagerung von Effekten anderer Parametern auftreten, wie es bei vielen Simulationen in Han et al. (2010) geschehen ist. Beide Studien beziehen sich auf mächtige Aquifere (300 m und 500 m), jedoch bieten auch komplexere, fluviatile Systeme potentielle Speicherkapazitäten (Ambrose et al., 2008). Die Rinnenfazies, die den Injektionshorizont fluviatiler Systeme bildet, weist deutlich geringere Schichtstärken auf. Die Ausbreitung erfolgt verstärkt unterhalb der Deckschicht und in lateraler Ebene. Der Einfluss der Heterogenität dieser Systeme wurde noch nicht systematisch untersucht. Insbesondere liegt keine umfassende Studie vor, die den Einfluss der Heterogenität in der horizontalen Ebene behandelt.

Diese Arbeit wird am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin durchgeführt, an dem zu Forschungszwecken CO_2 in das fluviatile System der Stuttgart Formation injiziert wird. Dadurch besteht die Möglichkeit, die Modellergebnisse mit Messwerten zu vergleichen. Somit kann die Bandbreite der berechneten Ergebnisse bewertet und ggf. Rückschlüsse auf die tatsächlich vorhandene Heterogenität am Pilotstandort gezogen werden.

Dies setzt voraus, dass das am Pilotstandort durchgeführte Injektionsregime (Injektionsdruck und -rate) mit den Modellen simuliert wird. Damit kommt diesen Parametern eine besondere Bedeutung zu. Zum einen liegen dadurch in allen Modellen gleiche Bedingungen vor, so dass der Einfluss einzelner Parameter ohne eine Überlagerung mit anderen Effekten gezielt untersucht wird. Zum anderen werden Prozesse während des Injektionsstadiums untersucht, wie beispielsweise die Dynamik der CO₂-Speicherung auf den Injektionsdruck. Dies wurde ebenfalls in den vorgestellten Veröffentlichungen nicht durchgeführt.
4 Pilotstandort Ketzin

Die erste europäische Pilotanlage für die CO_2 -Speicherung in einem salinen Aquifer auf dem Festland (onshore) wurde 2008 am Standort Ketzin (Abbildung 4.1), westlich von Berlin, in Betrieb genommen, um wissenschaftliche Erkenntnisse und erste Erfahrungen mit der Durchführung und der Überwachung zu sammeln (Schilling et al., 2009). Die erhobenen Daten können für die Modellerstellung, -kalibrierung und -validierung verwendet werden.



Abbildung 4.1: Links: Lage des Pilotstandortes Ketzin im Zentraleuropäischen Becken (grau dargestellt), verändert nach Förster et al. (2006). Rechts: Lageplan des Standortes zu den nächstgelegenen Ortslagen. Abbildung aus Bergmann et al. (2010).

Der Pilotstandort Ketzin ist ausgestattet mit einer Injektions- (CO2 Ktzi 201/2007, nachfolgend mit Ktzi201 bezeichnet) und zwei Beobachtungsbohrungen (CO2 Ktzi 200/2007 und CO2 Ktzi 202/2007, nachfolgend mit Ktzi200 und Ktzi202 bezeichnet) sowie zwei CO₂-Tanks und einer Pipeline, über welche das CO₂ aus den Tanks zur Injektionsbohrung transportiert wird (Abbildung 4.2). Die Bohrungen liegen in einem Abstand von 50 m, 100 m und 112 m voneinander entfernt und bilden ein rechtwinkliges Dreieck.

4.1 Geologie

Die geologische Struktur bei Ketzin an der Havel wurde von 1964 bis 1999 von der Verbundnetz Gas AG Leipzig genutzt, um Erdgas in jurassische Sandsteine in 250 m bis 400 m Tiefe zu lagern. In einer Tiefe von über 550 m bis 750 m liegt der salzwasserführende Grundwasserleiter der triassischen Stuttgart Formation. Diese Struktur wurde für



Abbildung 4.2: Luftbildaufnahme der Pilotanlage in Ketzin

die unterirdische Gas-Speicherung gewählt, da der Speicherraum auf einer strukturellen Hochlage (Antiklinale) liegt (Borm und Förster, 2005). Durch die nach oben gewölbte und allseitig geschlossene Struktur wird die Ausbreitung des injizierten Gases begrenzt. Nach erfolgter Abteufung der neuen Forschungsbohrungen bis 800 m Tiefe im Jahr 2007 konnte die Lage der Stuttgart Formation im Bereich der Pilotanlage mit 630 m bis 710 m Tiefe angegeben (Prevedel et al., 2008) sowie anhand der Anschnitt- und Kernanalyse die charakteristischen Werte des Speicherreservoirs abgeleitet werden (Norden et al., 2010). Die CO_2 -Injektion erfolgt an der Südflanke der Ketzin Antiklinale. In Abbildung 4.3 ist ein Süd-Nord-Profil der geologischen Struktur dargestellt.

Seismische Erkundungen ergaben, dass keine von der Seismik detektierbaren geologischen Störungen in der Nähe der Injektionsbohrung vorliegen (Juhlin et al., 2007). Ein tektonischer Grabenbruch bis in die Stuttgart Formation wurde am Top der Ketzin Antiklinale erkannt. Der Graben stellt eine 600 m bis 800 m breite Depression dar und wird als "Zentrale Graben Störungszone" bezeichnet (Juhlin et al., 2007). Die südliche Begrenzung der Störungszone liegt ca. 1,5 km vom Injektionsort entfernt. Da die Störungszone durch eine 210 m-mächtige undurchlässige Deckschicht verläuft und in der Stuttgart Formation ein geringerer Überdruck zugelassen ist als der Überdruck, mit dem der ehemalige Erdgasspeicher betrieben wurde, wird nicht mit einer Fluidströmung über diese Störung in höhere geologische Ebenen gerechnet (Juhlin et al., 2007).



Abbildung 4.3: Vereinfachte Darstellung der Geologie der Ketzin-Antiklinale im Süd-Nord-Schnitt. Dargestellt sind die stratigraphischen und Tiefenbereiche der CO_2 -Speicherformation und des ehemaligen Gasspeichers. Der lithologische Aufbau wird anhand von Bohrlokationen angedeutet. Störungen sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Abbildung modifiziert nach Förster et al. (2009)

4.2 Stuttgart Formation

Die Stuttgart Formation (früher: Schilfsandstein) wurde vor 231 bis 234 Millionen Jahren in der Trias-Zeit, im Mittleren Keuper, abgelagert. Sie wird in die Obere, Mittlere und Untere Stuttgart Formation untergliedert (Franz, 2008). Die Untere Stuttgart Formation tritt gebietsweise als geringmächtige tonig-feinsandige Abfolge auf (sog. "Übergangsschichten") und wurde im Raum Ketzin als eine 3-4 m mächtige tonig-siltige Wechsellagerung mit dolomitischen Lagen kartiert (Förster et al., 2010). Der obere und mittlere Abschnitt der Formation ist im gesamten Zentraleuropäischen Becken durch die Ausbildung tonig-siltiger Überflutungssedimente ("Normalfazies") und sandreicher Rinnensedimente ("Flutfazies") charakterisiert, welche durch den fluviatilen Transport von Sedimenten aus skandinavischen Liefergebieten gebildet wurden. Die schematische Darstellung der Ablagerungsprozesse, die zu diesen Faziesverhältnissen führt, zeigt Abbildung 4.4. Im Bereich von Rinnen kann die darunter liegende Schicht durch die Rinnenfazies erodiert sein. Dies betrifft auch die der Stuttgart Formation unterlagernde Grabfeld-Formation. Die Stuttgart Formation wird nach oben durch die Weser-Formation begrenzt, welche zusammen mit der noch darüber liegenden Arnstadt-Formation ein ca. 210 m-mächtige Aquitard (gering durchlässige Deckschicht) bildet (Förster et al., 2006).



Abbildung 4.4: Schema für die fluviatile Sedimentation in der Stuttgart Formation (verändert nach Beutler et al., 1999). 1. Einschnitt eines Flusstales in die Sedimente der liegenden Grabfeld-Formation und Auffüllung mit fluviolakustrinen Sedimenten ("Sandsteinstrang"). 2. Nach Avulsion erneuter Einschnitt und teilweise Erosion und Aufarbeitung des ersten Stranges. 3. Flächige Überdeckung der eingeschnittenen Sandsteinstränge durch die oberen Schichten der Stuttgart Formation. Die breitere Verteilung der Flussrinnen führt dazu, dass nunmehr die "Normalfazies" der Hochwasserabsätze in den Vordergrund tritt und auch die ehemaligen Hochlagen überdeckt. 4. Drei Profilschnitte durch die sich ergebende Schichtfolge. In den "Sandsteinsträngen" sind die Rinnensandsteine vielfach zu mächtigen Werksteinkomplexen verschmolzen. (Beutler et al., 1999)

Die Stuttgart Formation besitzt in Nordostdeutschland eine Mächtigkeit zwischen 60 m und 100 m, wobei zwischen der Rinnenfazies und der Überflutungsfazies prinzipiell kaum Mächtigkeitsunterschiede vorliegen (Franz, 2008). Bisher ist es noch nicht möglich, die interne Struktur dieses Reservoirs mit seismischen Messungen zu erfassen. Für die Rinnenkörper werden Abmessungen im Bereich von 100 m bis 1000 m Breite, 1 km bis über 5 km Länge und 5 m bis 30 m Mächtigkeit angenommen (Juhlin et al., 2007). Die Bohrprofile der Injektions- (Ktzi201) und der Beobachtungsbohrungen (Ktzi200 und Ktzi202) sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Sie weisen Veränderungen über kurze Strecken in den geologischen Ablagerungsprozesse auf. Die erkundeten fein- bis mittelkörnigen sandigen, schluffigen und tonigen Sedimente haben variable Mächtigkeiten (dm bis m) im mittleren und unteren Bereich der Stuttgart Formation; die mächtigsten Sandsteine (9 bis 20 m) liegen im oberen Bereich (Förster et al., 2010).



Abbildung 4.5: Bohrprofile Ktzi200, Ktzi201 und Ktzi202. In der ersten Spalte ist die Bohrlochkomplettierung (nach Prevedel et al., 2008) mit dem zementierten Ringraum (grau), in der zweiten Spalte die geologischen Profile (nach Förster et al., 2010), in der dritten Spalte das Kaliber-Log und in der vierten Spalte die Permeabilitäten (nach Norden et al., 2010) dargestellt. Dabei bedeuten: Kreissymbole am Kern gemessene Permeabilität, grüne Linie nach Coates berechnete Permeabilität, blaue Linie aus der Bohrlochmessung der kernmagnetischen Resonanz (NMR) abgeschätzte Permeabilität. Abbildung aus Wiese et al. (2010), modifiziert nach Norden et al. (2010).

4.3 Injektionshorizont der CO₂-Speicherung (Rinnenfazies)

Innerhalb der Stuttgart Formation am Pilotstandort Ketzin sind die oberen Rinnensandsteine zur Injektion und Ausbreitung des CO_2 geeignet, da sie die größten effektiven Porositäten aufweisen (Förster et al., 2010). In den Bohrungen Ktzi200 und Ktzi201 liegt die obere Sandsteineinheit in Tiefen von ca. 635 m bis 651 m und bildet die mächtigste erbohrte Sandsteineinheit (Abbildung 4.5). Sie wird durch eine Anhydrit-Zementation in zwei permeable Sandsteinlagen unterteilt. Aufgrund der sich nahezu entsprechenden geologischen Ausbildung der oberen Sandsteine in der Ktzi200 und Ktzi201 wird davon ausgegangen, dass diese Sandsteinlagen Teil derselben Rinnensysteme sind. Dabei wird vermutet, dass die zementierte Zwischenschicht zwei eigenständige Rinnen separiert (Förster et al., 2010). In der Bohrung Ktzi202 befindet sich die obere Sandsteineinheit in Tiefen von ca. 627,5 m bis 635 m. Die Bohrung liegt nicht wie die Bohrungen Ktzi200 und Ktzi201 auf demselben Strukturniveau, sondern strukturhöher. Die Zuordnung dieser Sandsteine zu den in den Bohrungen Ktzi200 und Ktzi201 unterschiedenen Rinnen ist bisher nicht möglich.

4.3.1 Reservoirbedingungen

Gemäß der Druck- und Temperatur-Logs im Juni 2008 (vor Beginn der CO_2 -Injektion) beträgt der Formationsdruck ca. 6,2 MPa und die Temperatur ca. 34 °C in 640 m Tiefe. Der maximal erlaubte Injektionsdruck ist auf 8,5 MPa an der Injektionsstelle festgesetzt worden (Martens et al., 2011). Betrachtungen der Druckentwicklung können daher auf einen Druckbereich zwischen 6,2 MPa und 8,5 MPa am Injektionsort beschränkt werden. In den Tiefenproben wurde eine Gesamtmenge von ca. 235 g/l an gelösten Stoffen gemessen (Würdemann et al., 2010). Die Salinität in Ketzin ergibt sich nach Gl. 2.2 bei 6,2 MPa und 34 °C aus der Gesamtmenge an gelösten Stoffen zu rund 20 Gew.-%.

4.3.2 Fluideigenschaften

Der Reservoirdruck liegt mit 6,2 MPa unterhalb, aber nahe am kritischen Druck von CO_2 (~ 7,4 MPa). Bei einer Druckänderung aufgrund der CO_2 -Injektion von 6,2 MPa in den überkritischen Druckbereich kommt es zu keiner Phasenumwandlung des CO_2 wie bei einem Übergang über die Phasengrenze zwischen gasförmigem und flüssigem CO_2 , weil die Reservoirtemperatur mit 34 °C oberhalb der kritischen Temperatur von CO_2 (~ 31 °C) liegt (siehe Abbildung 2.3). Dennoch resultiert aus der Druckerhöhung von 6,2 MPa auf max. 8,5 MPa eine deutliche Dichteänderung von 171 kg/m³ auf bis zu 645 kg/m³, d.h. eine fast vierfache Erhöhung (Abbildung 4.6 a). Die Viskosität kann gleichermaßen von 0,018 mPas auf bis zu 0,049 mPas um fast den dreifachen Wert erhöht werden (Abbildung 4.6 b). Aufgrund der hohen Salinität sind die Dichte und die Viskosität des Formationswassers in der Stuttgartformation mit 1138 kg/m³ bzw. 1,488 mPas besonders hoch (Abbildung 4.6 a und b). Unter den Bedingungen am Pilotstandort Ketzin (34 °C) beträgt die maximale Löslichkeit von NaCl nach Gl. 2.3 0,266 kg/kg, weshalb eine Dichteänderung des Formationswassers nach Injektionsbeginn durch gelöstes CO_2 vernachlässigbar gering ist.



• Zustand von CO₂ am kritischen Punkt

Abbildung 4.6: Veränderung (a) der Dichte und (b) der dynamischen Viskosität von CO_2 und Grundwasser in Abhängigkeit des Druckes am Pilotstandort Ketzin (34°C). Ebenfalls dargestellt (in schwarz) sind Dichte bzw. Viskosität entlang der Siede- und Kondensationslinie sowie am kritischen Punkt von CO_2 .

Die Dichte des injizierten CO_2 beträgt unter Reservoirbedingungen ca. ein Siebtel der Dichte des salinen Grundwassers und ist stark von den lokalen Druckverhältnissen (und damit vom Injektionsregime) abhängig, weil die Druckbedingungen im stark kompressiblen Bereich liegen (Abbildung 4.6 a, vgl. auch Abbildung 2.4 c). Dadurch verringert sich die Dichtedifferenz, so dass die Dichte des CO_2 unter maximalem Injektionsdruck bereits weniger als die Hälfte der Dichte des Formationswassers beträgt. Aus der hohen Dichtedifferenz, besonders ohne oder unter geringen Injektionsdrücken, kann gefolgert werden, dass der Auftrieb von CO_2 einen entscheidenden Beitrag zur Dynamik der CO_2 -Speicherung in Ketzin liefert.

Die Viskosität des CO_2 ist unter Reservoirbedingungen ca. 80-fach geringer als die des Formationswassers. Sie erhöht sich bei maximalen Injektionsdruck, wobei eine hohe Viskositätsdifferenz zum Formationswasser (30-fach geringer) bestehen bleibt. Die hohe Viskositätsdifferenz ist keine Besonderheit von Ketzin, sondern charakteristisch für die meisten CO_2 -Speicher (logarithmische Darstellung der Viskosität in Abbildung 2.4b). Das bedeutet, dass in der CO_2 -Speicherdynamik in salinen Aquiferen präferenzielle Fließwege begünstigt sind, welche wiederum von der Heterogenität der Speicherformation abhängen.

4.3.3 Löslichkeit von CO₂ im Formationswasser

In Ketzin beträgt die Löslichkeit von CO_2 im Formationswasser aufgrund der hohen Salinität von ca. 0,2 Gew-% zwischen 0,020 kg/kg und 0,022 kg/kg (Abbildung 4.7 a). Unter maximalen Injektionsbedingungen von 8,5 MPa ist damit zu rechnen, dass bei einer Porenraumsättigung der wässrigen Phase von beispielsweise 50 % etwa 10 % des injizierten CO_2 gelöst vorliegen (Abbildung 4.7 b). Mit sinkendem Druck nach Injektionsende steigt der Anteil des gelösten CO_2 auf fast 30 % (bei 6,2 MPa) an, da die CO_2 -Dichte sinkt und daher die CO_2 -Phase expandiert. Das bedeutet, dass bei gleichbleibender CO_2 -Masse ein größeres Reservoirvolumen zur Speicherung der CO_2 -Phase in Anspruch genommen wird. Dadurch wird eine größere Kontaktfläche zum Formationswasser geschaffen, so dass ein größerer Anteil der CO_2 -Phase in Lösung geht.

Sinkt die Sättigung der wässrigen Phase durch den Verdrängungsprozess beispielsweise auf 20 %, sinkt der gelöste CO₂-Anteil unter 5 % (Abbildung 4.7 b). Bei dieser Wassersättigung $(S_w = 20 \%)$ ist die Änderung des gelösten Anteils bei einer Druckänderung geringer als bei der höheren Sättigung $(S_w = 50 \%)$. Das bedeutet, dass der Anteil am injizierten CO₂, welcher im Formationswasser gelöst ist, unter Reservoirbedingungen am Pilotstandort Ketzin sehr stark vom vorhandenen Druck und der Wassersättigung abhängt.

4.3.4 Permeabilität und Porosität

Die hydraulischen Charakterisierungen aus dem umfassenden Bohrloch-Logging und Kernanalyse Programm, welche detailliert in Norden et al. (2010) beschrieben sind, ergeben



Abbildung 4.7: Veränderungen im gelösten CO₂ über den Druck für Reservoirbedingungen am Pilotstandort Ketzin. (a) Massenfraktion gelöstes CO₂ im Grundwasser und (b) Anteil an gelöstem CO₂ von der gesamten injizierten CO₂-Menge bei 20 %, 50 % und 80 % Wassersättigung.

heterogene Verteilungen mit Porositäten im Bereich von 5 % bis > 35 % und Permeabilitäten zwischen $0,02 \cdot 10^{-15}$ m² und > 5000 \cdot 10^{-15} m² in den sandigen Bereichen der Stuttgart Formation. Zusätzlich wurde eine Klinkenberg Korrektur (Klinkenberg, 1941) für die Permeabilität in Abhängigkeit vom durchströmenden Fluid (Gas oder Salzwasser) von Norden et al. (2010) durchgeführt. Das Verhältnis zwischen der vertikalen zur horizontalen Permeabilität wird in Frykman et al. (2006) mit 1/3 angegeben. Die effektive Porosität liegt nach Förster et al. (2010) zwischen 20 % und 25 %.

Ergänzend zu den Kernanalysen wurden hydraulische Feldversuche zur Reservoircharakterisierung durchgeführt. Aus diesen ergeben sich Permeabilitäten zwischen $50 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ und $100 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$, die geringer als die gemessenen Kern-Permeabilitäten sind (Wiese et al., 2010). Gemäß einer Zusammenstellung von Literaturdaten in Clauser (1992) ergeben jedoch Pumptestauswertungen normalerweise höhere Permeabilitäten als Kernanalysen (Clauser, 1992). Der Grund für das ungewöhnliche Ergebnis der Stuttgart Formation in Ketzin konnte noch nicht abschließend geklärt werden.

4.3.5 Kapillardruck

Mit Zentrifugen-Experimenten wurden Kapillardruck-Sättigungskurven für den Drainageprozess bestimmt. Hierfür wurde Salzwasser als benetzendes und Decan als nicht-benetzendes Fluid verwendet. Ergänzend wurden mit Quecksilberinjektionen Porenradienver-

Parameter	Einheit	Wert	Quelle
Reservoirdruck	[MPa]	6,2	
max. Injektionsdruck	[MPa]	8,5	Martens et al. (2011)
Reservoirtemperatur	[°C]	34	
Salinität	[g/l]	235	Würdemann et al. (2010)
eff. Porosität	[%]	20 - 25	Förster et al. (2010)
Horizontale Permeabilität (k_h)	$[10^{-15} \text{ m}^2]$	$0,\!02->5000$	Norden et al. (2010)
eff. Permeabilität (Pumptest)	$[10^{-15} \text{ m}^2]$	50 - 100	Wiese et al. (2010)
Anisotropie k_v/k_h	[-]	1/3	Frykman et al. (2006)
Klinkenberg Parameter	$[\mathrm{Pa}^{-1}]$	$1{,}62338\cdot10^6$	aus Norden et al. (2010)
			abgeleitet

 Tabelle 4.1: Parameter des Injektionshorizontes am Pilotstandort Ketzin

teilungen gemessen und daraus Drainage-Kapillardruckkurven ermittelt. Diese wurden für das System aus Salzwasser und CO₂ umgerechnet, um die Kapillardruckkurven aus den Zentrifugen-Experimenten zu prüfen und die Porenwassersättigung abzuschätzen (Scherpenisse und Maas, 2009). Aus mehreren so bestimmten Kurven wurde eine mittlere Kapillardruck-Sättigungskurve für die numerische Modellierung empfohlen, welche auf eine Porosität $\phi_1 = 0, 31$ und eine Permeabilität $k_1 = 850 \cdot 10^{-15}$ m² bezogen ist. Die Parameter für die empfohlene Beziehung in der Formulierung von Brooks und Corey (1964) (Gl. 2.10) enthält Tabelle 4.2. Mit den Bezugsgrößen ϕ_1 und k_1 kann der Kapillardruck gem. Leverett (1941) nach Gl. 2.15 auf eine andere Porosität und Permeabilität (z.B. $\phi_2 = 0, 25$ und $k_2 = 60 \cdot 10^{-15}$ m²) skaliert werden. Die Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen sind in Abbildung 4.8 a aufgetragen.

Tabelle 4.2: Residuale Sättigungen für Wasser $(S_{w,r})$ und Brooks und Corey (1964) Modellparameter (λ_{BC} und P_d , Gl. 2.10) für die in Scherpenisse und Maas (2009) empfohlene Kapillardruck-Sättigungsfunktion von Ketzin für zwei verschiedene Porositäten/Permeabilitäten.

			Ве	ezugs-
$\mathbf{S}_{w,r}$	λ_{BC}	\mathbf{P}_d	Porosität	Permeabilität
[-]	[-]	[Pa]	[-]	$[m^2]$
0,125	1,011613	4183	$0,\!31$	$850 \cdot 10^{-15}$
$0,\!125$	1,011613	14140	0,25	$60 \cdot 10^{-15}$



Abbildung 4.8: Darstellung von (a) Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen für den Pilotstandort Ketzin nach Brooks und Corey (1964) (Gl. 2.10, Tabelle 4.2) für zwei verschiedene Porositäten/Permeabilitäten und (b) Messwerte und relative Permeabilität-Sättigungsbeziehungen (Gl. 4.1, mittlere Werte aus Tabelle 4.3) für CO₂ und Wasser für den Pilotstandort Ketzin aus Scherpenisse und Maas (2009).

4.3.6 Relative Permeabilität

Stationäre Messungen der relativen Permeabilität wurden an Ketzin-Kernen mit In-situ Röntgen-Sättigungsmessungen vorgenommen (Scherpenisse und Maas, 2009). Um die Porenwassersättigung und die relative Permeabilität bei geringen Sättigungen zu bestimmen, sind Zentrifugen-Drainage Experimente durchgeführt worden. Für die detaillierte Dateninterpretation wurden die Experimente simuliert und daraus relative Permeabilitäts-Sättigungsbeziehungen mittels der Formulierung

$$k_{r,w} = k_{r,w,ep} \left(\frac{S_w - S_{w,r}}{1 - S_{w,r}}\right)^{n_w} \\ k_{r,CO_2} = k_{r,CO_2,ep} \left(\frac{1 - S_w - S_{n,r}}{1 - S_{n,r} - S_{w,r}}\right)^{n_{CO_2}}$$
(4.1)

mit den Parametern aus Tabelle 4.3 abgeleitet (Scherpenisse und Maas, 2009). Dabei wurde die residuale Wassersättigung an das Ergebnis der Kapillardruckmessungen angepasst. Die Kurven und die Messwerte sind für die mittleren Werte aus Tabelle 4.3 in Abbildung 4.8 b dargestellt.

Tabelle 4.3: Empfohlene Parameter (Gl. 4.1) für die relative Permeabilität in Ketzin (Scherpenisse und Maas, 2009)

i	$\mathbf{k}_{r,i,ep}$	$\mathbf{S}_{i,r}$	\mathbf{n}_i
w	1,0	0,10-0,20	5,0 - 6,0
CO_2	$0,\!8-0,\!9$	$0,\!03-0,\!07$	1,0 - 1,5

4.4 Betrieb der Pilotanlage

Mit der Injektion von CO_2 wurde Ende Juni 2008 begonnen. Es ist geplant, eine Menge von ca. 60.000 t CO_2 zu verpressen. Davon wurden bereits ca. 36.000 t bis Ende Juni 2010 injiziert (Martens et al., 2011). Das für das Pilotprojekt verwendete CO_2 besitzt Lebensmittelqualität. Die injizierte CO_2 -Menge wird stündlich protokolliert. Die daraus abgeleiteten Injektionsraten der ersten 500 Tage sind in Abbildung 4.9 zusammen mit dem jeweils gemessenen Injektionsdruck dargestellt. Der gemessene Druck wurde auf eine Teufe von 640 m bezogen, da sich der Drucksensor in 550 m und damit oberhalb der Injektion befindet. Die Druckrelaxationen ergeben sich aus den Injektionsunterbrechungen, welche betriebsbedingt oder aufgrund von Messkampagnen durchgeführt wurden.



Abbildung 4.9: Injektionsregime der Pilotanlage Ketzin

4.5 Eingesetzte Überwachungsmethoden (Monitoring)

Messverfahren aus der Öl- und Gasindustrie sowie beim Umgang mit flüssigen Abfallstoffen werden am Pilotstandort Ketzin auf ihre Anwendbarkeit für die CO₂-Speicherung getestet (Schilling et al., 2008). Die gewonnenen Messergebnisse sollen zur Evaluierung der numerischen Modelle verwendet werden. Hierfür ist eine Bewertung der Messverfahren und Ergebnisse in Bezug auf ihre Messgenauigkeit und räumliche Auflösung erforderlich. Zu den Überwachungsmethoden (Abbildung 4.10) zählen geophysikalische und geochemische Messungen in den Bohrungen und von der Erdoberfläche, sowie die Untersuchung von Wasserproben (Giese et al., 2009). Zu den geophysikalischen Messungen zählen seismische Messungen, elektrische Widerstands-Tomographie (ERT), Druck- und Temperaturmessungen. Die Analyse der Gase in den Bohrungen erfolgt durch einen Gasmembransensor und Tiefenproben des Formationswassers, welche im Labor auf dessen geochemische Zusammensetzung und Biozönose untersucht werden. Mit allen Verfahren wurden vor Beginn der Injektion von der CO₂-Speicherung unbeeinflusste Referenzmessungen durchgeführt. Die numerischen Berechnungen in dieser Arbeit wurden isotherm sowie ohne Betrachtung chemischer Reaktionen mit Ausnahme von H₂O-CO₂-Löslichkeiten und Lösungs-Ausfällungsgleichgewichten von NaCl als repräsentatives Salz durchgeführt. Die Referenzmessungen der Temperatur und der chemischen Analyse wurden als Eingangsdaten verwendet. Die seismischen und geoelektrischen Messungen, sowie die Messung der Ankunftszeiten mit dem Gas-Membran-Sensor sind für die Bewertung der Modelle relevant und werden daher kurz erläutert.

4.5.1 Seismisches Monitoring

Eine 3D-Oberflächenseismik im Jahr 2005 wurde zur Untergrunderkundung und als Referenzmessung vor Beginn der CO_2 -Injektion durchgeführt (Juhlin et al., 2007). Beim Auftreten einer Gasphase im wassergesättigten Reservoir verändern sich die elastischen Eigenschaften der Gesteinsschichten. Es kommt zu einer Verringerung der seismischen Kompressionswellengeschwindigkeit, wodurch es zu längeren Laufzeiten (velocity pull down) darunter liegender Reflektoren und einer erhöhten Reflexionsamplitude (amplitude brightening) kommt (Schilling et al., 2008). Da in der Referenzmessung vor Injektionsbeginn die Restgasverteilung des ehemaligen Gasspeichers oberhalb der Stuttgart Formation gut sichtbar war, wird angenommen, dass auch die Ausbreitung des CO_2 in der Stuttgart Formation gut mit den seismischen Wiederholungsmessungen überwacht werden kann



Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Überwachungsprogramms in Ketzin (Quelle: GFZ). Die seismischen Methoden beinhalten sowohl Oberflächenmessungen, Bohrlochmessungen (Crosshole-Tomographie), als auch kombinierte Oberflächen-Bohrlochmessungen. Das Konzept der permanent installierten Überwachungssysteme in den Bohrungen beinhaltet Temperaturmessungen, ein vertikales Elektrodenarray und Druckmessungen im Steigrohr der Injektionsbohrung.

(Schilling et al., 2008).

Die horizontale Auflösung der Oberflächenseismik wird von der Größe der Fresnelzone¹ bestimmt, die für die Stuttgart Formation ungefähr 250 m beträgt (Kazemeini et al., 2010). Vertikale Variationen in der Gasverteilung sind auch bei großen Mengen nur schwer aufzulösen, da nur eine effektive Gassättigung über das Reservoir (bzw. zwischen zwei Reflektoren) mit Hilfe des velocity pull down Effekts² bestimmt wird (z.B. Chadwick et al., 2010). Geophysikalische Modellierungen zeigen, dass auch sehr gering mächtige Gasschichten detektierbar sind (Bergmann et al., 2010), wobei eine Mächtigkeit unter ca. 2-3 m (abhängig von der Datenqualität) in der Stuttgart Formation nicht mehr detektiert werden kann.

¹Die Fresnelzone definiert die laterale Ausdehnung der Zone, innerhalb derer sich gestreute und reflektierte seismische Wellen gegenseitig konstruktiv überlagern (relativ zu einem definierten "Strahlweg").

²Velocity pull down bedeutet, dass ein unter dem Reservoir liegender (ebener) Reflektor in Folge von Gasinjektion im Reservoir nach "unten" verschoben wird, weil die seismische Geschwindigkeit im Reservoir zurückgegangen ist.

Vertikale Strukturen der Gasverteilung können hingegen mit der Oberflächenseismik nicht oder nur begrenzt erfasst werden und damit auch die Mächtigkeit der Gasschicht. Um die Auflösung im Umfeld der Injektion zu verbessern, werden weitere seismische Methoden angewandt. Dazu gehören Messungen zwischen den Bohrungen (Crosshole-Tomographie), als auch kombinierte Oberflächen-Bohrlochmessungen (Moving Source Profiling - MSP und Vertical Seismic Profiling - VSP). Da sich die Messergebnisse der letztgenannten Methoden zur Zeit dieser Arbeit noch in Bearbeitung befanden, wird darauf nicht weiter eingegangen. Eine Wiederholungsmessung der 3D-Oberflächenseismik wurde im Herbst 2009 durchgeführt. Die berechnete Amplitudendifferenz zur Referenzmessung ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Differenzen bis zu 0,5 können durch Rauschen verursacht sein, ab einem Wert von 0,5 wird von einer vorhandenen CO₂-Phase ausgegangen (Ivanova et al., 2012).



Abbildung 4.11: Amplitudendifferenz der seismischen Messungen im Herbst 2009 zur Referenzmessung vor Injektionsbeginn. Werte aus Ivanova et al. (2012).

4.5.2 Geoelektrisches Monitoring

Bei der Elektrischen Widerstands-Tomographie (Electrical Resistivity Tomography - ERT) wird eine Vielzahl von Messungen zwischen Elektroden in den Bohrungen vorgenommen, aus denen eine räumliche Verteilung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Speicherformation berechnet wird (Schilling et al., 2008). Da der spezifische elektrische Widerstand durch die CO₂-Phase im salinen Formationswasser in Abhängigkeit von der CO_2 -Gassättigung erhöht wird, sind Rückschlüsse von den Messungen auf die CO_2 -Ausbreitung möglich. Der Nachweis von gelöstem CO_2 über Widerstandsmessungen ist ebenfalls denkbar, jedoch aufgrund der geringeren zu erwartenden Widerstandsänderung schlechter nachweisbar (Schilling et al., 2008). Die Sättigungs-Widerstands-Beziehung ist vom Reservoirgesteins und vom Formationsfluid abhängig. Sie wurde für die Stuttgartformation unter in-situ-Bedingungen an zwei Bohrkernproben im Labor bestimmt sowie über empirische Formeln mit Hilfe der Archie Gleichung abgeschätzt (Kiessling et al., 2010).



Abbildung 4.12: Quotient der geoelektrischen Messung 86 Tage nach Injektionsbeginn zur Referenzmessung (Werte von Schmidt-Hattenberger, unveröffentlichte Daten). Dargestellt ist der Schnitt zwischen Ktzi201 und Ktzi200.

Die Widerstandsmessungen in Ketzin erfolgten über jeweils 15 ringförmige, fest und permanent installierte Stahlelektroden in jeder Bohrung. Die Elektroden sind im Abstand von 10 m auf der Bohrlochverrohrung angeordnet. Über zwei beliebig wählbare Elektroden (Stromdipol) wird ein Gleichstrom in das Reservoir eingespeist und die resultierende Spannung zwischen unterschiedlichen Elektrodenpaaren (Spannungsdipol) gemessen. Daraus wird dann eine räumliche Verteilung des spezifischen Widerstandes zwischen den Bohrungen berechnet (Kiessling et al., 2010). Zusätzlich werden Messungen an der Geländeoberfläche und zwischen der Geländeoberkante und den Bohrungen durchgeführt, welche zeitlich mit den seismischen Messungen abgestimmt sind, um eine Vergleichbarkeit der Methoden zu erhalten (Kiessling et al., 2010). Für die kombinierten

Oberfläche-Bohrloch-Messungen werden geoelektrische Dipole mit einer Dipollänge von ca. 150 m in regelmäßigen Abständen zur Injektionsbohrung auf der Geländeoberfläche aufgesetzt. An jeweils einem Dipol werden elektrische Ströme in den Boden eingespeist, während an den anderen Dipolen sowie zwischen unterschiedlichen Elektrodenpaaren im Bohrloch die Spannung gemessen wird. Aus den Messwerten wird der spezifische elektrische Widerstände innerhalb des Halbraumes der Oberflächenanordnung berechnet (Kiessling et al., 2010). Es ist davon auszugehen, dass die Messfehler für Stromstärke und Spannung bei geschickter Auswahl der Elektrodenkonfiguration unter zwei Prozent liegen können. Die räumliche Auflösung ist abhängig von den vorliegenden Widerstandsdifferenzen vor und während der Injektion sowie den Elektrodenabständen (Schilling et al., 2008). Sie wird grob mit dem halben Elektrodenabstand (5 m in den Bohrlöchern) abgeschätzt. Abbildung 4.12 zeigt das Ergebnis einer Messung zwischen der Injektionsbohrung Ktzi201 und der Beobachtungsbohrung Ktzi200, 86 Tage nach Injektionsbeginn. Der gemessene spezifische elektrische Widerstand ist als Quotient bezogen auf die Referenzmessung angegeben. Es ist eine deutliche Erhöhung des spezifischen Widerstandes im Teufenbereich zwischen 630 m und 650 m zu erkennen, welche auf die vorhandene CO_2 -Phase schließen lässt. Weitere Messergebnisse sind in Schmidt-Hattenberger et al. (2011) dargestellt.

4.5.3 Geochemisches Monitoring

Zur kontinuierlichen Detektion, Analyse und Beprobung der Gaszusammensetzung in den Beobachtungsbohrungen und zur Charakterisierung des natürlichen Formationsfluids vor Injektionsbeginn wurden zwei Gas-Membran-Sensoren (GMS) im Bereich der Filterstrecken der Bohrungen eingesetzt. Die im Formationsfluid vorhandenen (gelösten) Gase diffundieren im Bohrloch durch eine Membran und werden mit einem Trägergasstrom (Argon) über eine Kapillare an die Oberfläche transportiert (Zimmer et al., 2011). Dort werden mit einem Massenspektrometer die Gase Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Kohlendioxid, Methan, Helium und Wasserstoff kontinuierlich in einminütigen Intervallen in einem Konzentrationsbereich von 0,0001 Vol.- % bis 100 Vol.- % bestimmt (Schilling et al., 2008).

Mit dieser Methode wurde vom Gas-Membran-Sensor die Ankunft des injizierten CO_2 nach 21 Tagen und ca. 500 t injizierter CO_2 -Menge an der ersten Beobachtungsbohrung Ktzi200 in 50 m Entfernung gemessen. Die Ankunft an der zweiten Beobachtungsbohrung Ktzi202 in 112 m Entfernung wurde 270 Tage nach Injektionsbeginn und ca. 11.000 t injiziertem CO_2 detektiert (Würdemann et al., 2010).

5 Simulation der CO₂-Speicherung in heterogene Aquifere

In der Hydrogeologie bewirkt die räumliche Variabilität der Reservoireigenschaften eine große Komplexität. Dem gegenüber steht eine begrenzte Anzahl an Messwerten, wodurch eine deterministische Beschreibung der Hydrogeologie kaum möglich ist (Rubin, 2003). So kann z.B. häufig keine Aussage über die genaue Permeabilitätsverteilung in einem Grundwasserleiter oder Reservoir erfolgen. Deterministische Modelle sind daher mit großen Unsicherheiten behaftet (Zhang, 2002). Aus diesem Grund wird die Heterogenität natürlicher Formationen im geologischen Modell mittels statistischer Verfahren erstellt. Mit diesen wird beispielsweise nicht ein Permeabilitätswert k(x) an einem Ort x angegeben, sondern eine Verteilungsfunktion für die Permeabilität. Unter Berücksichtigung der räumlichen Variabilität der Permeabilität können aus dieser zufällige Permeabilitätsfelder erzeugt werden, welche mögliche Realisationen der Heterogenität der Permeabilität abbilden. Die Weiterführung der geostatistischen Größen in der Prozessmodellierung mit einem stochastischen Ansatz ist daher nur konsequent, anstatt sich auf ein deterministisches geologisches Modell zu verlassen. Die räumlich verteilten Parameter, die das hydrogeologische System charakterisieren, wie Permeabilität, werden im stochastischen Modell als Zufallsfunktionen der Raumkoordinate (x,y,z) beschrieben. Die Bilanzgleichungen für die Masse und ggf. für die thermische Energie in der Strömungs- und Transportmodellierung müssen damit als stochastische Differentialgleichungen gelöst werden. Die Lösung ergibt Wahrscheinlichkeitsverteilungen der abhängigen Variablen wie Druck und Sättigung, die ebenfalls von der Raumkoordinate abhängen.

5.1 Monte Carlo Methode

Das einfachste Verfahren die Dynamik der Mehrphasenströmung im stochastischen Kontext zu modellieren, bietet die Monte Carlo Methode. Mit dieser werden wiederholt die heterogenen Parameter (z.B. Permeabilität) auf ein Modellgebiet mit Zufallsfunktionen verteilt, die den möglichen Rahmen der Felddaten widerspiegeln. Jede zufällig erzeugte Realisation wird verwendet, um die Prozesse wie Strömung und Transport zu untersuchen. Die Ergebnisse werden schließlich ausgewertet, um statistische Größen wie Mittelwert und Varianz oder Wahrscheinlichkeiten der abhängigen Variablen (z.B. CO₂-Sättigung und Ankunftszeiten) zu erhalten. Die Monte Carlo Methode ist aufgrund der vielen Realisationen sehr zeitaufwändig, hat aber den Vorteil, dass vorhandene numerische Programme wie TOUGH2, Mufte, Eclipse verwendet werden können. Analytische Lösungen zur Beschreibung der CO₂-Ausbreitung (z.B. Nordbotten et al., 2005) unterliegen einer Reihe von Vereinfachungen wie einer konstanten CO₂-Sättigung und sind nicht geeignet, die Dynamik der CO₂-Speicherung in heterogenen Reservoiren zu untersuchen.

5.2 Extremszenarien

Sind die maximalen Auswirkungen von Heterogenitäten wie die maximale Reichweite oder die früheste Ankunftszeit von Interesse, besteht unter bestimmten Bedingungen die Möglichkeit, die Untersuchung anhand von Extremszenarien durchzuführen. Dies bietet sich insbesondere bei Strukturheterogenitäten und Faziesverteilungen an, wenn die Betrachtungsskala im Vergleich zur geologischen Struktur klein ist, wie am Pilotstandort Ketzin. Im Bereich der Erkundungsbohrungen im Abstand bis zu 112 m besteht nur eine begrenzte Variabilität der Faziesverteilung innerhalb der Stuttgartformation, da die Lage der Sandsteine in den Bohrungen bekannt ist. Die Erstellung von Extremszenarien reduziert den Rechenaufwand im Vergleich zu einer Monte-Carlo-Simulation erheblich.

5.3 Erstellung heterogener Permeabilitätsfelder mit geostatistischen Methoden

Die Geostatistik behandelt die räumlichen Variabilität von ortsabhängigen Variablen wie der Permeabilität. Mit geostatistischen Methoden können verschiedene, räumlich verteilte Permeabilitätsfelder erzeugt werden, welche in die numerischen Modelle der Prozessmodellierung eingehen, indem aus den Permeabilitätsfeldern die Gitterbelegung mit diesem Parameter erfolgt (Schafmeister, 1999). Die erzeugten heterogenen Permeabilitätsfelder sind über ihre geostatistischen Kenngrößen definiert. Diese stammen zum einen aus der Verteilungsfunktion der Permeabilität und zum anderen aus dem Modell der räumlichen Variabilität, welches unter anderem mit dem Semivariogramm beschrieben wird.

5.3.1 Verteilungsfunktion der Permeabilität

Die Permeabilität wird in der stochastischen Simulation als Zufallsvariable betrachtet, welche mittels einer Verteilungsfunktion beschrieben wird. Die Verteilungsfunktion wird über ihre statistischen Momente charakterisiert. Dem Mittelwert μ und der Varianz σ^2 kommen dabei die größte Bedeutung zu. Die Momente werden anhand gemessener Permeabilitäten geschätzt, wobei angenommen wird, dass die Verteilungsfunktion nicht vom Ort abhängt (Stationarität). Die bekannteste Verteilungsfunktion ist die Normalverteilung. Da die Permeabilität in der Regel eine linksschiefe Verteilung aufweist (Schafmeister, 1999), wird eine Lognormal-Transformation durchgeführt. Dabei wird eine standard-normal verteilte Zufallsvariable X über eine normal verteilte Variable (entspricht der logarithmierten Permeabilität ln k) mit dem Erwartungswert $\mu_{\ln k}$ und der Varianz $\sigma_{\ln k}^2$ in eine lognormal verteilte Variable Z mit dem Erwartungswert μ_z und der Varianz σ_z^2 überführt:

$$Z = e^{(\mu_{\ln k} + \sigma_{\ln k} \cdot X)}.$$
(5.1)

Der Erwartungswert μ_z der Variable Z ergibt sich aus dem Erwartungswert $\mu_{\ln k}$ und der Varianz $\sigma_{\ln k}^2$ der Normalverteilung zu

$$\mu_z = e^{(\mu_{\ln k} + \sigma_{\ln k}^2/2)}.$$
(5.2)

Damit entspricht der Erwartungswert μ_z dem arithmetischen Mittel (siehe Anhang A) und der Wert $e^{\mu_{\ln k}}$ dem geometrischen Mittel (siehe Anhang A) der Permeabilitäten. Bei der Erstellung der Permeabilitätsfelder werden die Parameter μ_z bzw. $\mu_{\ln k}$ und $\sigma_{\ln k}$ entsprechend der angestrebten Verteilung gewählt.

5.3.2 Räumliche Variabilität

Die räumliche Variabilität der Permeabilität (oder anderer standortabhängiger Variablen) kann über die räumliche Kovarianz beschrieben werden. Zusammen mit der Verteilungsfunktion ergibt sich eine räumliche Verteilungsfunktion, welche in der stochastischen Simulation als räumliche Zufallsfunktion dargestellt wird. Wenn nur eine begrenzte Zahl an Messwerten vorhanden ist, werden oft zwei vereinfachende Annahmen der Geostatistik verwendet, um die räumlichen Variabilität zu beschreiben (Rubin, 2003). Die erste ist die der Stationarität, die besagt, dass die räumliche Verteilungsfunktion vom Standort unabhängig ist, d.h. an jedem Ort x gleich. Wird die Verteilungfunktion nur auf die zwei ersten Momente beschränkt, liegt eine schwache Stationarität (Stationarität 2. Ordnung) vor. Die zweite Annahme ist die der Ergodizität, welche vorliegt, wenn die statistischen Momente der räumlichen Verteilungsfunktion mit denen aus der räumlichen Mittelung einer einzelnen Realisation übereinstimmen. Diese zwei Annahmen liegen dem verwendeten Semivariogrammmodell (im Folgenden kurz als Variogramm bezeichnet) zugrunde. Das Variogrammmodell bietet eine Möglichkeit, die mittlere räumliche Korrelation bivariater Daten zu beschreiben und steht im Fall der Stationarität in einem eindeutigen Bezug zur Kovarianz, wobei die Kovarianz ein Maß für die Ähnlichkeit und das Variogramm für die Variabilität darstellt (Rubin, 2003). Das Variogramm wird mit der Funktion

$$\gamma(l) = \frac{1}{2} \cdot Var[Z(x) - Z(x+l)]$$
(5.3)

beschrieben. Das in dieser Arbeit verwendete Variogrammmodell für die Generierung der zufälligen Permeabilitätsfelder ist das Sphärische Modell, welches über die Korrelationslänge a und den Sill C definiert ist (Schafmeister, 1999):

$$\gamma(l) = \begin{cases} C \cdot \left\{ \frac{3}{2} \cdot \frac{|\vec{l}|}{a} - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{|\vec{l}|}{a}\right)^3 \right\} & \text{für } |\vec{l}| \le a \\ C & \text{für } |\vec{l}| > a \end{cases}$$
(5.4)

In diesem steigt das Variogramm vom Ursprung an, bis es im Abstand der Korrelationslänge a den Sill C erreicht, welcher der Varianz σ_z^2 entspricht (Abbildung 5.1). In größeren Abständen bleibt das Variogramm konstant, was bedeutet, dass über diese Distanzen keine Autokorrelation zwischen den Permeabilitäten besteht und die Permeabilitätswerte im Rahmen ihrer Verteilungsfunktion liegen. Im Variogrammmodell kann auch eine geometrischen Anisotropie berücksichtigt werden, wenn die Korrelationslänge von der Richtung abhängt.



Abbildung 5.1: Sphärisches Variogramm für verschiedene Korrelationslängen

Die Permeabilität ist eine makroskopische Größe und im REV (Repräsentatives Einheitsvolumen) definiert. Ihre räumliche Verteilung hingegen ist vom Betrachtungsmaßstab abhängig (Gelhar, 1986). Das bedeutet, dass die Variabilität der Permeabilität mit der Größe des Betrachtungsraums zunimmt und dass die Kenngrößen der räumlichen Variabilität entsprechend zu wählen sind. Mit zunehmendem Maßstab kommen immer weitere Arten der Heterogenität hinzu, welche auf unterschiedliche geologische Prozesse zurückzuführen sind (Rubin, 2003). Während im Labormaßstab die Variabilität auf eine Gesteinsart beschränkt wird, kommen auf Aquifermaßstab beispielsweise der Wechsel von ehemaligen Überflutungs- und Flussfazies hinzu (fluviatiler Aquifer) und auf Beckenskala verursacht die Sedimentation unterschiedlichster Materialien großskalige Variabilität. Dies ist in Abbildung 5.2 skizziert. Daher sind die Varianz und die Korrelationslängen dem untersuchten Maßstab anzupassen.



Abbildung 5.2: Schematisches ln(k)-Semivariogramm zur Verdeutlichung der maßstabsabhängigen Korrelationsskalen, verändert nach Gelhar (1986).

5.3.3 Äquivalente und effektive Permeabilität

Da eine Prozessmodellierung trotz stetig wachsender Computerleistung mit einer Diskretisierung auf dem REV für viele Fragestellungen nicht mehr handhabbar ist, sind Maßstabsübertragungen der Permeabilität vom makroskopischen Labormaßstab auf die Diskretisierung des jeweiligen numerischen Modells erforderlich. Die auf größere Volumina übertragene Permeabilität wird als äquivalente Permeabilität bezeichnet (Chilès und Delfiner, 1999) und stellt eine lokale Homogenisierung in dem diskreten numerischen Element dar. Die Gitterbelegung des numerischen Modells mit äquivalenten Permeabilitäten ist vom Volumen der diskreten Elemente und damit von der Maßstabsübertragung abhängig. Im eindimensionalen Fall (wie beim Darcy-Experiment, aber mit in Reihe angeordneten Proben unterschiedlicher Permeabilitäten) ergibt sich die äquivalente Permeabilität aus dem harmonischen Mittel der Permeabilitäten. Für mehr Dimensionen gibt es nur in wenigen Sonderfällen eine eindeutige Bestimmung der äquivalenten Permeabilität (Chilès und Delfiner, 1999).

Kann die Permeabilität im gesamten Modell oder über einen regionalen Bereich (z.B. eine

70

Fazies) mit nur einem Wert charakterisiert werden, ohne das Ergebnis (wie den berechneten Druck) zu verändern, welches sich aus der mathematischen Lösung der Strömungsgleichungen (Darcy 's Gesetz und Massenbilanz) ergibt, wird dieser Wert als effektive Permeabilität bezeichnet (Chilès und Delfiner, 1999). Die Homogenisierung erfolgt in diesem Fall global über mehrere bzw. alle diskrete Elemente. Um die effektive Permeabilität zu bestimmen, werden u.a. stochastische Methoden angewendet, in denen die Permeabilität mit einer Verteilungsfunktion und die räumliche Heterogenität mit einer Korrelationslänge beschrieben wird (Renard und de Marsily, 1997). Diesem Ansatz liegt zugrunde, dass die untersuchten Variablen (z.B. der Reservoirdruck) als räumliche Zufallsfunktionen betrachtet werden. Da es kaum möglich ist, die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung der Variablen zu berechnen, wird diese auf ihre ersten Momente (meist die ersten zwei, Mittelwert und Varianz) bzw. deren Näherung beschränkt.

Verschiedene Ansätze zur Bestimmung der äquivalenten und effektiven Permeabilität sind in Renard und de Marsily (1997) beschrieben. Als allgemeingültig sind die Wiener Grenzen anerkannt, die besagen, dass die effektive Permeabilität zwischen dem harmonischen und dem arithmetischen Mittelwert liegt. Innerhalb dieser Grenzen liegt auch der geometrische Mittelwert $\mu_g = \exp(E[\ln k])$, wobei $E[\ln k]$ der Erwartungswert der logarithmierten Permeabilität ist, d.h. der arithmetische Mittelwert der ln k-Werte. Der geometrische Mittelwert ist eine der wenigen genauen Lösungen für die Berechnung der effektiven Permeabilität eines Sonderfalles (Matheron's Hypothese). Dieser ist im zweidimensionalen Raum durch ein isotropes lognormales Medium gegeben, welches sich invariant gegenüber einer 90°-Drehung verhält, wenn das Strömungsfeld uniform ist (Renard und de Marsily, 1997).

Dieser Ansatz wird im dreidimensionalen Fall um einen Term ergänzt, welcher die Varianz $\sigma_{\ln k}^2$ der logarithmierten Permeabilität enthält (Renard und de Marsily, 1997):

$$k_{ef} = \mu_g \exp\left[\sigma_{\ln k}^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{D}\right)\right].$$
(5.5)

In dieser Gleichung bezeichnet D die räumliche Dimension. Während im zweidimensionalen Fall die effektive Permeabilität nach Gleichung 5.5 nur vom geometrischen Mittelwert abhängt, spielt im dreidimsionalen Raum auch die Varianz $\sigma_{\ln k}^2$ eine Rolle. Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass die effektive Permeabilität mit zunehmender Varianz steigt. Da mit zunehmendem Betrachtungsmaßstab auch die Variabilität der Permeabilität steigt (und somit auch deren Varianz), ist auf einer größeren Skala wie bei einer Pumptestauswertung eine effektive Permeabilität zu erwarten, deren Wert über dem mittleren Messwert der Kernanalyse im Labormaßstab liegt. Dies wird auch in einer Auswertung gesammelter Messwerte von Clauser (1992) bestätigt. In Gleichung 5.5 ist keine Abhängigkeit der effektiven Permeabilität von der räumlichen Permeabilitätsverteilung (d.h. von der Korrelationslänge) und keine Berücksichtigung einer Anisotropie vorhanden. Beides hat in realen Feldern jedoch einen Einfluss auf die effektive Permeabilität. Da der Aufwand bei anderen Ansätzen deutlich steigt, wird in praktischen Anwendungen oft das geometrische Mittel als effektive Permeabilität angesetzt (Chilès und Delfiner, 1999).

5.4 Simulationsprogramm

Für diese Arbeit wurde das Programm TOUGH2, Version 2.0 (Pruess et al., 1999) in seiner massiv-parallelen Version (MP) (Zhang et al., 2008) mit dem Fluideigenschaftenmodul ECO2N (Pruess, 2005) verwendet. In diesem werden die Bilanzgleichungen in ihrer integralen Form mittels der Finite-Volumen-Methode gelöst, welche auch den Einsatz unstrukturierter Rechengitter erlaubt. Zu den Bilanzgleichungen zählen die Massenbilanzgleichung und die Bilanzgleichung für thermische Energie, welche bei nicht isothermen Modellansätzen zur Anwendung kommt. Die advektiven Strömungsprozesse werden mit dem verallgemeinerten Darcy-Gesetz (Gl. 2.21) beschrieben. Zusätzlich kann Diffusion in allen Phasen berücksichtigt werden. In die Energiebilanz gehen konvektiver Wärmetransport und Wärmeleitung ein (Pruess et al., 1999). Die Diskretisierung der Zeit erfolgt mit einem voll impliziten Verfahren. Eine automatische Zeitschrittvergrößerung bei schneller Konvergenz kann genutzt werden.

Das Modul ECO2N wurde zur Simulation der geologischen Speicherung von CO_2 in salzwasserführenden Grundwasserleitern entwickelt (Pruess, 2005). Es beschreibt die Zustandsgleichungen für ein H₂O-NaCl-CO₂-System. Es können eine oder zwei Phasen (eine wässrige und eine CO₂-reiche) berücksichtigt werden. Dabei kann das CO₂ in flüssigem, gasförmigem oder überkritischem Zustand vorliegen. Ein Phasenübergang zwischen flüssigem und gasförmigem CO₂ kann mit diesem Modul nicht modelliert werden. Chemische Reaktionen sind mit Ausnahme von wechselseitigen Lösungsprozessen zwischen CO₂ und Wasser sowie Ausfällung und Lösung von NaCl im Wasser nicht vorgesehen. Die Lösungsprozesse und Ausfällungen von NaCl werden über Gleichgewichtszustände bestimmt, welche von der Temperatur, dem Druck und der Salinität abhängen. Für die CO₂-Dichte, Viskosität und spezifische Enthalpie werden tabellierte Daten aus den Korrelationen nach Altunin (1975) (in Pruess, 2005) verwendet.

5.4.1 Heterogene Permeabilitätsverteilungen

Um in den Modellen heterogene Permeabilitätsfelder zu berücksichtigen, bietet das Programm TOUGH2 die Möglichkeit, jedem diskreten Element einen Faktor Z zuzuweisen, mit welchem die absolute Permeabilität k für dieses Element modifiziert wird (Pruess et al., 1999):

$$k' = k \cdot Z. \tag{5.6}$$

Hierfür kann der Faktor Z vom Benutzer definiert werden, so dass beliebige räumliche Permeabilitätsfelder angesetzt werden können. Eine automatische Skalierung der Kapillardruck-Sättigungsbeziehung für die veränderten Permeabilitäten nach Leverett (1941) ist im Programm ebenfalls implementiert.

5.4.2 Faziesverteilungen

Fluviatile Sandsteinrinnen werden über die Faziesverteilung modelliert, denen verschiedene Gesteinseigenschaften zugewiesen werden. Diese werden in TOUGH2 über die Eingabedatei (INFILE) definiert. In der MP-Version (Zhang et al., 2008) besteht keine Begrenzung in der Anzahl der Materialien (für verschiedene Gesteine), die definiert werden können. Die Materialdefinition enthält die für diese Arbeit relevanten Angaben zur Permeabilität, Porosität, Gesteinskompressibilität und den Sättigungs-Beziehungen des Kapillardruckes und der relativen Permeabilität. Den diskreten Elementen wird jeweils ein Material zugeordnet.

6 Einflüsse auf die Dynamik der CO₂-Speicherung am Pilotstandort Ketzin im Vergleich zu anderen Reservoiren

Die Auswirkungen der Heterogenität auf die CO₂-Speicherung werden in den Kapiteln 7 und 8 am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin untersucht. In diesem Kapitel werden die Standortbedingungen in Ketzin und ihr Einfluss auf die Prozesse in einer Parameterstudie betrachtet. Dies ermöglicht, die Ergebnisse der Heterogenitätsuntersuchungen am Standort Ketzin zu bewerten und aus diesen ggf. Rückschlüsse auf andere Speicherstandorte zu ziehen. Weiterhin können Hinweise für die Simulation der CO₂-Speicherung am Standort Ketzin abgeleitet werden.

Die Einflussfaktoren auf die Prozesse der CO₂-Speicherung am Pilotstandort Ketzin werden anhand von Modellrechnungen verdeutlicht. Hierfür werden die Bedingungen in Ketzin repräsentativen Reservoirbedingungen, die üblicherweise weltweit genutzt werden, gegenübergestellt. Für die Parameter, die das repräsentative Reservoir charakterisieren, wurden Medianwerte einer Datenbankauswertung von Kopp (2009) (zum größten Teil auch in Kopp et al. (2009) veröffentlicht) verwendet. Den Medianwerten liegt die öffentliche Datenbank der U.S. National Petroleum Council zugrunde, welche Teil der sehr umfangreichen TORIS (Total Oil Recovery Information System) Datenbank ist (Kopp, 2009). Während in der TORIS Datenbank 2540 Erdöl-Lagerstätten der USA erfasst sind, beinhaltet der öffentlich zugängliche Teil mit über 1200 eingetragenen Reservoiren ungefähr die Hälfte der Lagerstätten (Kopp, 2009).

Die Ergebnisse lassen sich zum Teil auf andere Standorte übertragen, eine Quantifizierung ist jedoch nicht möglich, da jeweils nur zwei Werte für einen Parameter betrachtet wurden und damit der Einfluss von der betrachteten Spannbreite der Werte abhängig ist. Umfassendere Sensitivitätsanalysen sind beispielsweise in Kopp (2009) und Sifuentes et al. (2009) zu finden.

6.1 Modellkonzept

Die Modellparameter für den Pilotstandort Ketzin und das repräsentative Reservoir sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Aus der Zusammenstellung, die nachfolgend erläutert wird, ist zu erkennen, dass die Bedingungen am Pilotstandort Ketzin von den typischen Speichereigenschaften, die üblicherweise weltweit genutzt werden, abweichen. Zusätzlich zu den beiden Varianten mit Ketzin-Bedingungen und repräsentativen Bedingungen wurden sechs weitere Szenarien mit Ketzin-Parametern berechnet, in denen jeweils einem Parameter der repräsentative Wert (Medianwert) zugeordnet wurde. Die Varianten sind durch diesen Parameter gekennzeichnet (z.B. Variante(P), Kennzeichnung des Parameters "Reservoirdruck" gem. Tabelle 6.1). Weiterhin wurden ein Szenario unter Vernachlässigung des Kapillardruckes (Variante($P_c = 0$)) und ein Szenario mit der doppelten Injektionsrate (Variante(Q)) untersucht.

Parameter (Kennzeichnung)	Ketzin	Median, repräsentativ
Reservoirdruck (P)	[MPa]	6,2	15,5
Reservoirtemperatur (T)	$[^{\circ}C]$	34	55
Salinität (S)	[Gew-%]	$20,\!0$	4,8
Porosität (ϕ)	[-]	$0,\!25$	0,20
Horizontale Permeabilität (k)	$[m^2]$	$60\cdot 10^{-15}$	$123\cdot 10^{-15}$
Vertikale Permeabilität	$[m^2]$	$20\cdot 10^{-15}$	$41 \cdot 10^{-15}$
Relative Permeabilität-Sättigun	gs-Funktion (\mathbf{k}_r)	Gl. 4.1	Gl. 2.16
$\mathrm{S}_{w,r}$	[-]	$0,\!15$	$0,\!30$
$\mathbf{S}_{CO_2,r}$	[-]	$0,\!05$	$0,\!05$
λ_{BC}	[-]		2,0
$\mathbf{k}_{r,w,ep}$	[-]	$1,\!00$	
$k_{r,CO_2,ep}$	[-]	$0,\!85$	
\mathbf{n}_w	[-]	5,5	
n_{CO_2}	[-]	$1,\!00$	
Kapillardruck-Sättigungs-Funkt	ion (P_c)	Gl. 2.12	Gl. 2.12
m	[-]	$0,\!65$	0,70
$S_{w,r}$	[-]	$0,\!125$	$0,\!275$
$\frac{\rho_w g}{\alpha}$	[Pa]	25820	13333

Tabelle 6.1: Modellparameter für ein Ketzin-Modell und ein repräsentatives Reservoir mit den Medianwerten aus Kopp (2009).

Für das numerische Modell wurde ein radialsymmetrischer Ansatz um die Injektionsbohrung gewählt. Es besteht aus einer 6 m mächtigen Sandsteinschicht mit einer äquidistanten Diskretisierung von 0,3 m in vertikaler und 2,5 m in radialer Richtung. Zur Reduzierung der Anzahl der Elemente wurde die Elementlänge ab ca. 1400 m Entfernung logarithmisch zum Modellrand in 20 km Entfernung vergrößert (Abbildung 6.1). Das Modell wurde mit einer konstanten Injektionsrate von 15.000 t pro Jahr über einen Zeitraum von 4 Jahren und über weitere 100 Jahre ohne Injektion simuliert.



Abbildung 6.1: Modelldiskretisierung in der Parameterstudie zur Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Dynamik. Links ist der gesamte Modellbereich dargestellt, rechts ein Ausschnitt mit äquidistanter Diskretisierung.

6.1.1 Reservoirbedingungen und Fluideigenschaften

Das Speicherreservoir am Pilotstandort Ketzin liegt mit einer Injektionstiefe von 640 m im Vergleich zu anderen Standorten sowie der zukünftigen Zieltiefe von CO₂-Speichern sehr oberflächennah. Entsprechend niedrig sind daher der Reservoirdruck von 6,2 MPa und die Reservoirtemperatur von 34 °C. Die repräsentativen Werte liegen bei 15,5 MPa und 55 °C. Ungewöhnlich hoch ist am Pilotstandort Ketzin die Salinität mit 20 Gew.-%

Aus den Reservoirbedingungen ergeben sich die Fluideigenschaften (Dichte und Viskosität), welche in Abbildung 6.2 als Funktion des Druckes dargestellt sind. In dieser ist zu erkennen, dass der Pilotstandort Ketzin verglichen mit den repräsentativen Bedingungen durch besonders große Unterschiede zwischen den Fluideigenschaften von CO_2 und dem Formationswasser sowie einer besonders hohen Kompressibilität des CO_2 (vgl. auch Abbildung 2.4 c) gekennzeichnet ist.

6.1.2 Löslichkeit von CO₂ im Formationswasser

Im Speicherreservoir des Pilotstandortes Ketzin (6,2 MPa Reservoirdruck) beträgt die Löslichkeit von CO_2 im Formationswasser aufgrund der hohen Salinität (0,2 Gew-%) ca.



- ----- Grundwasser mit Salinität S = 0,200 kg(NaCl)/kg bei 34 °C (Ketzin)
- ---- Grundwasser mit Salinität S = 0,048 kg(NaCl)/kg bei 55 °C (repräsentativ, Medianwerte)
- Zustand von CO₂ entlang der Siede– und Kondensationslinie
- Zustand von CO₂ am kritischen Punkt

Abbildung 6.2: Veränderung (a) der Dichte und (b) der dynamischen Viskosität von CO_2 und Grundwasser über den Druck für $34 \,^{\circ}C$ (Pilotstandort Ketzin) und $55 \,^{\circ}C$ (repräsentatives Reservoir). Ebenfalls dargestellt sind Dichte bzw. Viskosität entlang der Siede- und Kondensationslinie sowie am kritischen Punkt von CO_2 .

0,020 kg/kg (Abbildung 6.3 a). Unter repräsentativen Bedingungen (15,5 MPa Reservoirdruck) mit einer geringeren Salinität (0,048 Gew-%) liegt die Löslichkeit bei 0,042 Gew-%. Jedoch ist der im Formationswasser gelöste Anteil von der gesamten injizierten CO₂-Masse sehr stark vom vorhandenen Druck und der Wassersättigung abhängig (Abbildung 6.3 b). Bei einer hohen Wassersättigung (z.B. $S_w = 80\%$) steigt der gelöste Anteil bei geringen Drücken deutlich an. Dieser Effekt ist unter den Bedingungen am Pilotstandort Ketzin stärker ausgeprägt als unter repräsentativen Bedingungen. Bei geringen Wassersättigungen (z.B. $S_w = 20\%$) unterscheiden sich die gelösten Anteile der CO₂-Phase unter den verschiedenen Reservoirbedingungen nur noch wenig (Abbildung 6.3 b).

6.1.3 Gesteinseigenschaften

Die Porosität der beiden Varianten mit Ketzin-Bedingungen und mit repräsentativen Bedingungen unterscheiden sich wenig. Die repräsentative Porosität liegt mit 20 % in der Größenordnung der effektiven Porosität der Sandsteinfazies der Stuttgartformation (Tabelle 4.1). Im Ketzin-Modell wurde die Porosität mit einem Wert von 25 % belegt.



Abbildung 6.3: Veränderungen im gelösten CO₂ über den Druck für Reservoirbedingungen am Pilotstandort Ketzin und in einem repräsentativen Reservoir. (a) Massenfraktion gelöstes CO₂ im Formationswasser und (b) Anteil an gelöstem CO₂ von der gesamten injizierten CO₂-Menge bei 20 % und 50 % Wassersättigung.

Die repräsentative Permeabilität beträgt gem. Kopp et al. (2009) $123 \cdot 10^{-15}$ m². Als Ketzin-Parameter wurde eine effektive Permeabilität von $60 \cdot 10^{-15}$ m² verwendet. Diese liegt im Rahmen der Permeabilitäten, die von Wiese et al. (2010) aus den hydraulische Tests ermittelt wurden (Tabelle 4.1). Mit dieser effektiven Permeabilität wurde ein Injektionsdruck berechnet, der unterhalb des maximal zulässigen Druckes von 8,5 MPa am Pilotstandort Ketzin liegt (Martens et al., 2011).

6.1.4 Wechselwirkungen zwischen den Fluiden und dem Gestein

Um numerische Probleme aufgrund der Unstetigkeit in der Formulierung nach Brooks und Corey (1964) (Gl. 2.10) durch den kapillaren Eindringdruck beim erstmaligen Auftreten geringer CO_2 -Sättigungen vorzubeugen, wurde für das numerische Modell die Formulierung nach van Genuchten (1980) (Gl. 2.12) verwendet. Die Parameter für diese Formulierung (Tabelle 6.1) wurden so gewählt, dass sie zu vergleichbaren Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen führen wie die für den Standort Ketzin (Tabelle 4.2) und das repräsentative Reservoir (Kopp, 2009) angegebenen Formulierungen. Die Kapillardruck-Sättigungsbeziehungen nach van Genuchten (1980) sind in Abbildung 6.4 a für den Pilotstandort Ketzin und das repräsentative Reservoir aufgetragen. Sie unterscheiden sich nur geringfügig in ihrer Höhe bei Wassersättigungen zwischen 70 % und 100 % (logarithmische Darstellung des Kapillardruckes in Abbildung 6.4 a). Generell liegt die Kapillardruck-Sättigungskurve des Standortes Ketzin etwas über dem Verlauf, der sich aus den repräsentativen Bedingungen ergibt. Der eigentliche Unterschied liegt in der residualen Wassersättigung von 27,5 % des repräsentativen Reservoirs und von 12,5 % des Pilotstandortes Ketzin. Diese Wassersättigungen werden jedoch im Laufe der Simulation nicht erreicht, da die relative Permeabilität des Wassers bei einer Wassersättigung unter 50 % sehr geringe Werte (≈ 0) aufweist (Abbildung 6.4 b). Aus diesem Grund wird die Bedeutung des Kapillardruckes anhand einer Berechnung ohne Berücksichtigung des Kapillardruckes Variante($P_c = 0$) untersucht. Dies bedeutet einen Kontaktwinkel der Fluide auf dem Gestein von $\theta = 90^{\circ}$ (siehe Kapitel 2.5).

Die Formulierung der relativen Permeabilität erfolgt für das repräsentative Reservoir nach Burdine (1953) (Gl. 2.16) und für den Pilotstandort Ketzin nach Gl.4.1 (Scherpenisse und Maas, 2009) mit den Parametern aus Tabelle 6.1. Die Kurven sind in Abbildung 6.4 b dargestellt. Die relative Permeabilität des Formationswassers ist für alle Wassersättigungen im repräsentativen Reservoir höher als am Pilotstandort Ketzin. Die relative Permeabilität des CO_2 ist hingegen für Wassersättigungen größer als 50% niedriger und Wassersättigungen kleiner als 50% höher als in der Ketzin-Variante. Das bedeutet, dass bei gleich bleibenden Viskositäten die Mobilität (Gl. 2.22) des Formationswassers im repräsentativen Reservoir höher ist und die Mobilität des CO_2 bei Wassersättigungen größer als 50% kleiner ist als unter Ketzin-Bedingungen.

6.2 Simulationen unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen

Mit den Simulationen soll der Einfluss auf die CO₂-Speicherung bewertet werden. Daher wurden die Berechnungen im Hinblick auf die Beurteilung der Speicherkapazität, -effizienz und -sicherheit ausgewertet, für die die folgenden Fragestellungen von Bedeutung sind.

- Wie weit und wie schnell breitet sich das CO₂ aus?
- Wieviel Reservoirvolumen wird vom CO₂ beansprucht?
- Welcher Anteil am CO₂ ist noch mobil?
- Welcher Überdruck stellt sich unterhalb der Deckschicht ein?

Die Ergebnisse der 10 Simulationen sind in Tabelle 6.2 zum Zeitpunkt des Injektionsstopps und 100 Jahre danach zusammengestellt. In dieser wurde die maximale Injektionsdruckerhöhung auf den Reservoirdruck bezogen. Die Druckrelaxation nach Injektionsende



Abbildung 6.4: Darstellung von (a) Kapillardruck-Sättigungs-Beziehungen im System CO_2/W Wasser nach van Genuchten (1980) (Gl. 2.12) am Pilotstandort Ketzin und in einem repräsentativen Reservoir mit Medianwerten aus Kopp (2009) und (b) relative Permeabilität-Sättigungs-Beziehungen für CO_2 und Wasser am Pilotstandort Ketzin (Gl. 4.1) und in einem repräsentativen Reservoir (Gl. 2.16) mit Medianwerten aus Kopp (2009). Alle Parameter aus Tabelle 6.1.

wurde über die Dauer bewertet, die nach Injektionsende benötigt wird, bis die berechnete Druckdifferenz zum Initialdruck an der Injektionsstelle auf 3 % zurückgegangen ist. Die Ausbreitung der CO₂-Phase wird über die maximale laterale Ausbreitung von der Injektionsbohrung und der mittleren Mächtigkeit h_m der CO₂-Phase beschrieben. Weiterhin werden die Anteile am injizierten CO₂ angegeben, die (1) als CO₂-Phase (CO_{2(g)}), (2) als freie (d.h. mobile) CO₂-Phase (CO_{2(g,f)}) und (3) als im Formationswasser gelöste Phase (CO_{2(aq)}) vorliegen. Damit ergibt sich der residuale Anteil der CO₂-Phase aus der Differenz von (1) und (2). Ihm liegt die Annahme einer residualen CO₂-Sättigung von 5 % zugrunde, welche als Eingangsparameter für alle Modellvarianten verwendet wurde (Tabelle 6.1). Das Reservoirvolumen, in dem Anteile der CO₂-Phase vorhanden sind (S_{CO2} > 0), wird im Folgenden als beanspruchtes Reservoirvolumen bezeichnet. Zusätzlich sind in Tabelle 6.2 die mittlere CO₂-Dichte und Viskosität und der mittlere Kapillardruck im beanspruchten Reservoirvolumen aufgeführt.

Neben der tabellarischen Zusammenfassung sind in Abbildung 6.5 die zeitlichen Verläufe des Reservoirdruckes an der Injektionsstelle, in Abbildung 6.6 die zeitlichen Verläufe des gelösten CO_2 -Anteils von der gesamten injizierten CO_2 -Masse und in den Abbildungen 6.7 und 6.8) die räumlichen CO_2 -Sättigungsverteilungen dargestellt. Die zeitlichen Verläufe

The second many second measures and second second	Jer and concerned to the		0	+ 000 04							
Variante (Kennz	eichnung):	Ketzin	Р	т	s	φ	k	$\mathbf{P}_{c}{=}0$	\mathbf{k}_r	್	Median
max. Druckerhöhung	[%]	29	x	34	24	29	20	29	30	41	ట
Druckrelaxation auf 3%	a	13	0	11	7	14	9	25	18	Inf	0
Am Ende der Injektionszeit nach 4 Jahren											
max. laterale Ausbreitung	[m]	661	326	814	564	739	796	921	414	671	366
$h_{CO_2,m}$ (mittlere Mächtigkeit der CO_2 -Phase)	[m]	2,5	4,7	2,4	2,9	2,5	2,2	1,0	3,7	3,2	2,7
$CO_{2(g)}$ (Anteil CO_2 -Phase bezogen auf inj. Menge)	[%]	78	87	73	62	78	70	91	87	85	93
$CO_{2(g,f)}$ (Anteil freie CO_2 -Phase)	[%]	76	86	71	61	76	89	91	87	83	92
$CO_{2(aq)}$ (Anteil gelöstes CO_2)	[%]	22	13	27	38	22	30	9	13	15	8
Reservoir volumen mit $S_{CO2} > 0$	$[10^{6} \text{ m}^{3}]$	$2,\!83$	$1,\!43$	$4,\!36$	2,52	$3,\!54$	$3,\!81$	$1,\!23$	1,81	$3,\!89$	$0,\!89$
mittlere CO ₂ -Dichte	$[\mathrm{kg}/\mathrm{m}^3]$	372	840	203	294	372	256	370	437	597	678
mittlere CO_2 -Viskosität	$[10^{-5} \text{ Pa s}]$	$2,\!78$	7,94	2,06	2,31	2,78	$2,\!15$	2,73	3,26	$4,\!57$	$5,\!43$
mittlere CO ₂ -Sättigung	Ξ	$0,\!17$	0,17	$0,\!20$	$0,\!20$	$0,\!17$	$0,\!17$	$0,\!46$	0,26	$0,\!17$	$0,\!46$
mittlerer Kapillardruck \mathbf{P}_c	[MPa]	$0,\!019$	0,019	$0,\!020$	0,020	0,019	$0,\!018$	0,000	0,023	0,019	0,003
100 Jahre nach Injektionsende											
max. laterale Ausbreitung	[m]	1116	494	1219	879	1244	1239	1319	799	1404	606
$h_{CO_2,m}$ (mittlere Mächtigkeit der CO_2 -Phase)	[m]	1,9	3,7	$1,\!9$	2,1	1,9	1,7	$0,\!6$	2,8	2,2	1,7
$CO_{2(g)}$ (Anteil CO_2 -Phase bezogen auf inj. Menge)	[%]	53	79	57	34	54	47	83	65	59	83
$CO_{2(g,f)}$ (Anteil freie CO_2 -Phase)	[%]	48	71	52	30	49	40	83	64	54	82
$CO_{2(aq)}$ (Anteil gelöstes CO_2)	[%]	47	21	43	66	46	53	17	35	41	17
Reservoirvolumen mit $S_{CO2} > 0$	$[10^{6} \text{ m}^{3}]$	5,96	2,22	$7,\!40$	$4,\!10$	$7,\!41$	6,62	$2,\!11$	4,79	10,73	$1,\!45$
mittlere CO ₂ -Dichte	$[{ m kg/m^3}]$	177	829	140	175	178	176	178	178	183	670
mittlere CO ₂ -Viskosität	$[10^{-5} \text{ Pa s}]$	$1,\!87$	7,73	$1,\!88$	$1,\!87$	$1,\!88$	$1,\!87$	$1,\!88$	1,88	$1,\!89$	$5,\!34$
mittlere CO ₂ -Sättigung	E	$0,\!12$	$0,\!10$	$0,\!13$	$0,\!11$	$0,\!12$	$0,\!10$	0,53	$0,\!18$	$0,\!14$	$0,\!26$
mittlerer Kapillardruck \mathbf{P}_{c}	[MPa]	0,016	0,015	$0,\!016$	0,015	0,015	0,014	0,000	0,019	0,017	0,002

der ersten 30 Jahre in den Abbildungen 6.5 und 6.6 sind in den nachfolgenden Kapiteln für jede Variante auch einzeln dargestellt.



Abbildung 6.5: Berechneter zeitlicher Verlauf des Reservoirdruckes an der Injektionsstelle unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen mit einem repräsentativen Parameter (Variante(Parameter)) gem. Tabelle 6.1 bei einer konstanten Injektionsrate über 4 Jahre. Die ersten 30 Jahre sind in den Kapiteln 6.3 bis 6.6 für jede Variante auch einzeln dargestellt.



Abbildung 6.6: Berechneter zeitlicher Verlauf des Anteils an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen mit einem repräsentativen Parameter (Variante(Parameter)) gem. Tabelle 6.1 bei einer konstanten Injektionsrate über 4 Jahre. Die ersten 30 Jahre sind in den Kapiteln 6.3 bis 6.6 für jede Variante auch einzeln dargestellt.

6.3 Einfluss der Reservoirbedingungen auf die CO₂-Speicherung in Ketzin

6.3.1 Reservoirdruck

Zur Beurteilung des Einflusses des initialen Reservoirdruckes werden die Varianten Ketzin, repräsentatives Reservoir und Ketzin mit erhöhtem Reservoirdruck (Variante(P)) verglichen. Letzteres entspricht der Ketzin-Variante, in welcher der initiale Reservoirdruck von 6,2 MPa mit dem repräsentativen Wert von 15,5 MPa belegt wurde.

Mit Beginn der Injektion erfolgt eine Druckerhöhung im Reservoir (Abbildung 6.5 und Abbildung 6.9). Bei gleicher Injektionsrate in den Varianten ergibt sich in der Ketzin-Variante eine Druckerhöhung von 29 % zum Initialdruck, im repräsentativen Reservoir eine Druckerhöhung von 3 %. Damit ist die Druckerhöhung in der Ketzin-Variante ca. 30fach größer als im repräsentativen Reservoir und mehr als dreimal so hoch wie die Druck-
erhöhung von 8 % in der Ketzin-Variante(P) (Tabelle 6.2). Nach Injektionsende sinkt der Druck schnell und es stellt sich wieder fast der initiale Reservoirdruck ein (Abbildung 6.5). Die Druckrelaxation auf eine max. Differenz von 3 % zum Initialdruck dauert bei der Ketzin-Variante 13 Jahre und bei den beiden Varianten mit höherem Reservoirdruck tritt sie quasi sofort nach Injektionsende ein. Ein Grund liegt in der größeren Druckerhöhung der Ketzin-Variante bezogen auf den Initialdruck, ein anderer Grund liegt in den unterschiedlichen CO_2 -Dichten und Kompressibilitäten der Varianten (Abbildung 6.2 a).

Während der Injektion ist die CO_2 -Dichte mit 372 kg/m³ unter Ketzin-Bedingungen 56 % geringer als in Variante(P) (840 kg/m³) und 45 % geringer als im repräsentativen Reservoir (678 kg/m³). Daher wird unter Ketzin-Bedingungen mehr Reservoirvolumen zur Speicherung der gleichen CO_2 -Masse in Anspruch genommen. Nach Injektionsende sinkt der Druck im Reservoir und damit auch die CO_2 -Dichte. Während die CO_2 -Dichte nach 100 Jahren in der Ketzin-Variante um 52 % auf 177 kg/m³ sinkt, verringert sie sich in den beiden Varianten mit einem repräsentativen (höheren) Reservoirdruck um nur 1%. Ursache hierfür ist die deutlich höhere Kompressibilität der CO_2 -Phase unter den Druck-und Temperaturbedingungen von Ketzin (6,2 bis 8,5 MPa, 34 °C) im Gegensatz zu den repräsentativen Reservoirbedingungen (15,5 bis 16 MPa, 55 °C) bzw. Variante(P) (15,5 bis 17 MPa, 34 °C). Die Kompressibilität kann aus der Steigung im Druck-Dichte-Diagramm abgelesen werden (Abbildung 6.2 a, vgl. auch Abbildung 2.4 c). Das bedeutet, dass unter Ketzin-Bedingungen bereits geringe Druckänderungen zu starken Dichteänderungen führen.

Bei der Druckrelaxation kommt es demnach zu einer Expansion der CO_2 -Phase, die unter Ketzin-Bedingungen viel größer ist als unter repräsentativen Druckbedingungen. Aus der Expansion resultiert eine Migration des CO_2 , die aufgrund des größeren Volumens unter Ketzin-Bedingungen (geringere Dichte bei gleicher injizierter CO_2 -Masse) weiter reicht und eine längere Zeit benötigt. Deshalb verläuft die Druckrelaxation unter Ketzin-Bedingungen flacher und dauert länger (Abbildung 6.5).

Weiterhin folgt aus einer geringeren Dichte, dass mehr Reservoirvolumen von der CO_2 -Phase in Anspruch genommen wird. So beträgt des beanspruchte Reservoirvolumen nach 4 Jahren unter Ketzin-Bedingungen ca. dreimal so viel wie bei einem repräsentativen Reservoirdruck (Tabelle 6.2). Aufgrund der Expansion nach Injektionsende steigt das beanspruchte Reservoirvolumen unter Ketzin-Bedingungen sogar um 110 %, während es in den beiden anderen Varianten um 55 % (Variante(P)) bzw. 63 % (repräsentative Bedingungen) zunimmt. Dies führt auch dazu, dass die laterale Ausbreitung unter Ketzin-Bedingungen ca. doppelt so groß ist wie bei einem repräsentativen Reservoirdruck (Abbildung 6.7).



Abbildung 6.7: Berechnete Verteilung der CO₂-Phase nach 4 und 104 Jahren unter Ketzinund repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen mit einem repräsentativen Parameter (Variante(Parameter)) gem. Tabelle 6.1, Teil 1



Abbildung 6.8: Berechnete Verteilung der CO₂-Phase nach 4 und 104 Jahren unter Ketzin-Bedingungen mit einem repräsentativen Parameter (Variante(Parameter)) gem. Tabelle 6.1, Teil 2



Abbildung 6.9: Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einem repräsentativen initialen Reservoirdruck (Variante(P)).

Hingegen beträgt die mittlere Mächtigkeit der CO_2 -Phase in der Ketzin-Variante fast die Hälfte von der mittleren Mächtigkeit in Variante(P). Die geringere mittlere Mächtigkeit der CO_2 -Phase unter Ketzin-Bedingungen wird einerseits durch die niedrigere Viskosität und damit einer größeren Viskositätsdifferenz zum salinen Grundwasser bedingt (Abbildung 6.2 b). Andererseits liegt auch eine größere Dichtedifferenz zum Formationswasser vor (Abbildung 6.2 a), aus der eine größere Auftriebskraft resultiert. Aus der Dichte- und Viskositätsdifferenz ergibt sich unter Ketzin-Bedingungen eine flachere Verdrängungsfront zum salinen Wasser und eine niedrigere mittlere CO_2 -Mächtigkeit als bei Variante(P) mit einem höheren Reservoirdruck (Abbildung 6.7). Die mittlere CO_2 -Mächtigkeit unter repräsentativen Bedingungen (Median-Variante) liegt in der selben Größenordnung wie unter Ketzin-Bedingungen. Jedoch liegen unter repräsentativen Bedingungen eine höhere mittlere CO_2 -Sättigung und ein geringerer mittlerer Kapillardruck vor (Tabelle 6.2).

Auch wenn die Löslichkeit von CO_2 in Wasser mit zunehmendem Druck steigt (Abbildung 6.3 a), liegt bei einem niedrigen Reservoirdruck ein höherer Anteil vom injiziertem CO_2 gelöst vor (Abbildung 6.3 b, siehe auch siehe Kapitel 2.7). Dies zeigt sich bei allen Varianten im steigenden Anteil an gelöstem CO_2 während der Druckrelaxation nach Injektionsende (Abbildung 6.6). Aufgrund der Dichteverringerung (Expansion) wird mehr Reservoirvolumen in Anspruch genommen, so dass insgesamt eine größere Kontaktfläche zum Formationswasser vorliegt und mehr CO_2 gelöst wird, obwohl die Massenfraktion an gelöstem CO_2 in einem Einheitsvolumen sinkt. Da dieser Prozess, wie bereits beschrieben, unter Ketzin-Bedingungen stärker ausgeprägt ist, kommt es nach Injektionsende und während der Druckrelaxation zu einer größeren Zunahme am gelösten CO_2 -Anteil als bei den Varianten mit einem repräsentativen (höheren) Reservoirdruck (Abbildung 6.9 und Abbildung 6.6).

An diesen Zusammenhängen wird deutlich, dass der Druck am Standort Ketzin einen enormen Einfluss auf die Prozesse besitzt. Für andere Standorte kann die Bedeutung des Injektionsdruckes bei einer geringeren Kompressibilität des CO_2 (unter entsprechenden Reservoirbedingungen, siehe Abbildung 2.4 c) deutlich geringer ausfallen. Für Standorte mit geringeren Reservoirdrücken verringert sich die effektive Speicherkapazität der CO_2 -Phase aufgrund der geringeren CO_2 -Dichte, aber der Anteil am injizierten CO_2 , der in Lösung geht, wird erhöht. Zudem ist die Migration bei geringen Reservoirdrücken und insbesondere am Standort Ketzin (zusätzlich hohe Salinität) sehr stark vom Auftrieb geprägt, so dass tiefere Bereiche des Reservoirs für die CO_2 -Speicherung schlechter genutzt werden können.

6.3.2 Reservoirtemperatur

Verglichen mit dem Reservoirdruck weist die Veränderung der Reservoirtemperatur entgegengesetzte Effekte auf, da bei höherer Reservoirtemperatur eine niedrigere CO_2 -Dichte und -Viskosität vorliegen (Abbildung 6.2). Obwohl auch die Dichte des Formationswassers sinkt, steigt im Druckbereich des Pilotstandortes Ketzin (6,2 bis 8,5 MPa) die Differenz zwischen der Dichte des CO_2 und des Formationswassers. Durch die Injektion von CO_2 resultiert eine größere maximale Druckerhöhung in Variante(T) als unter Ketzin-Bedingungen (Abbildungen 6.10 und 6.5). Die Kompressibilität des CO_2 ist bei der repräsentativen (höheren) Reservoirtemperatur geringer als unter Ketzin-Bedingungen (Abbildung 6.2a, vgl. auch Abbildung 2.4c). Daher verringert sich die Dichte des CO_2 in Variante(T) 100 Jahre nach Injektionsende während der Druckrelaxation um 31% gegenüber 52% in der Ketzin-Variante (Tabelle 6.2). Die Druckrelaxation erfolgt deshalb in Variante(T) schneller (Abbildung 6.5), da durch die geringere Expansion der CO_2 -Phase die daraus resultierende Migration geringer ist.

Aufgrund der geringeren CO_2 -Dichte wird mit Variante(T) bei einer repräsentativen Reservoirtemperatur von 55 °C auch eine größere laterale Ausbreitung und ein größeres von der CO_2 -Phase in Anspruch genommenes Reservoirvolumen berechnet als mit der Temperatur von 34 °C am Standort Ketzin (Tabelle 6.2 und Abbildung 6.7).

Weiterhin ergibt sich aus der repräsentativen Reservoirtemperatur ein größerer gelöster Anteil der CO₂-Phase als in der Ketzin-Variante. Der gelöste Anteil fällt allerdings nach



Abbildung 6.10: Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen initialen Reservoirtemperatur (Variante(T)).

Injektionsende unter den Wert der Ketzin-Variante (Abbildung 6.10).

Verglichen mit dem Einfluss des Reservoirdruckes ist zu erkennen, dass der Reservoirdruck die CO_2 -Migration in Ketzin mehr als die Reservoirtemperatur beeinflusst (Tabelle 6.2 und Abbildung 6.7).

6.3.3 Salinität

Die Salinität beeinflusst in erster Linie den Anteil an gelöstem CO_2 (Abbildung 2.11). Bei einer repräsentativen (geringeren) Salinität (Variante(S)) wird mehr CO_2 im Formationswasser gelöst als unter Ketzin-Bedingungen (Abbildung 6.11), so dass ein kleinerer CO_2 -Anteil in der CO_2 -Phase verbleibt (Tabelle 6.2). Dadurch muss ein um 5% geringerer Injektionsdruck aufgebracht werden, um dieselbe Menge an CO_2 zu verpressen.

Weiterhin hat das Formationswasser bei der repräsentativen (geringeren) Salinität eine geringere Dichte und Viskosität, so dass auch eine geringere Differenz zwischen der Dichte und Viskosität des CO₂ zum Formationswasser vorliegt (Abbildung 6.2). Mit Reduktion der Viskosität verringert sich auch das Mobilitätsverhältnis (Gl. 2.22) von CO₂ zum Formationswasser, so dass sich ein für den Verdrängungsprozess günstigeres Mobilitätsverhältnis ergibt. Dieser Effekt ist zusammen mit dem verstärkten Auftrieb an der höheren mittleren CO₂-Mächtigkeit h_m bei Variante(S) zu erkennen (Tabelle 6.2 und Abbildung 6.7).



Abbildung 6.11: Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen initialen Salinität (Variante(S)).

6.4 Einfluss der Gesteinseigenschaften auf die CO₂-Speicherung in Ketzin

6.4.1 Porosität

Die effektive Porosität hat einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Dynamik der CO_2 -Speicherung, wenn sie ohne ihren Einfluss auf die Kapillardruck-Funktion (Gl. 2.14) betrachtet wird. Sie beeinflusst aufgrund des veränderten Speichervolumens die maximale Ausbreitung und das beanspruchte Reservoirvolumen (Tabelle 6.2 und Abbildung 6.8). Der Grund liegt im größeren Porenvolumen, durch das sich (anders als bei den anderen Varianten) die Größe der Kontaktfläche zwischen CO_2 und Formationswasser nicht verändert und damit auch nicht der gelöste Anteil am injizierten CO_2 (Abbildung 6.12). Auch der Injektionsdruckverlauf besitzt keinen Unterschied zur Ketzin-Variante (Abbildung 6.12).

6.4.2 Absolute Permeabilität

Die absolute Permeabilität hat einen entscheidenden Einfluss auf die Druckerhöhung. Umso höher die Permeabilität in einem homogenem Reservoir ist, desto niedriger ist der Injektionsdruck bei gleicher Injektionsrate, d.h. die Injektivität steigt. Deshalb folgt in Variante(k) mit einer repräsentativen (höheren) Permeabilität eine geringere maximale Druckerhöhung während der Injektion als in der Ketzin-Variante (Abbildung 6.13).

Aufgrund des über den gesamten Injektionszeitraumes niedrigeren Druckniveaus in Va-



Abbildung 6.12: Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen Porosität (Variante(ϕ)).

riante(k) gegenüber der Ketzin-Variante (Abbildung 6.13) ist die CO₂-Dichte niedriger, so dass mehr Reservoirvolumen von der CO₂-Phase in Anspruch genommen wird und die maximale CO₂-Ausbreitung größer ist (Tabelle 6.2 und Abbildung 6.8). Weiterhin wird ein höherer Anteil an CO₂ im Formationswasser gelöst (Tabelle 6.2 und Abbildung 6.13), weil die Kontaktfläche zwischen der beiden Phasen CO₂ und salinem Grundwasser größer ist.

Nach Injektionsende sinkt der Druck wieder auf den initialen Reservoirdruck ab, so dass in beiden Varianten (Ketzin und Variante(k)) gleiche Druck- und Temperaturbedingungen herrschen und damit auch gleiche Dichten und Viskositäten der Fluide (Tabelle 6.2). Dennoch wird auch 100 Jahre nach Injektionsende in Variante(k) noch ein größeres Reservoirvolumen von der CO₂-Phase beansprucht als unter Ketzin-Bedingungen und ein



Abbildung 6.13: Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen Permeabilität (Variante(k)).

größerer Anteil am injizierten CO_2 liegt gelöst vor. Dieser Effekt ist durch eine niedrigere CO_2 -Sättigung in Variante(k) begründet.

Aus der höheren Permeabilität in Variante(k) resultiert eine höhere Strömungsgeschwindigkeit, wodurch die maximale laterale Ausbreitung größer ist. Auch der Auftrieb wird durch den geringeren Strömungswiderstand begünstigt, so dass die mittlere CO_2 -Mächtigkeit etwas unter der CO_2 -Mächtigkeit der Ketzin-Variante liegt (Tabelle 6.2).

6.5 Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Fluiden und dem Speichergestein auf die CO₂-Speicherung in Ketzin

6.5.1 Kapillardruck

Die Berechnung ohne Einfluss eines Kapillardruckes unterscheidet sich stark von den Ergebnissen der anderen Varianten. Ohne einen Kapillardruck findet eine schnellere Verdrängung des salinen Grundwassers statt, weshalb das CO_2 schneller an die obere Modellgrenze aufsteigt und sich dort als dünne Schicht weiter lateral ausbreitet (Abbildung 6.8). Entsprechend hoch sind die maximale laterale Ausbreitung und die mittlere CO_2 -Phasensättigung (um 50%) und entsprechend gering ist die mittlere CO_2 -Schichtdicke (Tabelle 6.2). In dieser Variante wird deutlich weniger Reservoirvolumen in Anspruch genommen als in der Ketzin-Variante, so dass auch nur ein geringer Anteil am injizierten CO_2 gelöst vorliegt (Abbildung 6.14). Nur der Injektionsdruckverlauf ändert sich kaum durch diesen Berechnungsansatz (Abbildung 6.14).

6.5.2 Relative Permeabilität

Aus den Modellergebnissen der Ketzin-Variante und Variante (k_r) wird ersichtlich, dass die relative Permeabilitäts-Sättigungs-Beziehung nur einen geringfügigen Einfluss auf den Injektionsdruckverlauf (Abbildung 6.15) hat, wodurch sich die Dichte und Viskositäten im Vergleich zum Ketzin-Variante nur wenig verändern (Tabelle 6.2). Aber durch die veränderten relativen Permeabilitäten verringert sich das Mobilitätsverhältnis CO₂ zu Formationswasser, so dass der Verdrängungsprozess des Formationswasser durch das CO₂ etwas begünstigt wird. Dies spiegelt sich in der geringeren maximalen CO₂-Ausbreitung, der höheren CO₂-Schichtstärke und höheren CO₂-Sättigung wider (Abbildung 6.8). Dies hat



Abbildung 6.14: Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber unter Vernachlässigung des Kapillardruckes (Variante($P_c=0$)).

wiederum zur Folge, dass in Variante (k_r) weniger Reservoirvolumen mit dem injizierten CO₂ in Kontakt kommt und damit weniger CO₂ gelöst vorliegt (Abbildung 6.15).



Abbildung 6.15: Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit einer repräsentativen relativen Permeabilitäts-Sättigungsbeziehung (Variante(k_{rel})).

6.6 Einfluss des Betriebes (Injektionsrate) auf die CO_2 -Speicherung in Ketzin

Bei einer doppelten Injektionsrate (Variante(Q)) steigt der Injektionsdruck deutlich an (Abbildung 6.16). Die Druckrelaxation nach Injektionsende findet deutlich langsamer statt und ist auch nach 100 Jahren noch nicht auf einen um 3 % erhöhten Reservoirdruck zurückgekehrt (Abbildung 6.5). Aufgrund des höheren Injektionsdruckes in Variante(Q) wird die CO_2 -Dichte so weit erhöht, dass die maximale Ausbreitung nach 4 Jahren der Ausbreitung in der Ketzin-Variante entspricht, obwohl doppelt so viel CO_2 injiziert wurde. Allerdings ist die mittlere CO_2 -Schichtmächtigkeit 28% größer (Tabelle 6.2 und Abbildung 6.8)). Nach Injektionsende und der daraus resultierenden Druckrelaxation ändern sich diese Verhältnisse und die maximale laterale CO_2 -Ausbreitung wird aufgrund der CO_2 -Expansion in Variante(Q) mehr als verdoppelt. Sie liegt noch nach 104 Jahren und 120.000 t injiziertem CO_2 unter 1.500 m, was die Entfernung der zur Zentralen Graben Störungszone in der Injektionsbohrung in Ketzin ist. In diesem Modellansatz werden jedoch keine präferenziellen Fließwege und Steigungen berücksichtigt, die die Ankunftszeit stark beeinflussen können.



Abbildung 6.16: Berechneter Reservoirdruck an der Injektionsstelle (links) und Anteil an gelöstem CO_2 von der gesamten injizierten CO_2 -Masse (rechts) über 30 Jahre unter Ketzin- und repräsentativen Bedingungen (Median) sowie unter Ketzin-Bedingungen, aber mit doppelter Injektionsrate (Variante(Q)).

6.7 Wichtige Einflussfaktoren und Hinweise für die Modellierung

In der Parameterstudie wurden einige Einflussfaktoren auf die Dynamik der CO_2 -Speicherung für den Standort Ketzin untersucht. Dafür wurden die Standortbedingungen in Ketzin mit einem repräsentativen Reservoir (Medianwerte in Kopp, 2009) verglichen. Umso stärker die Ergebnisse des Ketzin-Modells durch Ansatz eines repräsentativen Parameters verändert werden, desto größer ist die Bedeutung dieses Parameters für die Charakterisierung des Standortes Ketzin. In Tabelle 6.3 sind die untersuchten Parameter in der Reihenfolge ihrer Bedeutung für den Standort Ketzin aufgeführt und der Rangfolge für allgemeine Speicherreservoire gemäß der Sensitivitätsanalyse in Kopp (2009) gegenübergestellt.

Tabelle 6.3: Qualitative Rangfolge der Einflüsse auf die CO₂-Speicherung allgemein (gem. Kopp, 2009) und am Standort Ketzin im Vergleich zu einem repräsentativen Reservoir. Die Variante bezieht sich auf die untersuchte Ketzin-Variante mit einem repräsentativen Parameter gem. Tabelle 6.1.

Standort Ketz im Vergleich zu e repräsentativen Re	in inem servoir
Parameter	Variante
Reservoirdruck Kapillardruck relative Permeabilität CO ₂ -Injektionsrate Salinität Permeabilität Reservoirtemperatur	P $P_{c} = 0$ k_{r} Q S k T
	Standort Ketz im Vergleich zu e repräsentativen Re Parameter Reservoirdruck Kapillardruck relative Permeabilität CO2-Injektionsrate Salinität Permeabilität Reservoirtemperatur Porosität

Die Ergebnisse zeigen, dass dem Reservoirdruck eine besondere Bedeutung zukommt, da dieser nicht nur das Reservoir charakterisiert, sondern auch durch das Injektionsregime verändert wird. Umso stärker der Einfluss des Reservoirdruckes ist, desto stärker wirkt sich auch das Injektionsregime auf die Dynamik der Speicherung aus. Am Standort Ketzin hat der Reservoirdruck und der Injektionsdruck eine entscheidende Bedeutung für die Dynamik der CO_2 -Speicherung, da das CO_2 im Bereich zwischen initialem Formationsdruck und maximal erlaubten Injektionsdruck seine höchste Kompressibilität besitzt (Abbildung 6.2 a, vgl. auch Abbildung 2.4 c). Das beanspruchte Reservoirvolumen während der Speicherung ist damit in erster Linie vom Injektionsdruck abhängig und mit diesem die Reichweite der CO_2 -Ausbreitung, sowie der Anteil des injizierten CO_2 , welcher im Formationswasser gelöst ist. Das heißt, dass die Bedeutung der Heterogenität für die Dynamik der CO_2 -Speicherung am Standort Ketzin unter einheitlichen Druckbedingungen untersucht werden muss, damit ihr Einfluss nicht vom Einfluss des Druckes überlagert wird. Dies wurde in den Simulationen beachtet, die in den Kapiteln 7 und 8 beschrieben sind.

Die Permeabilität hat einen entscheidenden Einfluss auf den resultierenden Druck. Daher ist es für die Simulation der CO_2 -Speicherung in heterogene Reservoire von großer Be-

deutung, dass dem Modell die effektive Permeabilität des Reservoirs zu Grunde liegt. Die vertikale Permeabilität beeinflusst zudem den Auftrieb. Dies sollte bei der Verwendung von homogenen Modellen beachtet werden, weil die effektive Permeabilität, die aus horizontaler und vertikaler Permeabilität ermittelt wird, vom betrachteten Maßstab abhängt (siehe Kapitel 5.3.3).

Die relative Permeabilität hat ebenfalls einen bedeutenden Einfluss auf die Dynamik der CO_2 -Speicherung. Zum einen beeinflusst sie den resultierenden Reservoirdruck während der CO_2 -Speicherung, auch wenn dieser Effekt in diesem Beispiel nur gering ausfiel, was bei anderen Werten anders aussehen kann. Zum anderen hat sie einen Einfluss auf die Mobilität der Fluide, so dass sie die Front der CO_2 -Ausbreitung und die Sättigung beeinflusst. Da ihre charakteristischen Kurven schwer zu bestimmen sind (Müller, 2011), birgt sich in der relativen Permeabilität eine große Modellunsicherheit, welche nur durch eine Kalibrierung an vorhandene Messgrößen (Sättigungsverteilungen oder Ankunftszeiten) reduziert werden kann.

Der Einfluss der Kapillardruckkurve auf die CO_2 -Ausbreitung konnte mit diesem Beispiel nicht geprüft werden, da die betrachteten Kapillardruckkurven bei Wassersättigungen oberhalb der residualen Wassersättigung sehr nah beieinander liegen. Weiterhin wird die residuale Wassersättigung, welche in dieser Kurve definiert wird, nicht erreicht, da die Mobilität des Wassers durch die relative Permeabilität bereits bei Wassersättigungen oberhalb der residualen herabgesetzt wurde, wodurch die Bedeutung der relativen Permeabilität noch deutlicher wird. Es wurde gezeigt, dass die Vernachlässigung des Kapillardruckes zu einem unrealistischen Ergebnis führt und daher nicht vernachlässigt werden darf, wie es in vielen Modellanwendungen der Fall ist.

6.8 Übertragbarkeit der Ergebnisse

Insbesondere die Reservoirbedingungen (Druck, Temperatur und Salinität) unterscheiden sich deutlich von den Bedingungen in einem repräsentativen Reservoir. Ergebnisse von Simulationen am Standort Ketzin sind aufgrund der nichtlinearen Prozesse und der Kopplung zwischen den Prozesse nicht quantitativ auf andere Standorte übertragbar. Dennoch weist der Standort Ketzin günstige Eigenschaften für ein Pilotvorhaben auf, in welchem versuchsweise geringe Mengen an CO₂ verpresst werden. Aufgrund der großen Auswirkungen von kleinen Druckänderungen auf die Fluideigenschaften am Standort Ketzin treten bereits mit geringen Injektionsmengen Prozesse auf, die in industriellen Speicherprojekten in repräsentativen Reservoiren mit deutlich höheren Injektionsraten zu erwarten sind. Daher sind die Ergebnisse, welche mit Simulationen am Beispiel vom Standort Ketzin erzielt werden, qualitativ auf potentielle Speichervorhaben übertragbar.

7 Einfluss heterogener Permeabilitätsverteilungen auf die CO₂-Speicherung

Für die CO₂-Speicherung geeignete Reservoire zeichnen sich durch große Mächtigkeiten der abgelagerten Sedimente, gut permeable und mit salinem Grundwasser gesättigte, strukturell einfache Gesteinsformationen aus (IPCC, 2005). Dennoch bieten auch komplexere, fluviatile Systeme potentielle Speicherkapazitäten (Ambrose et al., 2008). In fluviatilen Systemen weist die Rinnenfazies, die das Speichergestein darstellt, deutlich geringere Schichtstärken auf. Die Ausbreitung erfolgt daher verstärkt unterhalb der Deckschicht und in lateraler Ebene. Für diese Systeme wird der Einfluss heterogener Permeabilitätsverteilungen innerhalb des Speichergesteins am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin untersucht. Hierfür wird die Monte Carlo-Methode angewendet, für die gleichwahrscheinliche Realisationen der räumlich korrelierten Permeabilitätsverteilung mit geostatistischen Methoden erstellt werden. Die untersuchten räumlichen Permeabilitätsverteilungen sind daher über die geostatistischen Parameter (Variabilität der Permeabilität, Korrelationslänge und geometrische Anisotropie) definiert. Die Untersuchung betrachtet die vertikale und die horizontale Ebene getrennt, um zwischen den Effekten in beiden Ebenen zu differenzieren. Die berechneten Ergebnisse werden mit homogenen Referenzmodellen und mit den Messwerten am Standort Ketzin verglichen. Somit kann die Bandbreite der berechneten Ergebnisse bewertet und Rückschlüsse auf die tatsächlich vorhandene Permeabilitätsverteilung am Pilotstandort gezogen werden.

7.1 Referenzmodelle mit einem homogenen Permeabilitätsfeld

Einen vereinfachten und deterministischen Ansatz zur Simulation der CO_2 -Speicherung bietet das homogene Modell, in welchem die Parameter im Modellgebiet konstant gehalten werden. Am Standort Ketzin erfolgt die CO_2 -Injektion über eine vertikale Bohrung (Ktzi201), so dass von einer radialen Ausbreitung im bohrlochnahen Bereich auszugehen ist. In einem homogenen Medium verläuft die Ausbreitung zudem symmetrisch um die Injektionsbohrung. Diese Symmetrieeigenschaft wird mit einem radialsymmetrischen Berechnungsansatz genutzt. Es werden ein radialsymmetrisches vertikales Modell, in welchem nur die vertikale Ebene (r, z) diskretisiert und im Folgenden als vertikales Modell bezeichnet wird, und ein horizontalebenes Modell, in welchem die horizontale Ebene (x, y) diskretisiert und im Folgenden als horizontales Modell bezeichnet wird, betrachtet.

7.1.1 Radialsymmetrisches vertikales Modell

In der Injektionsbohrung Ktzi201 und der Beobachtungsbohrung Ktzi200 in 50 m Entfernung wurde im oberen Bereich der Stuttgart Formation die mächtigste Sandsteineinheit erbohrt, die durch eine Anhydrit-Zementation in zwei permeable Sandsteinlagen unterteilt ist (Norden et al., 2010). In diesen Sandsteinlagen ist mit einer CO₂-Ausbreitung zu rechnen (Förster et al., 2010). Das homogene Modell repräsentiert den Bereich einer dieser beiden Sandsteinlagen mit einer Mächtigkeit von 8 m. Die Diskretisierung des radialsymmetrischen, vertikalen Modells ist in Abbildung 7.1 skizziert. Sie beträgt in radialer Richtung 2,5 m bis zu einem Abstand von 250 m von der Injektionszelle. Bis zu dieser Entfernung wurde die maximale laterale CO₂-Ausbreitung für den berechneten Zeitraum abgeschätzt. An den äquidistanten Bereich schließen noch weitere 25 Elemente an, deren Größen exponentiell bis zum Modellrand in 20 km Entfernung zunehmen. Der Modellrand wurde soweit von der Injektion entfernt definiert, damit die Ergebnisse auch nach längerer Simulationszeit nicht durch Randeffekte beeinflusst werden. Die vertikale Diskretisierung der 8 m mächtigen Sandsteinschicht beträgt äquidistant 0,20 m.

Das Modell bezieht sich nicht direkt auf die obere oder untere Sandsteinschicht in den Bohrungen Ktzi201 und Ktzi200. Daher wurde der mittlere gemessene Druck und die mittlere gemessene Temperatur für diesen Bereich herangezogen. Weiterhin wurde die Hälfte der in Ketzin tatsächlich eingebrachten Injektionsrate als Eingangsdaten im Modell angesetzt (vgl. Abbildung 4.9). Die Modellparameter entsprechen den Werten in Tabelle 6.1 für das Ketzin-Modell. Nur die effektive Permeabilität wurde angepasst, so dass eine gute Übereinstimmung zwischen dem modellierten und dem gemessenen Injektionsdruck erzielt wird (Abbildung 7.2). Die effektive Permeabilität in radialer Richtung ergibt sich zu $42 \cdot 10^{-15}$ m². Das Verhältnis zwischen der vertikalen und horizontalen Permeabilität von 1/3 wurde im Modell beibehalten.

Die gute Übereinstimmung zwischen dem modellierten und dem gemessenen Injektionsdruck bestätigt den radialsymmetrischen Ansatz. Mit einem zweidimensionalen vertikalen Ansatz wird ein unrealistischer Injektionsdruckverlauf berechnet, der von der angesetzten Breite des Modells abhängt (nicht dargestellt). Mit der Einheitsbreite wird eine horizontal verlaufende Injektion suggeriert (pro m), so dass ein Vergleich mit dem Standort Ketzin nicht mehr möglich ist.

Mit diesem Modell wird zum Zeitpunkt der gemessenen Ankunftszeit nach 21 Tagen in



Abbildung 7.1: Diskretisierung des horizontalen Modells (oben) und vertikalen Modells (unten). Links ist jeweils der gesamte Modellbereich dargestellt, rechts der Bereich mit äquidistanter Diskretisierung.



Abbildung 7.2: Berechnete Injektionsdrücke bis 478 Tage nach Injektionsbeginn des homogenen vertikalen und horizontalen Modells und gemessener Druck auf eine Teufe von 640 m bezogen.

Ktzi200 (in 50 m Entfernung zur Injektion) mit sehr guter Übereinstimmung eine laterale Reichweite der CO₂-Ausbreitung von 49 m simuliert (Abbildung 7.3). Die laterale Reichweite zum Zeitpunkt der gemessenen Ankunftszeit nach 270 Tagen in Ktzi202 (in 112 m Entfernung zur Injektion) wird mit diesem Modell mit 209 m berechnet und weicht deutlich vom beobachteten Wert ab. Die berechnete Ankunftszeit in 112 m Entfernung beträgt 105 Tage. Die Reichweite nach 478 Tagen (zum Zeitpunkt der seismischen Messungen) liegt mit 299 m deutlich über der mittleren Reichweite aus der Interpretation der seismischen Daten und wird von dieser Interpretation nur punktuell wiedergegeben (Abbildung 4.11). Die Ergebnisse weisen auf Heterogenitäten hin, die mit dem homogenen Modell nicht erfasst werden. Es bildet jedoch die Basis für die heterogenen Modelle, deren Erstellung in Kapitel 7.2 beschrieben ist und stellt das Referenzmodell dar, mit dem die Ergebnisse der heterogenen Modelle verglichen werden.

7.1.2 Horizontalebenes Modell

Mit einem radialsymmetrischen vertikalen Modell kann die CO₂-Ausbreitung in einem heterogenen Permeabilitätsfeld in horizontaler Ebene nicht dargestellt werden. Daher wird zusätzlich ein zweidimensionales horizontales Referenzmodell erstellt. In diesem wurde eine Elementhöhe von 2,8 m verwendet. Sie entspricht der mit dem vertikalen Modell berechneten mittleren Mächtigkeit der CO₂-Phase nach 478 Tagen und liegt auch im Rahmen der mittleren Mächtigkeit von 2,87 m nach 270 Tagen. Die Symmetrieeigenschaften der radialen Ausbreitung in einem homogenen, isotropen Medium ermöglichen nur einen Quadranten zu modellieren, wobei für den homogenen, isotropen Fall sogar ein eindimensionales Modell mit einem radialsymmetrischen Ansatz ausreichen würde. Um eine direkte Vergleichbarkeit mit den heterogenen 2D horizontalen Modellen zu erhalten, wird ein homogenes zweidimensionales Referenzmodell anstelle eines eindimensionalen Ansatzes verwendet.

Die Diskretisierung des 2D horizontalen Modells ist in Abbildung 7.1 skizziert. Sie beträgt in beiden Richtungen (x, y) jeweils 2,5 m bis zu einem Abstand von 400 m von der Injektionszelle. Im Bereich des äquidistanten Gitters mit 160 x 160 Elementen wurde die horizontale CO_2 -Ausbreitung für den angesetzten Zeitraum abgeschätzt. An diesen Bereich schließen weitere 25 Elemente in jeder Richtung an, deren Größe exponentiell bis zum Modellrand in 20 km Entfernung zunehmen. Mit dem großen Abstand zwischen Injektion und Modellrand wird ein Randeinfluss vermieden.

Das Modell stellt einen Quadranten einer Sandsteinlage dar. Daher wird die Injektion in

einem Eckelement simuliert. Die modellierte Injektionsrate beträgt ein Viertel der modellierten Rate im radialsymmetrischen vertikalen Modell (eine Sandsteinlage) und damit ein Achtel der in Ketzin tatsächlich eingebrachten Injektionsrate.

Die Modellparameter entsprechen den Werten des vertikalen Modells (Tabelle 6.1) mit Ausnahme der effektiven Permeabilität. Diese wurde so gewählt, dass eine gute Übereinstimmung zwischen dem modellierten und dem gemessenen Injektionsdruck erzielt wird (Abbildung 7.2) und ergibt sich zu 120 $\cdot 10^{-15}$ m². Sie steht damit zur effektiven Permeabilität des vertikalen Modells im umgekehrten Verhältnis wie die Modellhöhen: $\frac{42 \cdot 10^{-15} m^2}{120 \cdot 10^{-15} m^2} = \frac{2.8 m}{8 m}$.

Die Diskretisierung der horizontalen Ebene mit quadratischen Elementen beeinflusst die Form der Ausbreitung, welche nicht mehr streng radialsymmetrisch verläuft (Abbildung 7.3). Daher werden am Modellrand (x-, y-Achse) etwas andere Reichweiten für die CO₂-Ausbreitung berechnet als auf der Modelldiagonalen (x=y, siehe Abbildung 7.3). Die berechnete laterale Reichweite der CO₂-Phase zur ersten Ankunftszeit liegt wie im vertikalen Modell im Mittel bei 49 m. Das zeigt, dass auch mit diesem Modellansatz die erste Ankunftszeit gut simuliert wird. Auch die berechneten Reichweiten der CO₂-Phase nach 270 und 478 Tagen liegen in der Größenordnung der Ergebnisse des vertikalen Modells (Tabelle 7.1). Die berechnete Ankunftszeit im Abstand von 112 m beträgt 95 Tage am Modellrand und 118 Tage auf der Modelldiagonalen.



Abbildung 7.3: Berechnete Sättigungen der CO_2 -Phase mit einem homogenen vertikalen (links) und einem horizontalen (rechts) Modell nach 478 Tagen. Ebenfalls dargestellt sind die Ausbreitungsfronten der CO_2 -Phase nach 21 und 270 Tagen.

Tabelle 7.1: Ergebnisse der homogenen Modelle 21, 270 und 478 Tage nach Injektionsbeginn. Aufgeführt sind maximale laterale Ausbreitung der CO₂-Phase (Reichweite), mittlere Schichtmächtigkeit der CO₂-Phase ($h_{CO_2,m}$), von der CO₂-Phase beanspruchtes Reservoirvolumen (V_{Res,CO_2}), mittlere CO₂-Sättigung ($S_{CO_2,m}$) sowie Anteile der CO₂-Phase ($CO_{2(g)}$) und der freien (mobilen) CO₂-Phase ($CO_{2(g,f)}$) an der injizierten CO₂-Masse und berechneter Injektionsdruck am Injektionselement (P_{Inj}).

		Ve	ertikales Mo	dell	Hor	izontales M	.es Modell		
		21 Tage	270 Tage	478 Tage	21 Tage	270 Tage	478 Tage		
Reichweite	[m]	49	209	299	44-54	203-229	295-334		
$\mathbf{h}_{CO_2,m}$	[m]	3,99	$2,\!87$	$2,\!80$	Eler	nenthöhen:	2,80		
V_{Res,CO_2}	$[10^3 \text{ m}^3]$	$38,\!9$	617	1261	$43,\!3$	792	1630		
$\mathbf{S}_{CO_2,m}$	[-]	0,13	0,18	0,18	$0,\!11$	$0,\!12$	$0,\!12$		
$CO_{2(g)}$	[%]	63	74	75	60	65	66		
$CO_{2(q,f)}$	[%]	40	54	55	33	38	39		
P_{Inj}	[MPa]	$7,\!44$	7,75	7,80	7,44	7,74	7,79		

Anteile CO₂: gasförmig/überkritisch: CO_{2(g)}, gelöst: CO_{2(aq)} = 100 % - CO_{2(g)}

frei: $CO_{2(g,f)}$, residual: $CO_{2(g,r)} = CO_{2(g)} - CO_{2(g,f)}$

7.1.3 Vergleich der Ergebnisse des radialsymmetrischen vertikalen und des horizontalebenen Modells

Die Ergebnisse des vertikalen und horizontalen Modells sind in Tabelle 7.1 gegenübergestellt. Das berechnete Reservoirvolumen (V_{Res,CO_2}), das von der CO₂-Phase in Anspruch genommen wird, wurde zur Vergleichbarkeit untereinander und mit dem Standort Ketzin auf zwei Sandsteinschichten bezogen, d.h. die Ergebnisse des radialsymmetrischen vertikalen Modells (eine Sandsteinschicht) wurden verdoppelt und die des horizontalen Modells (ein Quadrant einer Sandsteinschicht) achtfach erhöht. Es ist zu erkennen, dass mit dem horizontalen Modell ein größeres Volumen des Reservoirs mit einer geringeren mittleren Sättigung der CO₂-Phase ($S_{CO_2,m}$) beansprucht wird als mit dem vertikalen Modell. Hier zeigt sich der Einfluss des Auftriebs des CO₂, welcher im vertikalen aber nicht im 2D horizontalebenen Modell berücksichtigt wird. Aufgrund des Auftriebs entstehen höhere Sättigungen der CO₂-Phase im oberen Bereich des Reservoirs. Im horizontalen Modell variiert die berechnete Sättigung der CO₂-Phase unterschätzt. Auch der Mittelwert der CO₂-Sättigung im von der CO₂-Phase beanspruchten Reservoirbereich wird mit dem horizontalen Modell unterschätzt. Durch das größere Reservoirvolumen, in welchem eine CO₂-Phase auftritt, wird im horizontalen Modell bei gleichem Injektionsdruck ein höherer Anteil des injizierten CO₂ im Formationswasser gelöst. Da der verbleibende Anteil der CO₂-Phase zum einen geringer ist und sich zum anderen auf ein größeres Volumen verteilt, erklärt dies auch die geringere mittlere Sättigung der CO₂-Phase. In Tabelle 7.1 ist der Anteil der CO₂-Phase (CO_{2(g)}) an der injizierten CO₂-Masse aufgelistet. Der verbleibende Anteil, liegt im Formationswasser gelöst vor. Unter Annahme einer residualen CO₂-Sättigung von 0,05 (Tabelle 6.1) kann zusätzlich der Anteil der freien (d.h. mobilen) CO₂-Phase (CO_{2(g,f)}) an der injizierten CO₂-Masse augegeben werden. Dieser ist aufgrund des größeren beanspruchten Reservoirvolumens im horizontalen Modell kleiner als der Anteil im vertikalen Modell.

Das vertikale Modell wird radialsymmetrisch berechnet, wodurch eine dreidimensionale Ausbreitung in einem homogenen, isotropen Medium erfasst wird. Das zweidimensionale horizontale Modell stellt durch den Ansatz einer konstanten Schichtdicke (Elementhöhe) eine Abstraktion des vertikalen Modells dar, in welchem vertikale Strömungen und damit auch die Auftriebskraft nicht berücksichtigt werden. Im homogenen, isotropen Fall kann diese Modellvereinfachung bewertet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem horizontalen Modell ein größeres beanspruchtes Reservoirvolumen berechnet wird und die maximalen und mittleren Sättigungen der CO₂-Phase ebenso wie der Anteil der mobilen CO_2 -Phase unterschätzt werden (Tabelle 7.1). Dies sind wichtige Faktoren für die Ermittlung der Speicherkapazität. Sie resultieren aus dem horizontalen Modellansatz und sind auch bei der Auswertung der heterogenen horizontalen Modelle zu beachten.

7.2 Erstellung von heterogenen Permeabilitätsfeldern

Wie in Kapitel 7.1 gezeigt wurde, ist am Standort Ketzin mit einer CO_2 -Injektion über eine vertikale Bohrung von einer radialen Ausbreitung auszugehen. Daher kann der gemessene Injektionsdruck zusammen mit der gemessenen Injektionsrate mit einem vertikalen Modell mit radialsymmetrischem Ansatz simuliert werden. Die Heterogenität liegt jedoch auf vertikaler und horizontaler Ebene vor. Der Einfluss heterogener Permeabilitätsfelder wird daher in beiden Ebenen betrachtet. Hierfür werden zweidimensionale vertikale und horizontale Felder separat untersucht, um die Effekte der vertikalen und horizontalen Permeabilität zu bewerten. Ein heterogenes dreidimensionales Modell würde gegenüber zweidimensionalen Ansätzen deutlich längere Rechenzeiten zur Lösung der Strömungsgleichungen bedeuten. Zudem sind die vorhandenen Daten am Pilotstandort Ketzin zur Einschätzung der tatsächlichen heterogenen Permeabilitätsverteilung begrenzt. Sie beschränken sich in erster Linie auf die Messungen der Permeabilität in den drei Bohrungen, die Messung der CO₂-Ankunftszeiten in den zwei Beobachtungsbohrungen und der Interpretation der geophysikalischen Messungen. Letztere sind eine 3D-Oberflächenseismik und fortlaufende Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes zwischen den Bohrungen, welche aufgrund ihrer Auflösung mit Unsicherheiten behaftet sind (siehe Kapitel 4.5). Während es sich bei den Messungen in den Bohrungen um Punktmessungen handelt, stellen die genannten geophysikalischen Messungen entweder die horizontale Ausbreitungsebene (3D-Oberflächenseismik) oder die vertikale Ebene zwischen den Bohrungen (geoelektrische Messungen) dar.

Die untersuchten zweidimensionalen heterogenen Permeabilitätsfelder wurden mit lognormalen Permeabilitätsverteilungen und unkonditionierten, geostatistischen Simulationen unter Anwendung von Standardtechniken der sequentiellen Gauß'schen Simulation (Pebesma, 2004) erstellt. Eine Konditionierung wurde an den Bohrungen nicht vorgenommen, da eine Maßstabsübertragung vom Bohrkerndurchmesser (ca. 0,14 m) auf den Diskretisierungsmaßstab (2,5 m) erforderlich gewesen wäre. Diese ist von der gewählten Methode abhängig und birgt weitere Modellunsicherheiten. Daher erfolgte die Belegung der diskreten Elemente, denen die Bohrungen (Ktzi200, Ktzi201 und Ktzi202) zugeordnet werden, ebenfalls mit Permeabilitäten, welche mit der räumlichen Zufallsfunktion generiert wurden.

Für die Verteilungsfunktion der Sandsteinfazies der Stuttgart Formation wurde eine Normalverteilung gewählt, welche nach Generierung der räumlichen Verteilung lognormal transformiert wurde. Als Bezugsgröße wurde für alle Modelle das selbe geometrische Mittel $e^{\mu_{\ln}k}$ angesetzt. Es hat sich während der Bearbeitung herausgestellt, dass hiermit eine bessere Übereinstimmung zwischen dem berechneten mittleren Druck und dem gemessenen erzielt wird, als wenn das arithmetische Mittel μ_z als Bezug in allen Modellen verwendet wird. Die beiden Varianten unterscheiden sich nur um einen Faktor in der Permeabilität, welcher von der gewählten Varianz $\sigma_{\ln k}^2$ abhängt (Gleichung 5.2). Als Wert für das geometrische Mittel wurde die effektive Permeabilität des jeweiligen homogenen Modells verwendet, mit welcher eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und gemessenen Injektionsdruckverlauf erzielt wurde (Abbildung 7.2). Die Varianz wurde so gewählt, dass die Verteilung im Rahmen der gemessenen Permeabilitäten liegt, wobei der Mittelwert der gemessenen Permeabilitäten dann nicht mit dem Erwartungswert der äquivalenten Permeabilitäten übereinstimmt (Abbildung 7.4). Eine Übereinstimmung zwischen der am Kern gemessenen Permeabilitätsverteilung und der modellierten Permeabilitätsverteilung der diskreten Elemente war nicht zu erzielen, wenn der berechnete Injektionsdruck mit dem gemessenen übereinstimmen soll. Eine gute Übereinstimmung im Injektionsdruck ist gerade am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin bedeutsam, an dem das CO_2 eine sehr hohe Kompressibilität im Druckbereich zwischen ungestörtem Reservoirdruck und maximal erlaubtem Injektionsdruck besitzt. Dadurch ändert sich bei geringen Druckänderungen die CO_2 -Dichte stark (Abbildung 4.6), welche wiederum die ausgewerteten Ergebnisse wie Ankunftszeiten und maximale Ausbreitung beeinflusst (siehe Kapitel 6) und damit den Einfluss der unterschiedlichen Permeabilitätsverteilungen verdecken würde.

Da die diskreten Elemente der vertikalen und horizontalen Modelle ein größeres Volumen besitzen als das Volumen, in welchem die Permeabilitäten im Bohrkern gemessen werden, handelt es sich im heterogenen Modell um äquivalente Permeabilitäten, welche nicht mit den am Kern gemessenen Permeabilitäten gleichgesetzt werden können (siehe Kapitel 5.3.3). Es sei auch nochmals darauf hingewiesen, dass die berechnete effektive Permeabilität des homogenen, radialsymmetrischen Modells eine bessere Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den hydraulischen Tests aufweist, welche ebenfalls in einem anderen Verhältnis zu den am Kern gemessenen Permeabilitäten als erwartet liegen (siehe Kapitel 4). Die verwendete räumliche Verteilungsfunktion wurde direkt auf die diskreten Elemente der numerischen Modelle angewendet, daher wurde keine Maßstabsübertragung von einer feineren Diskretisierung durchgeführt. Für die räumliche Variabilität wurde das spärische Variogrammmodell gewählt. Die untersuchten Korrelationslängen liegen innerhalb der maximalen Ausbreitung für den untersuchten Zeitraum und betragen mindestens die vierfache Länge bzw. Höhe der diskreten Elemente (d.h. mindestens 10 m in lateraler und 0,8 m in vertikaler Richtung). Die angesetzten geostatistischen Modellparameter sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

7.2.1 Vertikale Modelle

Wie in Kapitel 7.1 beschrieben, ist für das zweidimensionale vertikale Modell eine radialsymmetrische Berechnung erforderlich, damit die berechneten Drücke und damit auch alle anderen Ergebnisse mit dem Standort Ketzin vergleichbar sind. Eine radialsymmetrische vertikale Berechnung bedeutet, dass die diskreten Volumina in der vertikalen Ebene vom Radius (d.h. der Entfernung von der Injektionsstelle) abhängen und somit der Druckabbau infolge einer Injektion radialsymmetrisch erfolgt. Die heterogenen Permeabilitätsfelder



Abbildung 7.4: Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen der lognormalen Permeabilitätsverteilungen in den Modellen (äquivalente Permeabilitäten der diskreten Elemente) und relative Häufigkeitsverteilung der am Kern gemessenen Permeabilitäten (Norden et al., 2010).

	H	Iorizo	ntale	Mod	elle		Vertik	ale N	lode	lle
Nr.	$\sigma_{\ln k}$	$e^{\mu_{\ln k}}$	μ_z	a_x	$a_x : a_y$	$\sigma_{\ln k}$	$e^{\mu_{\ln k}}$	μ_z	a_r	$a_r: a_z$
		$[10^{-13}]$	5 m^2]	[m]			$[10^{-15}]$	$[m^2]$	[m]	
1	0,5	120	136	10	1:1	0,5	42	48	10	12,5:1
2	0,5	120	136	30	3:1	0,5	42	48	30	37,5:1
3	0,5	120	136	30	1:1	0,5	42	48	30	12,5:1
4	0,5	120	136	90	3:1	0,5	42	48	90	37,5:1
5	0,5	120	136	90	1:1	0,5	42	48	90	12,5:1
6	$1,\!0$	120	198	30	1:1	$1,\!0$	42	69	30	12,5:1
7	$1,\!0$	120	198	90	3:1	$1,\!0$	42	69	90	37,5:1
8	$1,\!0$	120	198	90	1:1	$1,\!0$	42	69	90	12,5:1

Tabelle 7.2: Geostatistische Parameter der simulierten heterogenen Permeabilitätsfelder für die horizontalen und vertikalen Modelle.

wurden auf der vertikalen zweidimensionalen Ebene erstellt und den diskreten Volumina ohne Maßstabsübertragung zugewiesen. Würde eine Maßstabsübertragung aufgrund der mit der Entfernung zum Injektionsort steigenden Volumina erfolgen, würde dies eine mit dem Radius zunehmende Homogenisierung bedeuten, so dass eine vertikale heterogene Permeabilitätsverteilung nicht mehr erkennbar wäre (Lengler et al., 2010). Es ist daher notwendig, keine Maßstabsübertragung der Permeabilität vorzunehmen, um die vertikalen Strömungsvorgänge im heterogenen Feld zu untersuchen. Es ist ebenso notwendig, dass die berechneten Drücke der verschiedenen Realisationen übereinstimmen, um den Einfluss der Heterogenität vergleichen und bewerten zu können, ohne dass er vom Druckeinfluss überlagert wird (Kapitel 6.7). Deshalb wurde die Kombination aus 2D vertikalen, heterogenen Permeabilitätsfeldern mit radialsymmetrischer Berechnung gewählt. Dabei wurde beachtet, dass die Annahme der Ergodizität bestehen bleibt, d.h. dass sich die gewählte Verteilungsfunktion durch den radialsymmetrischen Raum nicht verändert. Daraus folgt, dass der Mittelwert der Permeabilität jeder Realisation mit dem Erwartungswert der zugrunde gelegten Verteilungsfunktion übereinstimmen muss, auch wenn die Permeabilität mit dem Elementvolumen gewichtet wird. Ist dies nicht gegeben, sind die Realisationen nicht vergleichbar bzw. gehören nicht zur selben Zufallsfunktion.

Die Diskretisierung der vertikalen Modelle ist in Kapitel 7.1 beschrieben und in Abbildung 7.1 dargestellt. Das heterogene Permeabilitätsfeld wurde im Bereich der äquidistanten Diskretisierung (bis zu einem lateralen Abstand von 250 m von der Injektionszelle) generiert. Außerhalb dieses Feldes bis zum Modellrand wurden den Elementen der geometrische Mittelwert der Permeabilität (entspricht der effektiven Permeabilität des homogenen Modells) zugewiesen.

Es wurden acht geostatistische Modelle mit verschiedenen Standardabweichungen der lognormalen Permeabilitätsverteilung $\sigma_{\ln k}$ und verschiedenen Korrelationslängen (a_r, a_z) nach Tabelle 7.2 aufgestellt. Da aus dem natürlichen geologischen Ablagerungsprozess eine geometrische Anisotropie resultiert, wurde in allen Modellen unterschiedliche vertikale und laterale Korrelationslängen angesetzt. In Abbildung 7.5 sind beispielhaft vier heterogene Permeabilitätsfelder mit verschiedenen Korrelationslängen, Anisotropien und Standardabweichungen der lognormalen Permeabilitätsverteilung dargestellt. Eine größere Standardabweichung der lognormalen Permeabilitätsverteilung ist in einem stärkeren Farbkontrast zu erkennen, der die steigende Variabilität der Permeabilitätswerte widerspiegelt. Eine höhere Korrelationslänge ist in den größeren zusammenhängenden Bereichen ähnlicher Permeabilitätswerte zu erkennen und spiegelt die räumliche Variabilität wider.



Abbildung 7.5: Beispiele einer Realisation der vertikalen heterogenen Permeabilitätfelder mit unterschiedlichen Korrelationslängen (a(r), a(z)) und Standardabweichungen (σ) der lognormalen Permeabilitätsverteilung.

7.2.2 Horizontale Modelle

Die horizontalen heterogenen Modelle bilden wie das horizontale homogene Modell einen Quadranten der horizontalen Ausbreitung in einer Sandsteinschicht ab. Die Diskretisierung ist in Kapitel 7.1 beschrieben und in Abbildung 7.1 dargestellt. Auf dem äquidistanten Gitter von 160 x 160 Elementen wird das heterogene Permeabilitätsfeld abgebildet. Den an diesen Bereich anschließenden Elementen wurden der geometrische Mittelwert der Permeabilität (entspricht der effektiven Permeabilität des homogenen horizontalen Modells) zugewiesen.

Es wurden acht geostatisische Modelle mit verschiedenen Standardabweichungen der lognormalen Permeabilitätsverteilung $\sigma_{\ln k}$, verschiedenen Korrelationslängen (a_x, a_y) sowie mit und ohne geometrischer Anisotropie untersucht (Tabelle 7.2). In Abbildung 7.6 sind exemplarisch vier heterogene Permeabilitätsfelder mit verschiedenen Standardabweichungen der lognormalen Permeabilitätsverteilung, verschiedenen Korrelationslängen sowie ein isotroper und ein anisotroper Fall dargestellt. Wie bei den vertikalen Modellen ist eine größere Standardabweichung der lognormalen Permeabilitätsverteilung in einem stärkeren Farbkontrast zu erkennen, der die steigende Variabilität der Permeabilitätswerte widerspiegelt. Eine höhere Korrelationslänge ist in den größeren zusammenhängenden Bereichen ähnlicher Permeabilitätswerte zu erkennen und spiegelt die räumliche Variabilität wider.



Bereiche ähnlicher Permeabilitätswerte zu sehen.

Abbildung 7.6: Beispiele einer Realisation der horizontalen heterogenen Permeabilitätfelder mit unterschiedlichen Korrelationslängen (a(x), a(y)) und Standardabweichungen (σ) der lognormalen Permeabilitätsverteilung.

7.3 Ergebnisse der Simulationen mit heterogenen Permeabilitätsfeldern

Die Auswertung der Simulationen mit heterogenen Permeabilitätsfeldern wurden im Besonderen zu den Zeitpunkten der Messwerte am Pilotstandort Ketzin durchgeführt, d.h. zur ersten Ankunftszeit in Ktzi200 nach 21 Tagen, zur zweiten Ankunftszeit in Ktzi202 nach 270 Tagen und im Zeitraum der seismischen Messung im Herbst 2009, hierfür repräsentativ nach 478 Tagen. Der Vergleich zu der seismischen Messung wurde nur mit den horizontalen Modellen gezogen, da die 3D-Oberflächenseismik eine horizontale CO₂-Verteilung abbildet. Daher wurden nur 270 Tage mit den vertikalen Modelle simuliert. Zu den untersuchten Zeitpunkten wurden

- die maximale laterale Ausbreitung der CO₂-Phase von der Injektionsstelle (Reichweite),
- die mittlere Mächtigkeit der CO_2 -Phase $(h_{CO_2,m})$,
- das von der CO_2 -Phase beanspruchte Reservoirvolumen (V_{Res,CO_2}),
- die mittlere CO_2 -Sättigung im beanspruchten Reservoirvolumen $(S_{CO_2,m})$,
- der Anteil der CO_2 -Phase $(CO_{2(g)})$ von der gesamten injizierten CO_2 -Menge und
- der Anteil der freien (d.h. mobilen) CO₂-Phase (CO_{2(g,f)}) von der gesamten injizierten CO₂-Menge unter Annahme einer residualen CO₂-Sättigung von 0,05

bestimmt. Ausgewertet wurden ebenfalls

- die Ankunftszeit (Index at) der CO₂-Phase in 112 m Entfernung und
- der Injektionsdruckverlauf.

Für jedes Modell aus Tabelle 7.2 wurde eine Monte Carlo-Simulation mit 30 Realisationen mit dem numerischen Simulationsprogramm berechnet und die Ergebnisse statistisch ausgewertet. Das Ergebnis besteht daher nicht aus einem einzelnen Wert, sondern aus einer Ergebnismenge, in die alle Ergebnisse der 30 Realisationen eingehen. Die Ergebnismenge kann mit dem Mittelwert μ charakterisiert werden, um den die Ergebnisse zwischen Maximum und Minimum variieren. Als Varianzmaß kann die Standardabweichung σ verwendet werden. Bei einer Normalverteilung liegen 68,3 % der Ergebnisse im Intervall $\mu \pm \sigma$. Aus der Standardabweichung wird auch der Standardfehler des Mittelwertes berechnet. Er ist von der Anzahl der Realisationen N abhängig und ergibt sich zu

$$\epsilon = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}.\tag{7.1}$$

Da mit Ausnahme der Ergebnisse nach 478 Tagen jeweils 30 Realisationen berechnet wurden, unterscheidet sich der Standardfehler des Mittelwertes nur um den Faktor $N^{-0,5}$ von der Standardabweichung σ . Auf die Angabe des Standardfehlers in den tabellarischen Zusammenfassungen der Ergebnisse wurde daher verzichtet. Die Ergebnisse der Monte Carlo-

Simulationen, welche auf den geostatistischen Parametern aus Tabelle 7.2 basieren, sind in den Tabellen 7.3 bis 7.5 zusammengefasst. Analog zu der Auswertung der Ergebnisse der homogenen Modelle (Kapitel 7.1) wird das berechnete Reservoirvolumen (V_{Res,CO_2}), das von der CO₂-Phase in Anspruch genommen wird, auf zwei Sandsteinschichten bezogen, d.h. die Ergebnisse der vertikalen Modelle (eine Sandsteinschicht) wurden verdoppelt und die der horizontalen Modelle (ein Quadrant einer Sandsteinschicht) achtfach erhöht.

7.4 Einfluss auf die CO₂-Sättigung

Mit der Monte Carlo-Simulation wird für jede Realisation eine räumlich verteilte Sättigung der CO_2 -Phase berechnet. Abbildungen 7.7 und 7.8 zeigen beispielhaft die Sättigungsverteilung nach 270 Tagen jeweils einer Realisation aus jeder Monte Carlo-Simulation. Anhand dieser Realisation ist bereits zu erkennen, dass mit den horizontalen Modellen geringere maximale CO_2 -Sättigungen berechnet werden als mit den vertikalen Modellen. Dieses Ergebnis ist konsistent zu den Aussagen aus den homogenen Modellen (Kapitel 7.1). Durch den Auftrieb des CO_2 werden höhere Sättigungen im oberen Bereich des Reservoirs beobachtet. Die Varianz der vertikalen Sättigungsverteilung der CO_2 -Sättigung im Reservoir ist dadurch höher als die Varianz in der horizontalen Verteilung.

Der Mittelwert und die Varianz der CO₂-Sättigung in jedem Element, die sich aus den 30 Realisationen ergeben, sind die ersten zwei Momente der räumlich verteilten stochastischen Ergebnisvariablen, welche die Sättigung beschreibt. Die räumliche Verteilung des ersten Moments ist in den Abbildungen 7.9 und 7.10 dargestellt. Die räumliche Verteilung der Standardabweichung der CO₂-Sättigung, die sich aus dem zweiten Moment (der Varianz) ergibt, ist in den Abbildungen 7.11 und 7.12 visualisiert. In der Standardabweichung der CO₂-Phasensättigung ist die Variabilität der Sättigung zu erkennen. In den höheren Standardabweichungen der vertikalen Modelle im Vergleich zu den horizontalen Modellen zeigt sich die höhere Variabilität in der CO₂-Sättigung in vertikaler Ebene. Die höchsten Standardabweichungen befinden sich im oberen Bereich der Modelle und im Nahbereich der Injektion. Die Standardabweichung steigt mit größerer Variabilität der Permeabilität ($\sigma_{\ln k}$), geringerer Korrelationslänge und kleinerer geometrischer Anisotropie.

Das erste Moment der CO_2 -Sättigung ist in Tabelle 7.6 ausgewertet. Die statistische Auswertung der Werte bezieht sich auf den Reservoirbereich, in welchem das erste Moment der CO_2 -Sättigung größer Null ist. Das resultierende Reservoirvolumen ist in Tabelle 7.6 aufgeführt. Es stellt nicht das tatsächlich von der CO_2 -Phase beanspruchte Reservoirvolumen dar, sondern das Volumen, in welchem ein Auftreten von CO_2 potentiell möglich ist.

$\mathrm{CO}_{2(g,f)}$ $[\%]$	$\mathrm{CO}_{2(g)}$ [%]	${ m S}_{CO_2,m}$	${ m V}_{Res,CO_2}$ $\left[10^3~{ m m}^3 ight]$	${ m h}_{CO_2,m}$ $[m]$	Reichweite [<i>m</i>]	
Min μ σ Max	$\begin{array}{c} \mathrm{Min} \\ \mu \\ \sigma \\ \mathrm{Max} \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathrm{Min} \\ \mu \\ \sigma \\ \mathrm{Max} \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathrm{Min} \\ \mu \\ \sigma \\ \mathrm{Max} \end{array}$	$\begin{array}{c} \mathrm{Min} \\ \mu \\ \sigma \\ \mathrm{Max} \end{array}$	Min μ σ Max	
$34 \\ 37 \\ 1,8 \\ 41$	59 61 ,2 64	0,11 0,12 0,01 0,14	38,9 41,4 1,0 43,2	3,3 0,5 3,3	$39 \\ 47 \\ 56$	<u>⊷</u>
$32 \\ 37 \\ 2,0 \\ 41$	$58 \\ 61 \\ 1,3 \\ 64$	0,11 0,12 0,01 0,14	39,3 41,6 1,1 44,0	3,1 4,1 0,6 5,2		2
$33 \\ 3,2 \\ 45 $	$58 \\ 62 \\ 2,0 \\ 66 \\$	0,11 0,13 0,01 0,15	37,2 40,2 1,8 43,0	2,2 4,1 1,0 5,8	$\begin{array}{c} 36\\ 47\\ 66\end{array}$	3 V
$33 \\ 3,2 \\ 45 $	$58 \\ 62 \\ 2,1 \\ 66$	0,11 0,13 0,01 0,15	37.6 40.4 1.8 43.9	2,1 4,1 1,0 6,0	$ \begin{array}{r} 34 \\ 48 \\ 8 \\ 69 \\ \end{array} $	ertikale 4
$33 \\ 3,6 \\ 46$	$58 \\ 63 \\ 2,4 \\ 67$	0,11 0,13 0,01 0,16	35,1 39,1 2,3 43,8	2,0 4,2 1,2 6,3	34 46 66	e Mode 5
$29 \\ 5,4 \\ 51$	$55 \\ 60 \\ 3,7 \\ 70$	0,10 0,12 0,02 0,18	33,3 41,7 3,2 46,7	1,3 3,8 1,1 6,1	$39 \\ 49 \\ 8 \\ 76$	lle 6
$29 \\ 37 \\ 5,2 \\ 49$	$53 \\ 60 \\ 68 \\ 68 \\ 68 \\ 68 \\ 68 \\ 68 \\ 68$	0,10 0,12 0,02 0,17	35,6 42,1 3,2 48,2	1,3 3,6 1,1 6,0	36 51 9	-7
30 6,0 53	$55 \\ 63 \\ 4,4 \\ 71$	0,10 0,13 0,02 0,19	31,0 39,0 4,3 47,3	1,2 3,8 1,3 6,2	34 48 11 81	×
$31 \\ 32 \\ 0,4 \\ 33$	57 59 59	0,11 0,11 0 0,11	$\begin{array}{c} 41,9\\ 42,8\\ 0,5\\ 43,7 \end{array}$		$52 \\ 57 \\ 54$	
$\begin{array}{c} 31\\ 0,5\\ 33\end{array}$	$57 \\ 0,7 \\ 59 \\ 59 $	0,10 0,11 0 0,11	41,9 43,0 0,6 44,4		$53 \\ 60 \\ 4 \\ 68$	2
$\begin{array}{c} 32\\ 0,5\\ 33\end{array}$	$57 \\ 0,6 \\ 60$	0,11 0,11 0 0,11 0,11	41,0 42,6 0,8 43,8	н	$52 \\ 59 \\ 74 $	Hor 3
$31 \\ 0,7 \\ 33$	56 58 60	0,11 0,11 0 0,11 0,11	$\begin{array}{c} 41,2\\ 42,8\\ 0,9\\ 44,8\end{array}$	Elemen 2,8	52 52 52 52 57	izontal 4
$31 \\ 0,9 \\ 35$	56 59 1,3 62	0,11 0,11 0 0,11 0,11	38,6 42,3 1,6 45,1	thöhen m	52 59 79	e Mode 5
$31 \\ 33 \\ 1,1 \\ 36$	57 57 1,3 62	$0,10 \\ 0,11 \\ 0 \\ 0,11 \\ 0 \\ 0,11$	38,9 42,4 1,5 45,2			elle 6
$ \begin{array}{c} 30 \\ 1,5 \\ 36 \end{array} $	555 59 1,6 62	$0,10 \\ 0,11 \\ 0 \\ 0,11 \\ 0 \\ 0,11$	39,6 42,7 1,8 46,3		$52 \\ 67 \\ 10 \\ 91$	-7
$30 \\ 2,3 \\ 40$	$55 \\ 60 \\ 68 \\ 68 \\ 68 \\ 68 \\ 68 \\ 68 \\ 68$	0,11 0,11 0 0,11 0,11	32,8 41,6 3,2 46,6		$\begin{array}{c} 54\\65\\94\end{array}$	∞

 Tabelle 7.3: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 21 Tage nach Injektionsbeginn (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2)

\sim	
le	
E C	
ρę	
5 G	
E	
Ľ	
зr	
~	
ΘĽ	
Ľ.	
.ie	
- Se	
q	
∞	
õ	
.i	
2	
Γ	
le	
el.	
ą	
l_0	
N	
<u> </u>	
n	
in.	
<u>Š</u> C	
ЭE	
st	
Ц	
10	
st.	
e^{f}	
. E	
Π	
Ч	
ğ	
n6	
õ	
-a	
0.7	
270 7	
1 270 J	
en 270 7	
gen 270 7	
ingen 270 7	
nungen 270 ⁻	
hnungen 270 ⁻	
schnungen 270 ⁻	
rechnungen 270 ⁻	
3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 4 3 4 3 4	
-Berechnungen 270 ⁷	
lo-Berechnungen 270 ⁷	
wlo-Berechnungen 270 ⁷	
Carlo-Berechnungen 270 7	
: Carlo-Berechnungen 270 7	
te Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
nte Carlo-Berechnungen 270 7	
<i>Monte Carlo-Berechnungen 270</i> 7	
Monte Carlo-Berechnungen 270 7	
r Monte Carlo-Berechnungen 270 7	
ler Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
eder Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
se der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
isse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
nisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
sbnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
gebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
³ rgebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁷	
Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 7	
t: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
4: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
7.4: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
• 7.4: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
lle 7.4: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁻	
elle 7.4: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁷	
belle 7.4: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁷	
Pabelle 7.4: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 270 ⁷	

 \sim

				Ve	rtikale	Modell	e					Horis	sontale	Model	le		
		-	2	က	4	5	9	2	×		2	က	4	5	9	7	∞
	Min	189	186	179	174	166	159	159	139	231	240	243	240	258	259	269	269
Reichweite	μ	208	212	201	203	200	193	200	186	242	270	260	283	273	289	343	309
[m]	α	6	10	13	16	17	18	23	26	2	15	11	26	13	21	48	28
	Max	229	239	229	234	234	236	244	236	256	296	283	337	303	345	448	377
	Min	2,6	2,5	2,5	2,4	2,4	2,5	2,2	2,1								
$\mathrm{h}_{CO_2,m}$	μ	3,1	3,1	3,2	3,2	3,2	3,6	3,6	3,9			E	lementl	höhen			
[m]	σ	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,5	0,8	1,0				2,8 I	п			
	Max	3.5	3,5	3,8	4,0	4,4	4,5	5,5	6,2								
	Min	626	624	209	602	222	595	595	552	277	784	787	062	022	767	270	728
\mathbf{V}_{Res,CO_2}	μ	647	654	632	635	620	653	681	628	782	795	802	801	262	795	789	200
$[10^3\mathrm{m}^3]$	σ	13	16	16	22	23	41	53	46	က	9	2	×	10	14	11	23
	Max	673	694	673	629	664	744	826	719	788	808	822	816	815	838	815	837
	Min	0,16	0,15	$0,\!16$	0,15	0,15	0,13	0,11	0,13	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
$\mathbf{S}_{CO_2,m}$	π	0,17	0,16	0,17	0,17	0,17	$0,\!16$	0,16	0,16	0,12	0,12	0,11	0,12	$0,\!12$	$0,\!12$	0,12	0,12
	σ	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0
	Max	0,18	0,17	$0,\!18$	0,18	0, 19	0, 19	0, 19	0,20	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
	Min	71	20	71	71	72	99	63	68	65	64	63	64	64	62	64	63
$\mathrm{CO}_{2(g)}$	π	73	72	73	73	74	72	20	73	00	65	65	65	65	65	65	65
[%]	σ	0,6	0,8	0,9	1,1	1,1	2,2	3,0	2,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	0,8	0,6	1,1
	Max	74	74	75	75	76	75	75	22	00	66	65	65	00	66	66	68
	Min	50	48	50	49	51	43	37	43	38	37	36	37	37	35	37	36
$\mathrm{CO}_{2(g,f)}$	μ	52	51	53	53	53	51	49	52	39	38	37	38	38	38	39	38
[%]	σ	0,9	1,2	1,2	1,5	1,6	3, 3	4,4	3,8	0,2	0,4	0,5	0,4	0,5	0,9	0,7	1,0
	Max	54	54	55	55	56	56	56	58	39	38	38	38	39	39	40	40

Tabelle 7.5: Ergebnisse der Monte Carlo-Berechnungen 478 Tage nach Injektionsbeginn (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2). Die Werte bei Reichweiten über 400 m sind nicht repräsentativ, da ab 400 m die Diskretisierung gröber wird und für diesen Bereich kein heterogenes Feld modelliert wurde.

				I	Iorizonta	le Model	le		
		1	2	3	4	5	6	7	8
	Min	326	364	344	361	366	377	(453)	(408)
Reichweite	μ	339	384	372	(407)	398	(412)	(503)	(456)
[m]	σ	10	15	20	(30)	(20)	(29)	(30)	(35)
	Max	355	(406)	(419)	(448)	(427)	(471)	(539)	(507)
	Min	1585	1610	1638	1623	1614	1594	(1571)	(1581)
V_{Res,CO_2} $[10^3 \text{ m}^3]$	μ	1591	1626	1654	(1654)	1650	(1626)	(1618)	(1643)
	σ	6	11	11	(17)	(16)	(21)	(34)	(30)
	Max	1603	(1642)	(1675)	(1674)	(1675)	(1655)	(1673)	(1694)
	Min	$0,\!12$	0,12	$0,\!11$	$0,\!11$	0,12	$0,\!11$	(0, 12)	(0, 11)
$\mathbf{S}_{CO_2,m}$	μ	$0,\!12$	$0,\!12$	$0,\!12$	(0, 12)	$0,\!12$	(0, 12)	(0, 12)	(0, 12)
[—]	σ	0	0	0	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
	Max	$0,\!12$	(0, 12)	(0, 12)	(0, 12)	(0, 12)	(0, 12)	$(0,\!12)$	(0, 12)
	Min	67	66	65	65	65	65	(64)	(64)
$\mathrm{CO}_{2(g)}$	μ	67	66	65	(65)	66	(66)	(66)	(65)
[%]	σ	0,2	0,3	0,3	(0,4)	(0, 4)	(0,5)	$(1,\!0)$	(0,7)
	Max	67	(67)	(66)	(66)	(67)	(66)	(67)	(67)
	Min	40	39	37	37	38	38	(38)	(38)
$\mathrm{CO}_{2(g,f)}$	μ	40	39	38	(38)	38	(39)	(39)	(39)
[%]	σ	40	40	39	(39)	(39)	(41)	(41)	(40)
	Max	0,2	(0,4)	(0, 4)	(0,5)	(0,4)	(0,7)	(0,8)	(0,7)

Für diesen Bereich wurde der Mittelwert und die Standardabweichung des ersten Moments der CO_2 -Sättigung berechnet, welche in Tabelle 7.6 aufgeführt sind.

Um gezielt Reservoirbereiche auszuwerten, die mehrere diskrete Elemente umfassen (z.B. im direkten Umkreis der Bohrungen), empfiehlt es sich, erst den Mittelwert in diesem Bereich für jede Realisation der Monte Carlo-Simulation zu berechnen und diese Ergebnisse dann auszuwerten. Die daraus resultierende Varianz der gemittelten CO₂-Sättigung be-

Tabelle 7.6: Auswertung der mittleren CO_2 -Sättigungsverteilung (Mittelwert μ_{SCO_2} , Standardabweichung σ_{SCO_2}) im potentiell beanspruchten Reservoirvolumen (V_{pot,CO_2}) der horizontalen und vertikalen Modelle nach 270 Tagen (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2). Die Mittelung aus den 30 Realisationen erfolgte erst in jedem Element (erstes Moment der CO_2 -Sättigung) und dann über das potentiell beanspruchte Reservoirvolumen.

	ver	tikale M	odelle	horizontale Modelle					
Nr.	$\mu_{S_{CO_2}}$ [-]	$\sigma_{S_{CO_2}}$ [-]	V_{pot,CO_2} [10 ³ m ³]	$\mu_{S_{CO_2}}$ [%]	$\sigma_{S_{CO_2}}$ [%]	V_{pot,CO_2} $[10^3 m^3]$			
1	0,116	0,053	927	0,090	$0,\!037$	1028			
2	0,108	$0,\!051$	995	$0,\!083$	0,036	1111			
3	$0,\!103$	$0,\!047$	1043	$0,\!075$	0,033	1220			
4	$0,\!103$	$0,\!046$	1045	$0,\!067$	$0,\!032$	1372			
5	0,102	$0,\!040$	1046	$0,\!067$	$0,\!031$	1381			
6	$0,\!083$	0,069	1287	$0,\!060$	0,048	1525			
7	$0,\!071$	$0,\!063$	1492	$0,\!052$	$0,\!044$	1785			
8	$0,\!077$	$0,\!057$	1335	$0,\!055$	$0,\!047$	1868			

schreibt die Variabilität der mittleren CO_2 -Sättigung in dem untersuchten Bereich besser als die Varianz des ersten Moments der CO_2 -Sättigung. Zudem wird mit dem Mittelwert des ersten Moments der CO_2 -Sättigung das von der CO_2 -Phase beanspruchte Reservoirvolumen über- und die mittlere CO_2 -Sättigung unterschätzt, da es sich auf das Reservoirvolumen bezieht, in dem ein Auftreten von CO_2 potentiell möglich ist.

Für den Pilotstandort Ketzin gibt es noch keine zuverlässige Interpretation der Messungen zur CO_2 -Sättigung an den Bohrungen. Die Auswertung der Ergebnisse bezieht sich daher auf das von der CO_2 -Phase beanspruchte Reservoirvolumen. In diesem wurde für jede Realisation die mittlere CO_2 -Sättigung berechnet sowie der Mittelwert, die Standardabweichung und die Extremwerte aus allen Realisationen bestimmt. Die Ergebnisse nach 270 Tagen sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Die Tabelle enthält ebenfalls die statistische Auswertung des von der CO_2 -Phase beanspruchten Reservoirvolumens. Die mittlere Sättigung der CO_2 -Phase liegt bei allen horizontalen Modellen bei 11–12%. Die Standardabweichung ist gering, was bedeutet, dass keine großen Schwankungen zwischen den Ergebnissen der einzelnen Realisationen vorhanden sind. Bei den vertikalen Modellen liegen die mittleren Sättigungen um 17% und damit über den mittleren Werten der horizontalen Modelle. Auch die Standardabweichungen der mittleren CO_2 -Sättigungen liegen über den Werten der horizontalen Modelle. Die Standardabweichung der CO_2 -Sättigung steigt mit zunehmender Standardabweichung der lognormalen Permeabilitätsverteilung $(\sigma_{\ln k})$ und zunehmender Korrelationslänge. Sie beträgt jedoch maximal $\pm 0,02$. Das von der CO₂-Phase beanspruchte Reservoirvolumen ist bei den horizontalen Modellen im Mittel größer als bei den vertikalen, wobei die Variabilität des Volumens (charakterisiert durch die Standardabweichung) bei den vertikalen Modellen deutlich höher ist. Die Ergebnisse nach 21 Tagen (Tabelle 7.3) und nach 478 Tagen (nur horizontale Modelle, Tabelle 7.5) zeigen ein ähnliches Ergebnis. Dabei unterscheiden sich hauptsächlich die mittleren CO₂-Sättigungen zwischen den vertikalen und den horizontalen Modellen nach 21 Tagen. Zu diesem Zeitpunkt betragen die mittleren Sättigungen in den vertikalen Modellen ca. 12 % und in den horizontalen Modelle 11 %.

Die beiden genannten Auswertungsansätze beziehen sich auf verschiedene Reservoirvolumen. Verglichen mit den Ergebnisse aus Tabelle 7.4 wird deutlich, dass mit Ansatz des ersten Moments (Tabelle 7.6) ein größeres beanspruchtes Reservoirvolumen, in welchem eine CO_2 -Phase auftritt, mit geringeren Sättigungen suggeriert, als in einzelnen Realisationen berechnet wird.

Zwischen der berechneten mittleren Sättigung der CO₂-Phase und dem berechneten von der CO₂-Phase beanspruchten Reservoirvolumen besteht eine lineare Korrelation (Abbildung 7.14). In den vertikalen Modellen kann aufgrund des Korrelationskoeffizienten (|r| >0,7) von einer guten Korrelation gesprochen werden. In den horizontalen Modellen ist die Variabilität der mittleren CO₂-Sättigung sehr gering, die Sättigung liegt zwischen 11 % und 12 % (Tabellen 7.3 bis 7.5). Dennoch ist ein eine leichte Abnahme der Sättigung mit zunehmendem Reservoirvolumen zu erkennen (Abbildung 7.14). Die Korrelation verbessert sich mit der simulierten Zeit, so dass nach 478 Tagen in den horizontalen Modellen ebenfalls eine gute Korrelation (|r| = 0,86) vorliegt.

7.5 Einfluss auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung und Ankunftszeit der CO_2 -Phase

Um die maximale und minimale Reichweite der CO_2 -Ausbreitung zu einem bestimmten Zeitpunkt zu bewerten, wird das beanspruchte Reservoirvolumen mit einer relativen Häufigkeitsverteilung anstelle der Sättigungsverteilung der CO_2 -Phase dargestellt. Hierfür wird die räumliche Verteilung der relativen Häufigkeit für das Auftreten der CO_2 -Phase bestimmt, d.h. es wird in jedem Element die Anzahl der Realisationen bestimmt, bei denen die Sättigung größer Null ($S_{CO_2} > 0$) ist. Mit steigender Anzahl an Realisationen konvergiert die relative Häufigkeit gegen einen Grenzwert, welcher die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der das CO₂ an diesem Ort angekommen ist. Die räumliche Verteilung der relativen Häufigkeit ist in den Abbildungen 7.15 bis 7.19 für 21, 270 und 478 Tage (nur horizontale Modelle) dargestellt.

Die räumliche Verteilung der relativen Häufigkeit des Auftretens von CO_2 hängt unmittelbar mit dem Mittelwert und der Varianz der Ankunftszeit an einem Beobachtungsort zusammen. Ersteres beschreibt die Variabilität der Reichweite zu einer bestimmten Zeit und Letzteres die Variabilität der Ankunftszeit an einem bestimmten Ort. In Ketzin wurde an den Beobachtungsbohrungen die Ankunftszeiten des CO_2 gemessen, so dass die berechnete Reichweite zum Zeitpunkt der gemessenen Ankunftszeit und die berechneten Ankunftszeiten am Ort der Beobachtungsbohrungen verglichen werden können.

7.5.1 Vergleich der berechneten Ankunftszeit in 50 m und der gemessene Ankunftszeit in der Bohrung Ktzi200

Wie bereits in Kapitel 7.1 gezeigt wurde, kann die gemessene Ankunftszeit nach 21 Tagen in der Bohrung Ktzi200 in 50 m Entfernung zur Injektionstelle bereits mit den homogenen Modellen mit ausreichender Genauigkeit simuliert werden. Die heterogenen Modelle können für diesen Messwert keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn bieten, müssen aber für die erste Ankunftszeit ihrerseits validiert werden.

Die Beobachtungsbohrung Ktzi200 liegt im Abstand von ca. 50 m zur Injektionsbohrung. In den vertikalen Modellen kann sie mit dem vertikalen Schnitt in diesem Abstand zur Injektion verglichen werden, da die Beobachtungsbohrungen wie die Injektionsbohrung vertikal verlaufen. Die Ankunftszeit beschreibt das erstmalige Auftreten der CO₂-Phase in diesem Schnitt. In den horizontalen Modellen kann die Lage der Beobachtungsbohrung keinem Punkt eindeutig zugeordnet werden, da die geostatistischen Modelle unkonditioniert sind (siehe Kapitel 7.2). Deshalb werden alle Elemente im Radius von 50 m um die Injektion ausgewertet.

Aus der Darstellung der relativen Häufigkeit für das Auftreten der CO_2 -Phase nach 21 Tagen (Abbildungen 7.15 und 7.16) ist ersichtlich, dass die Konturlinie einer relativen Häufigkeit von 50 % sehr nah an der Ausbreitungsfront des homogenen Modells liegt und damit auch die Reichweite der CO_2 -Phase. Die 50 %-Konturlinie beschreibt den Median-Wert der Monte-Carlo-Simulation. In Tabelle 7.3 ist die statistische Auswertung des maximalen lateralen Abstandes der Ausbreitungsfront zur Injektion (die Reichweite) aus allen



Abbildung 7.7: Räumliche Verteilung der CO₂-Sättigung einer Realisation aus jedem vertikalen Modell nach 270 Tagen (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).


Abbildung 7.8: Räumliche Verteilung der CO₂-Sättigung einer Realisation aus jedem horizontalen Modell nach 270 Tagen (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.9: Räumliche Verteilung des Mittelwertes der CO₂-Sättigung in [-] der vertikalen Modelle nach 270 Tagen (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.10: Räumliche Verteilung des Mittelwertes der CO₂-Sättigung in [-] der horizontalen Modelle nach 270 Tagen (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.11: Räumliche Verteilung der Standardabweichung der CO₂-Sättigung in [-] der vertikalen Modelle nach 270 Tagen (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.12: Räumliche Verteilung der Standardabweichung der CO₂-Sättigung in [-] der horizontalen Modelle nach 270 Tagen (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.13: Räumliche Verteilung des Mittelwertes der CO₂-Sättigung in [-] der horizontalen Modelle nach 478 Tagen (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.14: Korrelationen zwischen der Sättigung der CO₂-Phase ($S_{CO_2,m}$) und dem beanspruchten Reservoirvolumen (V_{Res,CO_2})(Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).

Realisationen aufgeführt (arithmetischer Mittelwert, Standardabweichung, Extremwerte). Damit ist bei den vertikalen Modellen der arithmetische Mittelwert mit dem maximalen Abstand der 50%-Konturlinie zur Injektion vergleichbar. Bei den horizontalen Modellen repräsentieren die Tabellenwerte die Variabilität der äußersten Konturlinie, d.h. ihren radialen Abstand zur Injektion.

Die Mittelwerte der vertikalen Modelle liegen alle nahe am Wert des homogenen Modells von 49 m, der Standardfehler der Mittelwerte liegt bei 30 Realisationen nach Gl. 7.1 zwischen 0,5 m (Modell 1) und 2,0 m (Modell 8). Dies zeigt zusammen mit den 50 %-Konturlinien, dass die gemessene Ankunftszeit in der Bohrung Ktzi200 mit den heterogenen Modelle im Mittel simuliert wird. Dennoch ist aus der Variabilität der Reichweite zu erkennen, dass es Realisationen gibt, bei denen die CO_2 -Phase früher und welche, bei denen die CO_2 -Phase später eine Entfernung von 50 m Entfernung erreicht. Diese Variabilität steigt mit höherer Standardabweichung der lognormalen Permeabilitätsverteilung,



Abbildung 7.15: Räumliche relative Häufigkeit in [-] für vorhandenes CO_2 nach 21 Tagen der vertikalen Modelle (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.16: Räumliche relative Häufigkeit in [-] für vorhandenes CO₂ nach 21 Tagen der horizontalen Modelle (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.17: Räumliche relative Häufigkeit in [-] für vorhandenes CO_2 nach 270 Tagen der vertikalen Modelle (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.18: Räumliche relative Häufigkeit in [-] für vorhandenes CO₂ nach 270 Tagen der horizontalen Modelle (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.19: Räumliche relative Häufigkeit in [-] für vorhandenes CO_2 nach 478 Tagen der horizontalen Modelle (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).

steigender Korrelationslänge, höherer geometrischer Anisotropie.

Bezogen auf die Ankunftszeiten, repräsentieren die Tabellenwerte der horizontalen Modelle die Variabilität der frühesten Ankunft in einem Abstand von 50 m zur Injektion. Die minimale Reichweite liegt über 50 m in allen Monta-Carlo-Simulationen. Das bedeutet, dass in jeder Realisation die CO_2 -Phase irgendwo im Radius von 50 m um die Injektion nach 21 Tagen bereits angekommen ist. Die 50 %-Konturlinien der horizontalen Modelle sagt aus, dass nach 21 Tagen 50 % aller Realisationen in diesem Abstand zur Injektion eine CO_2 -Phase simulieren. Da diese Konturlinie nahe am Radius von 50 m verläuft, wird die gemessene Ankunftszeit in 50 m Entfernung zur Injektion auch mit den horizontalen heterogenen Modellen im Mittel gut abgebildet.

7.5.2 Vergleich der berechneten Ankunftszeit in 112 m und der gemessene Ankunftszeit in der Bohrung Ktzi202

Die Beobachtungsbohrung Ktzi202 liegt im Abstand von ca. 112 m zur Injektionsbohrung. Auch für diese wird die Ankunftszeit der vertikalen Realisationen beim erstmaligen Auftreten der CO₂-Phase im Schnitt bei 112 m bestimmt. Zusätzlich zur 50 %-Konturlinien (Abbildung 7.17) wird die Ankunftszeit in 112 m Entfernung bestimmt. Sie ist in Abbildung 7.20 dargestellt. Die mittlere Ankunftszeit von Modell 1 entspricht der Ankunftszeit des homogenen Modells von 105 Tagen. Sie wird durch eine höhere geometrische Anisotropie etwas beschleunigt (Modell 2), verzögert sich jedoch mit zunehmender Korrelationslänge und höherer Variabilität der Permeabilität ($\sigma_{\ln k}$). Die späteste mittlere Ankunftszeit beträgt 124 Tage in Modell 8. Die Varianz (bzw. Standardabweichung) der Ankunftszeit steigt mit zunehmender Korrelationslänge, höherer Anisotropie und höherer Standardabweichung der lognormalen Permeabilitätsverteilung ($\sigma_{\ln k}$). In keinem der vertikalen Modelle gibt es eine Realisation, mit der eine Ankunft nach 200 Tagen berechnet wird.

In den horizontalen Modellen kann die Lage der Beobachtungsbohrung wiederum keinem Punkt eindeutig zugeordnet werden. Deshalb müssen alle Elemente im Radius von 112 m um die Injektion ausgewertet werden. In den horizontalen Modellen, liegen 63 diskrete Elemente auf dem Radius von 112 m. Diese Elemente wurden für jede Realisation zu bestimmten Zeitpunkten ausgewertet. Damit kann die Variabilität der berechneten Ankunftszeiten erfasst werden, die durch die Heterogenität entsteht. Aufgrund der Heterogenität breitet sich die CO_2 -Phase im Gegensatz zum homogenen Modell nicht mehr streng radialsymmetrisch aus, sondern ist zusätzlich durch präferenzielle Fließwege ge-

kennzeichnet, deren Ausprägung von den geostatistischen Eingangsparametern ($\sigma_{\ln k}, a_x$, a_x : a_y) abhängt. Umso ausgeprägter die präferenziellen Fließwege sind, desto stärker variiert die Ankunftszeit in 112 m Entfernung in den einzelnen Realisationen, d.h. desto ausgeprägter ist die Streuung. Dies spiegelt sich auch in der Varianz des Abstandes der Ausbreitungsfront zur Injektionstelle wider (Abbildung 7.8) und ist in der Auswertung aller Realisationen einer Monte Carlo-Simulation an der Breite des Bereiches zu bestimmen, der die Fläche, in der kein CO₂ auftritt, von der Fläche, in der in allen Realisation das CO_2 bereits angekommen ist, trennt (Abbildung 7.18). Mit steigender Anzahl an Realisationen erscheint dieser Bereich deutlicher und der Übergang kontinuierlicher. Es gibt daher keine einzelne Ankunftszeit, sondern eine früheste Ankunftszeit, bei der eine Realisation zuerst an einem Punkt in 112 m Entfernung auftritt, eine späteste Ankunftszeit, bei der auch die letzte Realisation an allen Punkten in 112 m Entfernung angekommen ist und alle Zeiten dazwischen. Zum Zeitpunkt der gemessenen Ankunft nach 270 d in 112 m Entfernung kann aus der Häufigkeitsverteilung (Abbildungen 7.18) zum einen die Reichweite abgelesen werden, in welcher keine, alle oder 50 % aller Realisationen bereits angekommen sind und zum anderen die Häufigkeit (mit steigender Anzahl an Realisationen die Wahrscheinlichkeit), mit welcher das CO_2 in 112 m Entfernung auftritt. Im anisotropen Fall variiert dieser Wert auch im Grenzwert, welcher mit einer ausreichenden Zahl an Realisationen erreicht wird, mit der Lage auf dem Radius.

Um die Ankunftszeit mit der größten Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, die i.d.R. der Mittelwert repräsentiert, wird die Ankunftszeit in jedem der 63 Elemente in 112 m Entfernung ausgewertet, d.h. im günstigsten Fall (bei ausreichend vielen Realisationen) erhält man die Verteilungsfunktion der Ankunftszeit in einem Element. Im isotropen Fall und mit einer ausreichenden Zahl an Realisationen (Grenzwert erreicht) sollte sich für alle Elemente die gleiche Lösung ergeben. Daher können alle Ankunftszeiten in allen 63 Elementen und allen Realisationen zusammen ausgewertet werden. Wenn im anisotropen Fall die Richtung der Anisotropie nicht bekannt und damit wiederum die Lage der Beobachtungsbohrung auf dem Radius von 112 m um die Injektionsstelle nicht festgelegt ist, können die berechneten Ankunftszeiten für alle diskreten Elemente ebenfalls zusammen ausgewertet werden. Mit diesem Verfahren kann eine Aussage zur mittleren Ankunftszeit und zur Standardabweichung der Ankunftszeit gegeben werden, welche in Abbildung 7.21 für die Ankunftszeit in 112 m Entfernung zusammen mit der berechneten Verteilung dargestellt ist. Die mittlere Ankunftszeit liegt in den Modellen 1 bis 6 (108 bis 113 Tage) im Rahmen der berechneten Ankunftszeit des homogenen Modells (95 Tage am Modellrand und 118 Tage auf der Modelldiagonalen). Die mittlere Ankunftszeit in den Modellen 7 und 8 ist mit 119 und 122 Tagen um wenige Tage verzögert. Auch in den horizontalen Modellen wird die mittlere Ankunftszeit mit steigender Korrelationslänge (unabhängig in welcher Richtung) und steigender Standardabweichung der Permeabilität ($\sigma_{\ln k}$) verzögert und die Varianz der Ankunftszeit nimmt zu.

7.5.3 Bedeutung für die äquivalente Permeabilität am Standort Ketzin in 112 m von der Injektion (Ktzi202)

Nach Auswertung der Ankunftszeiten wurden die Permeabilitäten der Elemente bestimmt, an welchen das CO_2 erst zwischen 200 und 270 Tagen beobachtet wird. Diese lassen Rückschlüsse auf die vorhandene Permeabilität am Standort Ketzin im direkten Umfeld von Ktzi202 zu. Da in den vertikalen Modellen keine Realisation eine Ankunftszeit des CO_2 in 112 m Entfernung nach 200 Tagen ergibt, bezieht sich die Auswertung ausschließlich auf die horizontalen Modelle und ist in Tabelle 7.7 aufgeführt. Bezogen auf die effektive Permeabilität des horizontalen Modells von $120 \cdot 10^{-15}$ m² liegen die Werte im Mittel niedriger, mit Ausnahme von Modell 6. In diesem wird ein großes Spektrum an Werten (Faktor 100) abgedeckt. Der Medianwert liegt jedoch unterhalb der effektiven Permeabilität. Aus diesen Werten kann gefolgert werden, dass die Permeabilität lokal um Ktzi202 unter dem effektiven Wert liegen muss.

Modell Nr.	Min	Median alle in	μ $[10^{-15}]$	σ m ²]	Max	Anzahl Elemente
1	58	61	61	4	64	2
2	65	119	104	34	127	3
3	18	82	83	30	127	24
4	30	94	107	57	237	16
5	48	73	76	17	116	21
6	12	77	141	192	1143	104
7	11	46	77	76	413	138
8	8	50	72	87	886	196

Tabelle 7.7: Auswertung der Permeabilitäten der Elemente, an denen das CO_2 zwischen 200 und 270 Tagen ankommt (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).



Abbildung 7.20: Vertikale Modelle: Relative Häufigkeitsdichte (blau) und Summenhäufigkeit (schwarz) der Ankunftszeit der CO₂-Phase in 112 m um die CO₂-Injektion. Jedes Modell basiert aus 30 Realisationen. Die Normalverteilungen mit den berechneten Mittelwerten μ_{at} und Standardabweichungen μ_{at} der Ankunftszeit (Index at) in Tagen sind in rot dargestellt.



Abbildung 7.21: Horizontale Modelle: Relative Häufigkeitsdichte (blau) und Summenhäufigkeit (schwarz) der Elemente im Radius von 112 m um die CO₂-Injektion, in denen die CO₂-Phase angekommen ist. In der Auswertung sind 30 Realisationen mit 63 Elementen auf dem Radius von 112 m enthalten. Der graue Bereich wird von den maximalen und minimalen Häufigkeiten begrenzt, die Linie kennzeichnet die mittlere Häufigkeit und die Punkte die ausgewerteten Zeiten. Die Normalverteilungen mit den berechneten Mittelwerten μ_{at} und Standardabweichungen μ_{at} der Ankunftszeit (Index at) in Tagen sind in rot dargestellt.

7.6 Einfluss auf die Anteile an den Rückhaltemechanismen

Auf der betrachteten kurzen Zeitskala spielen von den Rückhaltemechanismen nur die Lösung des CO₂ im Formationswasser und die residual gebundene CO₂-Phase eine Rolle (Abbildung 2.2). Da der Injektionsprozess noch nicht abgeschlossen ist, liegt ein Teil des CO₂ noch als freie Phase vor, die sich durch das Speichergestein bewegt. Wie bereits bei den homogenen Modellen gesehen (Kapitel 7.1) liegt bei einem größeren beanspruchten Reservoirvolumen ein höherer Anteil der injizierten CO₂-Menge im Formationswasser gelöst vor. In Tabelle 7.4 ist der Anteil der CO₂-Phase (CO_{2(g)}) an der injizierten CO₂-Masse nach 270 Tagen aufgelistet. Der verbleibende Anteil entspricht dem im Formationswasser gelösten CO₂. Dieser liegt nach 270 Tagen bei den vertikalen Modellen im Mittel zwischen 26 % und 30 % und bei den horizontalen Modellen bei ca. 35 %. Die positive Korrelation zwischen dem gelösten Anteil am injizierten CO₂ zum beanspruchten Reservoirvolumen geht daher mit einer negativen Korrelation zwischen dem Anteil der CO₂-Phase und dem Reservoirvolumen einher. Letztere ist in Abbildung 7.22 dargestellt, aus welcher die sehr gute lineare Korrelation ($|r| \ge 0.89$) zwischen dem Anteil der CO₂-Phase und dem beanspruchten Reservoirvolumen hervorgeht.

Unter Annahme einer residualen CO₂-Sättigung von 0,05 (Tabelle 6.1) kann zusätzlich der Anteil der freien (d.h. mobilen) CO₂-Phase (CO_{2(g,f)}) angegeben werden. Dieser liegt aufgrund des größeren von der CO₂-Phase beanspruchten Reservoirvolumens bei den horizontalen Modellen mit ca. 38 % unter dem Anteil der vertikalen Modelle mit ca. 51 % (Tabelle 7.4). Während die heterogenen horizontalen Modelle die gleichen Ergebnisse wie das homogene horizontale Modell aufweisen, liegen die Werte der heterogenen vertikalen Modelle unter dem Wert des homogenen vertikalen Modells (54 %, Tabelle 7.1), da in den heterogenen vertikalen Modellen im Mittel ein größeres beanspruchtes Speichervolumen berechnet wird als mit dem homogenen Modell. Die lineare Korrelation zwischen der freien CO₂-Phase und dem beanspruchten Reservoirvolumen ist in Abbildung 7.23 zu sehen. Diese Korrelation kann als sehr gut eingestuft werden ($|r| \ge 0.9$).

7.7 Einfluss auf den Injektionsdruck

Der berechnete Injektionsdruck dient der Evaluierung der Modelle. Ein Vergleich mit den berechneten Werten sagt aus, wie gut die Permeabilitätsfelder der einzelnen Realisatio-



Abbildung 7.22: Korrelationen zwischen dem Anteil der CO_2 -Phase an der injizierten CO_2 -Masse $(CO_{2(g)})$ und dem beanspruchten Reservoirvolumen (V_{Res,CO_2}) (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).

nen den in Ketzin vorhandenen Zustand widerspiegeln. Über den Mittelwert aus allen Realisationen kann der zugrunde liegende geostatistische Ansatz bewertet werden. Für den Vergleich wird die absolute Differenz der gemessenen Werte zu den berechneten für jede Realisation bestimmt und aus diesen die mittlere absolute Abweichung berechnet. Die Auswertung ist für alle Modelle in Tabelle 7.8 zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass die mittlere Abweichung gering ist (0,04 bis 0,15 MPa), was den gewählten geostatistische Ansatz für die Erstellung der Permeabilitätsfelder bestätigt. Bezüglich der gewählten Parameter (Tabelle 7.2) kann gefolgert werden, dass die mittlere Abweichung der lognormalen Permeabilitätsverteilung $\sigma_{\ln k}$, steigender Korellationslänge und höherer geometrischer Anisotropie steigt. Ebenso steigt die Standardabweichung, d.h. die Unterschiede zwischen den berechneten Realisationen. Dies wird in den Abbildungen 7.24 und 7.25



Abbildung 7.23: Korrelationen zwischen dem Anteil der freien (mobilen) CO_2 -Phase an der injizierten CO_2 -Masse ($CO_{2(g,f)}$) und dem beanspruchten Reservoirvolumen (V_{Res,CO_2}) (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2).

veranschaulicht, welche den einhüllenden Druckbereich von allen berechneten Injektionsdruckverläufen einer Monte Carlo-Simulation zusammen mit dem mittleren Druckverlauf und den Messwerten dargestellt. Dem Modell 1 (vertikal und horizontal) liegen die kleinste Standardabweichung der Permeabilität $\sigma_{\ln k}$ und kleinste Korellationslänge zugrunde und Modell 8 (vertikal und horizontal) die höchsten Werte der geostatistischen Parameter (Tabelle 7.2). Damit ergeben sich mit Modell 1 die kleinste mittlere Druckabweichung zu den Messwerten und die kleinste Variabilität der berechneten Injektionsdruckverläufe und mit Modell 8 die höchste mittlere Druckabweichung und die größte Variabilität der Injektionsdruckverläufe (Tabelle 7.8). Dies liegt daran, dass mit steigender Korrelationslänge größere zusammenhängende Bereiche unmittelbar an der Injektionsbohrung höhere oder niedrigere Permeabilitäten annehmen können, die sich auf den Injektionsdruck auswirken. Kleinere Korrelationslängen hingegen bedeuten mehrere kleinere Bereiche mit ähnlichen Permeabilitäten, die um die Injektionsbohrung verteilt sind und ihren Einfluss auf den Injektionsdruck gegenseitig ausgleichen. Entsprechend variieren die berechneten Druckkurven der Modelle 2 bis 7 zwischen den Ergebnissen von Modell 1 und Modell 8 (Abbildungen 7.24 und 7.25 sowie Tabelle 7.8).

	Ve	ertikale	e Mode	elle	Ho	Horizontale Modelle					
Modell	Min	μ	σ	Max	Min	μ	σ	Max			
1	$0,\!03$	$0,\!04$	$0,\!00$	$0,\!05$	$0,\!04$	$0,\!05$	$0,\!01$	0,08			
2	$0,\!03$	$0,\!04$	$0,\!01$	$0,\!06$	$0,\!03$	0,06	$0,\!02$	$0,\!11$			
3	$0,\!03$	$0,\!05$	$0,\!01$	$0,\!10$	$0,\!03$	$0,\!05$	$0,\!01$	$0,\!11$			
4	$0,\!04$	$0,\!06$	$0,\!02$	0,12	$0,\!03$	$0,\!06$	$0,\!03$	$0,\!14$			
5	$0,\!03$	$0,\!09$	$0,\!05$	$0,\!26$	$0,\!03$	$0,\!07$	$0,\!04$	0,23			
6	$0,\!04$	$0,\!07$	$0,\!02$	$0,\!12$	$0,\!04$	$0,\!07$	$0,\!04$	0,22			
7	$0,\!03$	$0,\!09$	$0,\!04$	0,17	$0,\!03$	$0,\!11$	$0,\!08$	0,41			
8	$0,\!04$	$0,\!15$	$0,\!11$	$0,\!54$	$0,\!04$	$0,\!14$	$0,\!12$	$0,\!65$			

Tabelle 7.8: Auswertung der mittleren absoluten Druckdifferenz über 270 Tage (Werte in MPa, Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2)).

7.7.1 Bedeutung für die Permeabilitätsverteilung am Standort Ketzin

Um mit den berechneten Druckverläufen eine Aussage zum vorhandenen Permeabilitätsfeld in Ketzin zu treffen, werden zum einen die Realisationen ausgewählt, mit welchen besonders geringe Druckdifferenzen bis 0,1 MPa zu den gemessenen Werten erzielt werden und zum anderen die Realisationen, mit denen große Abweichungen über 0,15 MPa berechnet werden. Für beide Gruppen wird das mittlere Permeabilitätsfeld erzeugt. In einigen Modellen liegen alle Realisationen in der Gruppe mit einer geringen Druckdifferenz (z.B. Modell 1). Für diese ergibt sich der zugrunde liegende Mittelwert der Permeabilitätsverteilung $(42 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ bei den vertikalen und } 120 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ bei den horizontalen}$ Modellen). Bei einigen Modellen liegen nur einzelne Realisationen in der Gruppe mit einer höheren Druckabweichung, so dass nur wenige Realisationen in die Mittelung eingehen und die Mittelung damit nicht repräsentativ ist. Die meisten Realisationen in der Gruppe mit einer höheren Druckabweichung wurden mit Modell 8 (vertikal und horizontal) erzeugt, so dass für dieses Modell das Ergebnis der Mittelung in Abbildung 7.26 darge-



Abbildung 7.24: Berechnete Injektionsdrücke bis 270 Tage nach Injektionsbeginn der vertikalen Modelle (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2). Für die mittlere absolute Druckdifferenz aller Realisationen zu den Messwerten über den dargestellten Zeitraum sind Mittelwert μ_{dP} und Standardabweichung σ_{dP} in MPa angegeben.



Abbildung 7.25: Berechnete Injektionsdrücke bis 270 Tage nach Injektionsbeginn der horizontalen Modelle (Modelle 1 bis 8 basieren auf Tabelle 7.2). Für die mittlere absolute Druckdifferenz aller Realisationen zu den Messwerten über den dargestellten Zeitraum sind Mittelwert μ_{dP} und Standardabweichung σ_{dP} in MPa angegeben.

stellt ist. Das horizontale Modell zeigt, dass bei einer geringen Druckabweichung zu den Messwerten die Permeabilität um die Injektionsstelle bis zu einem Abstand von ca. 100 m erhöht und bei einer hohen Druckabweichung verringert ist. Im vertikalen Modell ist dieser Trend ebenfalls zu erkennen, wobei er hier eher zwischen 50 und 150 m liegt. Der Abstand, in welchem die Permeabilität von geringen zu hohen Werten (oder umgekehrt) wechselt, ist von der Korrelationslänge abhängig, welche in Modell 8 in horizontaler Ebene jeweils 90 m beträgt. Daher kann aus diesen Ergebnissen nicht die Länge des Bereiches mit höheren Permeabilitäten gefolgert werden, nur dass die Durchlässigkeit im Umfeld der Injektionsbohrung tendenziell etwas über dem effektiven Wert liegt.



Abbildung 7.26: Mittlere ln k-Permeabilitätsfelder aus den Realisationen von Modell 8, mit welchen eine mittlere Druckdifferenz über 270 Tage kleiner als 0,1 MPa (links) und größer als 0,15 MPa (rechts) berechnet wurden. Oben ist das vertikale Modell, unten das horizontale Modell dargestellt.

7.8 Einfluss der geostatistischen Parameter

Die sehr gute lineare Korrelation zwischen dem Anteil des injizierten CO_2 , der im Formationswasser gelöst, residual im Speichergestein gebunden oder als freie Phase vorliegt und dem von der CO_2 -Phase beanspruchten Reservoirvolumen wurde in Kapitel 7.6 gezeigt. In Kapitel 7.4 wurde die Korrelation zwischen der mittleren Sättigung der CO_2 -Phase und dem beanspruchten Reservoirvolumen dargestellt. Die Auswertung der Ergebnisse in Bezug auf die geostatistischen Parameter (Tabelle 7.2) erfolgt daher nur für die laterale Reichweite der CO_2 -Ausbreitung, die mittlere Mächtigkeit der CO_2 -Phase (nur vertikale Modelle) und das beanspruchte Reservoirvolumen. Sie ist in den Boxplots der Abbildungen 7.27 bis 7.29 für jede Monte-Carlo-Simulation dargestellt, welche den Median, die zwei Quartile und die beiden Extremwerte enthalten.



Abbildung 7.27: Boxplots der maximalen lateralen Reichweite der CO₂-Phase in Abhängigkeit von den geostatistischen Parametern, auf denen die Modelle 1 bis 8 basieren (Tabelle 7.2).

Abbildung 7.27 zeigt die Auswertung der lateralen Reichweite der CO₂-Phase. Bei den



Abbildung 7.28: Boxplots der mittleren Mächtigkeit der CO₂-Phase der vertikalen Modelle in Abhängigkeit von den geostatistischen Parametern, auf denen die Modelle 1 bis 8 basieren (Tabelle 7.2).



Abbildung 7.29: Boxplots des von der CO₂-Phase beanspruchten Reservoirvolumens in Abhängigkeit von den geostatistischen Parametern, auf denen die Modelle 1 bis 8 basieren (Tabelle 7.2).

vertikalen Modellen liegt der Median für alle Modelle nahe an den Werten des homogenen Modells von 49 m nach 21 Tagen und 209 m nach 270 Tagen (Tabelle 7.1). Nach 21 Tagen ist nur die Reichweite von Modell 8 tendenziell etwas größer als bei den anderen Modellen. Modell 8 ist durch die höhere Variabilität der Permeabilität ($\sigma_{\ln k} = 1,0$) und einer geometrischen Anisotropie mit Korrelationslängen von $a_x = 90$ m und $a_y = 30$ m gekennzeichnet. Nach 270 Tagen zeigt sich, dass die vertikalen Modelle mit höherer Variabilität der Permeabilität (Modelle 6 bis 8) tendenziell eine geringere Reichweite berechnen. Dies kann mit der größeren mittleren Mächtigkeit der CO₂-Phase erklärt werden (Abbildung 7.28), welche ebenfalls nach 270 Tagen deutlich wird. Im Gegensatz dazu wird die maximale Reichweite der horizontalen Modelle mit einer höheren Variabilität der Permeabilität (Modelle 6 bis 8) erhöht. Sie liegt über dem homogenen Wert, da die maximale Reichweite im gesamten Modell und nicht für ein Element ausgewertet wurde. Da im Mittel mit dem homogenen Ergebnis vergleichbare Werte berechnet werden (z.B. Abbildung 7.18), ist sie ein Maß für die Ausprägung der präferenziellen Fließwege. Umso weiter die maximale Reichweite von dem Wert des homogenen Modells entfernt ist, desto ausgeprägter sind die präferenziellen Fließwege. Die maximale Reichweite steigt in den horizontalen Modellen mit zunehmender Korrelationslänge (Modelle 1, 3, 5 und Modelle 6 und 8). Eine geometrische Anisotropie erhöht die maximale Reichweite ebenfalls (Modelle 2, 4, 7).

Die verschiedenen Modellansätze (vertikal und horizontal) haben auch auf das von der CO_2 -Phase beanspruchte Reservoirvolumen (und damit auf die Anteile an gelöstem, residual gebundenem und freiem CO_2) unterschiedliche Effekte (Abbildung 7.29). Mit den vertikalen Modellen steigt das berechnete Reservoirvolumen, das von der CO_2 -Phase in Anspruch genommen wird, mit höherer Variabilität der Permeabilität und relativ wenig mit höherer geometrische Anisotropie. Beide Faktoren tragen dazu bei, den Auftrieb stärker zu behindern, so dass tiefere Reservoirbereiche verstärkt genutzt werden. Größere Korrelationslängen hingegen führen in den vertikalen Modellen zu einer Reduzierung des von der CO_2 -Phase beanspruchten Volumens, welche am deutlichsten im Vergleich der Modelle 6 und 8 zu erkennen ist.

In den horizontalen Modellen wird eine gewisse Abhängigkeit der Skala auf die Effekte der geostatistischen Parameter deutlich. Während das von der CO₂-Phase beanspruchte Reservoirvolumen bei einer Veränderung der Korrelationslänge von 10 m (Modell 1) auf 30 m (Modell 3) deutlich zunimmt, ist dieser Effekt bei einer Erhöhung auf 90 m (Modell 5) nicht mehr zu erkennen. Mit der höheren Variabilität der Permeabilität hingegen tritt dieser Effekt im Vergleich der Korrelationslängen von 30 m (Modell 6) und 90 m (Modell 8) nach 478 Tagen auf. Jedoch übersteigt die Reichweite in vielen Realisationen nach 478 Tagen den Bereich der äquidistanten Diskretisierung. Daher sind insbesondere die Ergebnisse der Modelle 8 und 9 sind nur qualitativ zu bewerten.

In beiden Modellansätzen (vertikal und horizontal) steigt die Variabilität des berechneten von der CO_2 -Phase beanspruchten Reservoirvolumens mit zunehmender Variabilität der Permeabilität und zunehmender Korrelationslänge. Der Einfluss der geometrischer Anisotropie auf die Variabilität ist nicht ganz eindeutig. Zum einen ist die Richtung der Anisotropie in allen Realisationen gleich, so dass die CO_2 -Ausbreitung verstärkt in dieselbe Richtung gelenkt wird, was die Variabilität des beanspruchten Reservoirvolumens reduziert. Zum anderen erhöht die Anisotropie die Variabilität des beanspruchten Reservoirvolumens, da einige Bereiche weniger, andere hingegen verstärkt von der CO_2 -Phase in Anspruch genommen werden.

Tendenziell werden die Effekte der geometrischen Anisotropie und der Korrelationslänge durch eine höhere Variabilität der Permeabilität verstärkt. Der Einfluss der geostatistischen Parameter steigt mit fortschreitender Simulationszeit bis der Betrachtungsmaßstab (die Reichweite) die Korrelationslänge um ein Vielfaches übersteigt. Es kann daher keine eindeutige Korrelation zwischen den Ergebnisvariablen und den geostatistischen Parametern angegeben werden, da diese zum einen voneinander und zum anderen vom betrachteten Zeitraum und der Reichweite abhängen.

7.9 Vergleich von Modellergebnis und Messergebnis der 3D-Oberflächenseismik

Das Ergebnis der seismischen Messungen im Herbst 2009 (Abbildung 4.11) lässt einen weiteren Vergleich zu den horizontalen Modellen zu. Hierfür wurden nur Realisationen einbezogen, für die eine Druckdifferenz zu den Messwerten über die ersten 270 Tage nach Injektionsbeginn unter 0,1 MPa ermittelt wurde (siehe Kapitel 7.7). Die Anzahl der eingegangenen Realisationen ist in den Abbildungen 7.13 und 7.19 verzeichnet. Abbildung 7.13 zeigt das Ergebnis der mittleren CO_2 -Sättigung, in welche beispielhaft die Ausprägung der präferenziellen Fließwege zu geben. Diese ist ebenfalls in der räumlichen Verteilung der relativen Häufigkeit für das Auftreten des CO_2 in Abbildung 7.19 zu erkennen. Große Abstände zwischen den Konturlinien der CO_2 -Sättigung entstehen bei langen (und i.d.R. breiten) präferenziellen Fließwegen, kleine Abstände durch feine Strukturen, direkt an der Ausbreitungsfront. Ersteres wird durch große Korrelationslängen sowie große Variabilität

der Permeabilität $(\sigma_{\ln k})$ erzeugt und Letzteres durch kleinere geostatistische Parameter. Eine geometrische Anisotropie verstärkt ausgeprägtere Fließwege in Richtung der größeren Korrelationslänge. In einigen Realisationen (insbesondere mit höherer Korrelationslänge) reicht die Ausbreitungsfront bereits über die äquidistante Diskretisierung von 400 m hinaus. Da in diesem Bereich die effektive Permeabilität angesetzt wurde und mit Fehlern aufgrund der Diskretisierung zu rechnen ist, wurde der Bereich in den Abbildungen nicht dargestellt.

Im Vergleich zu der Interpretation der seismischen Messungen (Abbildung 4.11) ist in erster Linie zu sehen, dass die laterale Reichweite der gemessenen Ausbreitungsfront der CO₂-Phase deutlich geringer ausfällt als die berechnete. Dies kann einerseits an den unterschiedlichen Modellannahmen liegen, andererseits auch an der Auflösung und Sensitivität der 3D-Seismik. Für die hier dargestellten Modellannahmen spricht, dass die erste Ankunftszeit zuverlässig simuliert werden konnte. Dennoch sind nicht alle Heterogenitäten wie z.B. eine Porositätsverteilung enthalten. Eine große Unsicherheit bei den horizontalen Modellen ist die Modellschichtstärke. Für diese wurde die mittlere Schichtstärke des homogenen vertikalen Modells gewählt, so dass gleiche Reichweiten mit den homogenen Modellen erzielt wurden. Die mittlere CO₂-Schichtstärke der vertikalen heterogenen Modelle beträgt nach 270 Tagen im Mittel zwischen 3,1 m und 3,9 m. Unter Annahme einer vertikalen Heterogenität ist die Schichtstärke für die horizontalen Modelle zu gering und die berechnete Reichweite wird überschätzt. Dennoch ist auch mit dieser Korrektur nicht zu erwarten, dass sich die Reichweite soweit verringert, dass sie mit der derzeitigen Interpretation der seismischen Messungen in Einklang gebracht werden kann. Die Schichtstärke wurde in den Tabellen als Mittelwert über alle Elemente angegeben. Ihr Verlauf kann über die Konturlinien der vertikalen Modelle nach 270 Tagen (Abbildung 7.17) abgeschätzt werden. Im homogenen Modell hat die CO₂-Schicht im Abstand von 100 m um die Injektion eine Stärke von nur noch 3,4 m. Diese bezieht sich auf eine Schicht. Unter der Annahme von 2 Schichten sind in der Summe fast 7 m vorhanden, welche noch im Rahmen der seismischen Detektierbarkeit liegen (siehe Kapitel 4.5.1). Mit zunehmendem Abstand von der Injektion verringert sich die Schichtstärke. Ab ca. 160 m Entfernung beträgt die gesamte Schichtstärke weniger als 5 m, d.h. es wäre möglich, dass die seismische Messung die tatsächliche Reichweite nicht erfasst. Ein direkter Vergleich der gemessenen Reichweite müsste auf die berechnete Ausbreitungskonturlinie bezogen werden, in der eine Gesamtschichstärke von 3 m simuliert wird. Dies ist wiederum nur mit einer 3D-Simulation machbar. Aus einem groben Vergleich zwischen der seismischen Interpretation und den horizontalen Modellen könnte gefolgert werden, dass ausgeprägtere und breitere 148

präferenzielle Fließwege vorliegen, welche durch die höchste Korrelationslänge von 90 m erzeugt werden. Allerdings kann die Oberflächenseismik feinere laterale Strukturen nicht auflösen, da die Größe der Fresnelzone für die Stuttgart Formation ungefähr 250 m beträgt (Kapitel 4.5.1).

8 Einfluss der Faziesverteilung auf die CO₂-Speicherung am Standort Ketzin

Neben heterogenen Permeabilitätsverteilungen innerhalb einer Fazies spielen gerade in fluviatilen Systemen auch Faziesverteilungen wie die Geometrie von Sandsteinrinnen und Gesteinszementationen eine Rolle. Diese sind aufgrund unterschiedlicher geologischer Sedimentationsprozesse entstanden. In diesem Kapitel wird daher untersucht, welchen Einfluss die Geometrie der Rinnenfazies in Ketzin auf die Ausbreitung des CO₂, die Ankunftszeit in der Beobachtungsbohrung Ktzi202 und den Injektionsdruck hat.

8.1 Modellkonzept

Der Betrachtungsraum umfasst daher im Besonderen die ersten 112 m um die Injektionsbohrung und die oberen 25 m der Stuttgart Formation, in welcher die größten zusammenhängenden Abfolgen von Sandsteinen in den drei Bohrungen erkundet wurden. Da die Mächtigkeit der Rinnenfazies in diesem Bereich um die 8 m beträgt und die Rinnenbreite mehrere hundert Meter betragen kann (siehe Kapitel 4), können die Sandsteinrinnen auf dieser Betrachtungsskala als eine vertikale Schichtung betrachtet werden. Somit ist ein radialsymmetrischer Ansatz möglich, welcher mit einem zweidimensionalen vertikalen Schnitt das Modellgebiet beschreibt und die Druckausbreitung und Strömungsprozesse radialsymmetrisch um die Injektionsbohrung berechnet. Die Geometrie der Sandsteinrinnen bezieht sich daher bei diesem Maßstab nur auf die Ober- und Unterkanten der Sandsteinschichten.

Die Teufenbereiche der Sandsteinschichten wurden aus den Bohrprofilen (Norden et al., 2010) abgelesen und als Randbedingungen im Bereich der Bohrungen in allen Modellen vorgegeben. Für die Injektionsbohrung Ktzi201 wurden zwei Sandsteinschichten von 635,0 m bis 642,0 m und von 643,0 m bis 651,0 m modelliert. Im Abstand von 112 m Entfernung um die Injektion wurde der Teufenbereich für die Sandsteinschicht, welche in Ktzi202 erkundet wurde, von 627,5 m bis 635,0 m angesetzt. Die Bohrung Ktzi200 liegt nicht auf der direkten Verbindung von Ktzi201 und Ktzi202. Der erkundete Teufenbereich der Sandsteinschicht in Ktzi200 wurde daher nicht in den Modellen implementiert, so dass eine größere Variabilität der Sandsteinschichten in den ersten 112 m von der Injektion abgebildet werden kann. Die Sandsteinschichten werden mit den Modellparametern für Ketzin aus Tabelle 6.1, aber mit einer effektiven horizontalen Permeabilität von $42 \cdot 10^{-15}$ m² modelliert. Die restlichen Bereiche, welche hauptsächlich aus Ton- und Siltsteinen sowie der Anhydrit-Zementation zwischen den Sandsteinschichten gebildet werden, werden im Modell mit den gleichen Parametern, aber mit einer 100-fach geringeren Permeabilität und einer höheren Kapillardruck-Sättigungs-Beziehung belegt (siehe Anhang B). Die Modelle bilden den Teufenbereich von 627,5 m bis 660,5 m der Stuttgart Formation ab, innerhalb welchem verschiedene Schichtformen abgebildet werden (Abbildung 8.1). Es werden auch rein hypothetische Modelle untersucht, um über diese Szenarien das mögliche Spektrum und die Prozesse der CO_2 -Ausbreitung zu erfassen.



Abbildung 8.1: CO₂-Sättigung in Modellen diverser Faziesverteilungen nach 270 Tagen.

Die vertikale Diskretisierung der abgebildeten 33 m der Stuttgart Formation beträgt äqui-

distant 0,3 m. Die Diskretisierung in radialer Richtung beträgt bis zu einem Abstand von 400 m von der Injektion äquidistant 2,5 m. An diese 160 Elemente schließen 20 weitere Elemente an, deren Größen exponentiell bis zum Modellrand in 10 km Entfernung von der Injektion zunehmen.

Es werden 10 Modelle betrachtet, welche in Abbildung 8.1 dargestellt sind. Modell 1 dient als Referenzmodell, in welchem die zwei modellierten Sandsteinschichten, in den Teufenbereichen der Injektionsbohrung horizontal bis zum Modellrand durchgehen. Der erbohrte Teufenbereich der Sandsteinschicht in 112 m Entfernung wurde in diesem Modell nicht berücksichtigt, um auch den Einfluss der Steigung der Sandsteinschichten zu bestimmen. Dies geschieht in Kombination mit den Modellen 2 bis 4. In allen verläuft die obere Sandsteinschicht zwischen den erkundeten Teufenbereichen, während die untere Sandsteinschicht weiter horizontal (Modell 2), parallel zur Steigung der oberen Schicht (Modell 3) oder mit negativer Steigung (Modell 4) verläuft. Bei der unteren Schicht wird angenommen, dass sie lokal in der Bohrung Ktzi202 nicht auftritt, aber dennoch vorhanden ist und deshalb im Modell berücksichtigt wird. In den Modellen 5 und 8 wurde der Einfluss einer Verengung in der unteren (Modell 5) und in der oberen Schicht (Modell 8) untersucht. Modell 6 weist zusätzlich zu dieser Verengung in der unteren Schicht eine kleine Kontaktfläche zwischen den Schichten in 10 m Entfernung von der Injektionsstelle auf, durch welche das CO_2 von der unteren Schicht in die obere aufsteigen kann. Dieser Kontakt erfolgt im Modell über ein einzelnes Element mit einer Elementlänge von 2,5 m. Eine größere Kontaktfläche über 25 m Länge in der Entfernung von 57,5 m von der Injektion wird in Modell 7 simuliert, in welchem aber keine zusätzliche Verengung vorliegt. In Modell 9 wird eine Wölbung anstelle einer Verengung modelliert. Als letztes Szenario verläuft die untere Sandsteinschicht in 112 m Entfernung von der Injektion in die obere Schicht. Der schmale, gering permeable Bereich zwischen den Schichten bleibt hierbei über die ersten 50 m erhalten, so dass in diesem Modell nur die erkundeten Sandsteinbereiche abgedeckt werden. Da in diesem Modell das Sandsteinvolumen gegenüber dem Gesamtvolumen verringert ist, wird die effektive Permeabilität der Sandsteinschicht auf $80\cdot 10^{-15}~{\rm m^2}$ erhöht, um den berechneten Injektionsdruck an den gemessenen anzupassen.

Die Ergebnisse werden zum Zeitpunkt der gemessenen Ankunftszeit in Ktzi202 nach 270 Tagen diskutiert. Ergänzend sind die Ergebnisse nach 21 Tagen und 478 Tagen in Anhang C aufgeführt.

8.2 Einfluss auf die CO₂-Ausbreitung

Die Ankunft der CO_2 -Phase in 112 m Entfernung von der Injektion erfolgt im Referenzmodell 101 Tage nach Injektionsbeginn. Zum Zeitpunkt der gemessenen Ankunftszeit in Ktzi202, 270 Tage nach Injektionsbeginn, beträgt die maximale Ausbreitung der CO_2 -Phase im Referenzmodell 219 m in der oberen und 179 m in der unteren Schicht. Die berechnete CO_2 -Schichtstärke beträgt in 112 m Entfernung 3,0 m in der oberen und 2,4 m in der unteren Schicht. Dies liegt daran, dass sich 59 % des injizierten CO_2 in der oberen und 37 % in der unteren Schicht befinden. Der verbleibende Anteil ist aus den Sandsteinschichten in den umgebenden geringer permeablen Modellbereich eingedrungen. Da den Parametern für den geringer permeablen Bereich keine Messwerte zugrunde liegen, können keine Rückschlüsse hieraus auf den Standort Ketzin gezogen werden. Diese Ergebnisse sind zusammen mit den Ergebnissen aller berechneten Modelle in Tabelle 8.1 zusammengestellt. Da die modellierte Struktur (im Speziellen die Verengungen) die mittlere Mächtigkeit der CO_2 -Phase beeinflusst, wurde anstelle dieser die Mächtigkeit der CO_2 -Phase in 112 m Entfernung gewählt, um sie zu vergleichen.

Tabelle 8.1: Ergebnisse der Modelle diverser Faziesverteilungen nach 270 Tagen. Modell 1 bis 8 basieren auf den Geometrien der Rinnenfazies, die in den Abbildungen 8.1 und 8.2 dargestellt sind.

	1	0	ი	4	F	C	7	0	0	10	<u>ງ</u> _
Modell	1	2	3	4	9	0	(8	9	10	
Obere Sandsteinsch	icht										
$\mathbf{k}_{Sandstein} ~[10^{-15}~\mathrm{m^2}]$	42	42	42	42	42	42	42	42	42	80	20
t_{at} [d]	101	103	100	101	81	79	100	177	160	61	242
Anteil CO_2 [%]	59	60	64	61	77	82	88	43	55	(100)	22
Reichweite [m]	219	224	229	226	241	244	236	171	191	301	119
$h_{CO_2,112m}$ [m]	3,0	3,0	3,3	3,0	3,6	3,6	3,9	4,5	4,8	3,0	1,8
Untere Sandsteinsch	hicht										
$k_{Sandstein} \ [10^{-15} \ m^2]$	42	42	42	42	42	42	42	42	42	-	64
t_{at} [d]	131	130	137	167	226	252	-	108	125	-	64
Anteil CO_2 [%]	37	38	33	37	21	16	11	54	42	-	74
Reichweite [m]	179	181	174	161	131	119	71	211	191	-	266
$\mathbf{h}_{CO_2,112m} \ [\mathrm{m}]$	2,4	2,4	2,4	2,1	2,1	1,5	-	2,7	2,4	-	2,7

Die Ergebnisse der Modelle 1 bis 3 zeigen, dass die ansteigende Schicht über die ersten

112 m keinen entscheidenden Einfluss auf die Ankunftszeit in 112 m Entfernung hat. Die Aufteilung des CO_2 auf die beiden Sandsteinschichten und die maximale Ausbreitung nach 270 Tagen sind in Modell 3 um ca. 5% erhöht. Auch eine negative Steigung der unteren Sandsteinschicht in Modell 4 beeinflusst die Ausbreitung in der oberen Sandsteinschicht kaum. In der unteren Schicht ist die laterale Reichweite der CO_2 -Phase hingegen verringert und damit wird auch die Ankunft in 112 m Entfernung in dieser Schicht um ca. 30 Tage verzögert.

Die Verengung in der unteren Sandsteinschicht in Modell 5 beeinflusst auch die Ausbreitung in der oberen Schicht. Durch diese vergrößert sich der CO₂-Anteil, der in der oberen Schicht auftritt, auf 77%, so dass in diesem Modell in der oberen Schicht die Ankunft des CO_2 in 112 m Entfernung um ca. 20 Tage früher eintritt und die Reichweite der CO_2 -Phase nach 270 Tagen bereits 241 m beträgt. In der unteren Sandsteinschicht verzögert sich die Ankunftszeit auf 226 Tage nach Injektionsbeginn und auch die Reichweite verringert sich noch stärker als in Modell 4 (Tabelle 8.1). Eine zusätzliche, wenn auch geringe Verstärkung dieser Effekte wird durch die Kontaktfläche über 2,5 m Länge zwischen den Sandsteinschichten verursacht (Modell 6). Durch diese steigt der CO_2 -Anteil, welcher sich in der oberen Schicht befindet, um weitere 5 % an. Dadurch wird auch die Ankunftszeit um zwei Tage beschleunigt und die Reichweite der CO₂-Phase um 3 m vergrößert, wohingegen die Ankunftszeit in der unteren Schicht mit 252 Tagen schon fast der gemessenen entspricht und entsprechend die Reichweite der CO₂-Phase auch nur wenige Meter über den Radius von 112 m, auf dem die Beobachtungsbohrung liegt, hinaus ragt. Eine größere Kontaktfläche über 25 m Länge zwischen den Sandsteinschichten in der Entfernung von 57,5 m von der Injektion (Modell 7) erzielt den größten CO_2 -Anteil (88 %) in der oberen Schicht, da nach 270 Tagen noch kein CO₂ in der unteren Schicht über die Kontaktzone hinaus gelangt ist. Das gesamte mobile CO_2 in der unteren Sandsteinschicht bewegt sich an der Kontaktzone in die obere Schicht. Dies führt zu einer um einen Tag früheren Ankunftszeit in 112 m in der oberen Schicht gegenüber dem Referenzmodell, einer Vergrößerung der Reichweite um 17 m und einer Vergrößerung der Schichtstärke in 112 m Entfernung auf fast 4 m.

Die bis hierher betrachteten Modelle 1 bis 7 führen aufgrund ihrer Rinnengeometrie zu keiner nennenswerten Verzögerung der CO₂-Ankunftszeit gegenüber dem Referenzmodell in der oberen Schicht. Die Differenz zum gemessenen Wert wird eher vergrößert. Eine Verzögerung wird nur in der unteren Schicht simuliert, welche jedoch nicht in den Teufenbereich der gemessenen Sandsteinschicht in 112 m Entfernung von der Injektion mündet. Daher werden die Auswirkungen einer Verengung in der oberen Sandsteinschicht mit Modell 8 untersucht. Um den größtmöglichen Effekt zu erzielen, wurde vor der Verengung eine zusätzliche Aufwölbung konstruiert (Abbildung 8.1). Durch die Verengung reduziert sich der CO_2 -Anteil in der oberen Schicht auf 43 %. Die Reichweite der CO_2 -Phase nach 270 Tagen verringert sich deutlich auf 171 m und damit reduziert sich auch die Ankunftszeit in 112 m auf 177 Tage. Sie liegt jedoch noch fast 100 Tage vor der gemessenen Ankunftszeit. Unter diesen Randbedingungen übertrifft die Reichweite in der unteren Schicht mit 211 m sogar die in der oberen.

Die Ergebnisse des Modells 9 zeigen, dass die Aufwölbung ebenso wie die Verengung zu den Effekten, die mit Modell 8 simuliert werden, beitragen. In Modell 9 wird eine Aufwölbung, aber keine Verengung modelliert. Die Berechnungsergebnisse liegen zwischen den Ergebnissen der Modelle 2 (weder Aufwölbung noch Verengung) und 8 (Aufwölbung und Verengung), woraus deutlich wird, dass auch die Aufwölbung zur Verzögerung der Ankunftszeit und Verringerung der Reichweite in der oberen Schicht beiträgt, sowie den CO_2 -Anteil in dieser herabsetzt. Entsprechend steigt der CO_2 -Anteil in der unteren Schicht, so dass die Ankunftszeit hier beschleunigt und die Reichweite der CO_2 -Phase vergrößert wird.

Die bis hierher vorgestellten Modelle 1 bis 9 wurden hinsichtlich des Einflusses der Faziesverteilung u.a. auf die Ankunftszeit untersucht. Die Modelle führen in keinem Fall zu einer (auch nur annähernden) Übereinstimmung mit der gemessenen Ankunftszeit. Daher wird der Einfluss zweier unterschiedlicher effektiven Permeabilitäten in den Sandsteinschichten auf die Ausbreitung des CO₂ getestet. Hierfür wird beispielhaft in Modell 3 der oberen Sandsteinschicht eine Permeabilität von $20 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ und der unteren $64 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ zugewiesen (Modell 3a). Das arithmetische Mittel aus diesen Permeabilitäten entspricht der effektiven Permeabilität von $42 \cdot 10^{-15}$ m² aus Modell 3. Daher wird ein vergleichbarer Injektionsdruckverlauf wie mit Modell 3 (und damit in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten) erzielt. Die berechnete Ankunftszeit in der oberen Schicht von Modell 3a liegt bei 242 Tagen, die berechnete Reichweite nach 270 Tagen bei 119 m (Abbildung 8.2). Das Ergebnis kommt der gemessenen Ankunftszeit von 270 Tagen in 112 m Entfernung schon sehr nahe. Entsprechend hoch liegen auch die Werte in der unteren Sandsteinschicht, in welche 74 % des injizierten CO₂ strömen. Die Reichweite liegt hier bei 266 m. Die effektiven Permeabilitäten in den beiden Sandsteinschichten unterscheiden sich um das Dreifache, um dieses Ergebnis zu erzielen. Dieser Unterschied in der effektiven Permeabilität erscheint jedoch kaum realistisch.

Anders als in den Modellen 1 bis 9 wird in Modell 10 nur der Teufenbereich der erkundeten Sandsteinschicht in Ktzi202 in 112 m Entfernung angesetzt. Da in diesem Modell beide


Abbildung 8.2: CO₂-Sättigung nach 270 Tagen, die mit Modells 3a berechnet wurde, in dem die effektive Permeabilität der oberen Sandsteinlage $20 \cdot 10^{-15}$ m² und der unteren $64 \cdot 10^{-15}$ m² beträgt.

Sandsteinschichten in den ersten 112 m von der Injektion zusammenlaufen, wird keine Differenzierung zwischen der oberen und unteren Sandsteinschicht in den Ergebnissen vorgenommen. Wie zu erwarten, wird die Ankunftszeit in diesem Modell weitaus stärker erhöht, als es mit Modell 7 der Fall ist. Sie beträgt mit 61 Tagen ganze 39 Tage weniger. Entsprechend hoch ist auch die Reichweite der CO₂-Phase mit gut 300 m nach 270 Tagen. Dies liegt an der fast doppelt so hohen effektiven Permeabilität von $80 \cdot 10^{-15}$ m², welche erforderlich ist, um eine gute Übereinstimmung zum gemessenen Injektionsdruckverlauf zu simulieren.

8.3 Einfluss auf den berechneten Injektionsdruck

Der berechnete Injektionsdruckverlauf der Modelle 1–10 ist in Abbildung 8.3 dargestellt. Mit allen Modellen wird er in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den Messwerten simuliert. Geringe Unterschiede im Niveau können aus leicht unterschiedlichen Sandsteinvolumina, die sich aufgrund der unterschiedlichen Strukturen der Sandsteinschichten ergeben, in den ersten 112 m von der Injektion resultieren. Eine gute Möglichkeit die Druckkurven auszuwerten, bieten die Druckrelaxationen und -anstiege bei Injektionsunterbrechungen. Anhand des längsten Injektionsstopps zwischen ca. 60 bis 90 Tagen ist zu sehen, dass die gemessene Druckrelaxation bei Variierung der Steigungen in den Modellen 2 und 3 besser wiedergegeben wird als in Modell 1. Auch durch die negative Steigung der unteren Schicht in Modell 4 verläuft der berechnete Druckabfall flacher als der gemessene. Dieser Verlauf entsteht, wenn die CO_2 -Phase bei einem Injektionsstopp weniger Raum zum Expandieren hat. Da eine Expansion bei einer positiven Steigung durch den Auftrieb des CO_2 begünstigt und bei einer negativen Steigung dem Auftrieb entgegen gerichtet ist, spiegelt sich dies im berechneten Druckverlauf wieder. Verglichen mit den Messwerten wird die positive Steigung der oberen Schicht bestätigt. Eine negative Neigung der unteren Schicht erscheint hingegen weniger plausibel.

In den Modellen 5 und 6 ist ein steilerer Druckanstieg nach den Injektionsstopps als in den anderen Modellen zu erkennen. Mit Wiederaufnahme des Injektionsbetriebes wird neues CO₂-Gas ins Reservoir gedrückt, welches das vorhandene komprimiert und gleichzeitig den Druck erhöht. Mit steigender Kompressibilität des Gases verläuft der Anstieg flacher. Auch bei einer größeren anstehenden Gasmenge kann mehr komprimiert werden. Eine Verengung in der unteren Sandsteinschicht (Modelle 5 und 6) begrenzt den Kompressionsvorgang bei Wiederaufnahme der Injektion etwas, so dass der Druck schneller ansteigt. Der Vergleich mit den Messwerten zeigt, dass mit so einer starken Einschnürung nahe der Injektion in Ketzin nicht zu rechnen ist.

Modell 7 ergibt wie die Modelle 2 und 3 eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Druckverlauf. Die Verengung in Modell 8 verursacht eine Druckerhöhung über den gesamten Zeitraum, weshalb der berechnete Druck über dem gemessenen liegt. Das bedeutet, dass die effektive Permeabilität von $42 \cdot 10^{-15}$ m² für dieses Modell etwas zu niedrig angesetzt wurde. Die Druckrelaxation verläuft flacher und der Druckaufbau etwas steiler als aus den Messwerten hervorgeht. Dies ist jedoch nicht nur der Verengung zuzuschreiben, da der etwas steilere Druckanstieg und die flachere Relaxation auch in Modell 9 noch zu sehen sind, in welchem nur eine Wölbung der oberen Schicht abgebildet wird.

Modell 10 zeigt wiederum eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Druckverlauf. Nur der Druckabfall verläuft etwas zu flach. Allerdings zeigt sich bei genauerer Betrachtung der ersten 50 Tage (Abbildung 8.4), dass mit diesem Modell das gemessene Druckniveau im Anfangsbereich am besten simuliert wird. Alle anderen Modelle berechnen einen etwas höheren Druck. Das bedeutet, dass die Annahme einer größeren Gesamtmächtigkeit der Sandsteinschichten im Nahbereich der Injektion als im restlichen Modellbereich durch die Messwerte bestätigt wird. Hinzu kommt, dass die angesetzte effektive Permeabilität von $80 \cdot 10^{-15}$ m² auch näher an den am Bohrkern gemessenen Permeabilitäten liegt.

8.4 Vergleich von Modellergebnis und Messergebnis der Elektrischen Widerstands-Tomographie

Die geoelektrischen Messungen am Standort Ketzin wurden in Kapitel 4.5.2 vorgestellt. Aufgrund der Messreichweite der ERT (ca. 50 m) werden die besten Ergebnisse der Messungen zwischen den Bohrungen Ktzi201 und Ktzi200 erzielt, da auch der Abstand zwischen Ktzi201 und Ktzi202 so groß ist, dass nicht der ganze Bereich konsistent abgedeckt wird. Beide Sandsteinschichten, die in Ktzi201 erkundet wurden, treten auch in Ktzi200 im gleichen Teufebereich auf (Norden et al., 2010). Daher wird Modell 1 zum Vergleich der Berechnungsergebnisse mit den geoelektrischen Messungen herangezogen. Den Berechnungen zufolge füllen sich auch die unteren Bereiche der Sandsteinschichten, so dass mit fortschreitender Injektion zwischen Ktzi201 und Ktzi200 die auftriebsgetriebene vertikale Verteilung der CO₂-Phase nur noch in der Sättigungsverteilung aber keine Ausbreitungsfront mehr zu erkennen ist. Als Vergleichszeitpunkt wurden 86 Tage nach Injektionsbeginn gewählt. Zu diesem Zeitpunkt wird berechnet, dass ab 20 m Entfernung von der Injektion noch ca. die Hälfte der Sandsteinschichten ohne CO₂-Sättigung vorliegen (Abbildung 8.5). Die Schicht- und Modellgrenzen von Modell 1 wurden in die Messauswertung zur besseren Vergleichbarkeit eingetragen. Das vertikale Auflösungsvermögen der geoelektrischen Messung liegt bei ca. 5 m (Kapitel 4.5.2) und beträgt damit mehr als die halbe Schichtmächtigkeit einer Sandsteinrinne. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Grenze der gemessenen CO₂-Verteilung zwischen der oberen und der unteren Schicht verschmieren und auch keine scharfe CO₂-Ausbreitungsfront erkennbar ist. Dennoch ist in den Messergebnissen ein aufwärtsgerichteter Gradient zu erkennen, der bedeutet, dass der spezifische elektrische Widerstand bezogen auf die Referenzmessung nach oben zunimmt, was auf eine Zunahme der Sättigung der CO₂-Phase schließen lässt. Ab einem Abstand von 20 m von der Injektion nimmt der spezifische elektrische Widerstand bezogen auf die Referenzmessung zusätzlich in lateraler Richtung ab, was wiederum auf eine Abnahme in der lateralen Sättigungverteilung der CO₂-Phase zurückzuführen ist. Im Rahmen des Auflösungsvermögens der Elektrodenkonfiguration wird eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten CO₂-Sättigungsverlauf erzielt.



Abbildung 8.3: Gemessener und mit Modellen diverser Faziesverteilungen berechneter Injektionsdruck bis 270 Tage.



Abbildung 8.4: Gemessener und mit Modellen diverser Faziesverteilungen berechneter Injektionsdruck bis 50 Tage.



Abbildung 8.5: Gegenüberstellung der geoelektrischen Messung zwischen den Bohrungen Ktzi201 und Ktzi200 (links) und der numerischen Berechnung (rechts) 86 Tage nach Injektionsbeginn. Das Messergebnis ist auf die Referenzmessung bezogen (Quotient der spezifischen elektrischen Widerstände in [-]). In die Messauswertung wurden die im Modell 1 angesetzten Schichtund Modellgrenzen eingezeichnet.

9 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Für die Durchführung der geologischen Speicherung von CO_2 ist eine langfristige Sicherheit für Mensch und Umwelt nachzuweisen (Kühn, 2011). Hierzu werden Überwachungsmethoden eingesetzt, zu denen geophysikalische und geochemische Messungen sowie Vorhersagemodelle gehören. Mit den Modellen soll die Ausbreitung des CO_2 sowie die Dichtigkeit und Sicherheit des Reservoirs untersucht werden (Kühn, 2011). Sie sollen das Verständnis der Dynamik der CO_2 -Ausbreitung verbessern, so dass Überwachungsmaßnahmen definiert und Messnetze konzipiert werden können. Mit den Messungen können die Modelle wiederum verifiziert und kalibriert werden (History-Match). Das bedeutet, dass nur in der Kombination von Vorhersagemodellen und Messungen abgeschätzt werden kann, wo das CO_2 ist und basierend darauf mit den Modellen prognostiziert werden kann, wie es sich weiter ausbreitet.

Die Dynamik der CO₂-Ausbreitung wird u.a. durch die verschiedenen Speichermechanismen bestimmt: (1) strukturelle Rückhaltung unterhalb des Deckgesteins, (2) Immobilisierung aufgrund der Kapillarität, (3) Lösung von CO_2 in Wasser und (4) Bindung in Form von Karbonaten. Auf der hier untersuchten kurzen Zeitskala (bis 478 Tage während des Injektionsprozesses) liegt das injizierte CO_2 als separate Phase oder im Formationswasser gelöst vor. Das im Formationswasser gelöste CO_2 unterliegt nicht dem Auftrieb der Gasphase, wodurch das Risiko reduziert wird, dass es in andere geologische Bereiche entweicht oder zurück in die Atmosphäre gelangt. Der residuale Anteil der CO₂-Phase wird vom Formationswasser, das aufgrund von Kapillarkräften in den kleineren Poren gehalten wird, an einer weiteren Migration gehindert. Der verbleibende freie (d.h. mobile) Anteil an der CO_2 -Phase bewegt sich so lange, aufgrund von Druckgradienten und bedingt durch den Auftrieb, durch die Speicherformation bis er vom Deckgestein zurückgehalten wird und sich (auf längerer Zeitskala) ein stationärer Zustand ausbildet. Je mehr CO₂ im Formationswasser gelöst wird, desto weniger Porenraum wird zur Speicherung der CO₂-Phase benötigt. Je größer der residuale und der gelöste Anteil sind und desto kleiner der freie Anteil an der injizierten CO₂-Menge ist, desto höher ist auch die Sicherheit und Speicherkapazität der CO₂-Speicherung.

Insbesondere Heterogenitäten haben einen Einfluss auf die Migrationspfade des CO_2 (van der Meer, 1995) und auf die Anteile an den Speichermechanismen (Sifuentes et al., 2009) und damit auch auf die Speichersicherheit, die Speichereffizienz und die Speicherkapazität. Der Einfluss wurde in dieser Arbeit am Beispiel vom Pilotstandort Ketzin beschrieben, quantifiziert und mit Messwerten verglichen, um die Bedeutung heterogener Permeabilitätsfelder für die Dynamik der CO_2 -Speicherung zu verdeutlichen. Bei den hierfür durchgeführten Simulationen wurde auf vergleichbare Ergebnisse im Druckverlauf geachtet, da der Druck aufgrund der Kompressibilität des CO₂ ein wesentlicher Faktor für die CO₂-Speicherung ist. Nur bei gleichen Druckbedingungen kann sichergestellt werden, dass der Einfluss der Heterogenität nicht vom Einfluss des Druckes überlagert wird. So ist das beanspruchte Reservoirvolumen während der Speicherung in erster Linie vom Injektionsdruck abhängig und damit auch die Reichweite der CO₂-Ausbreitung sowie die Anteile an den Speichermechanismen. Insbesonders der Anteil des injizierten CO_2 , der in Lösung geht, wird in doppelter Hinsicht vom Druck beeinflusst: Zum einen wird mit zunehmendem Druck in einer bestimmten Menge Wasser mehr CO_2 gelöst, so dass eine höhere Massenfraktion des CO₂ vorliegt. Zum anderen liegt bezogen auf eine bestimmte injizierte CO₂-Menge mit zunehmendem Druck ein geringerer Anteil des injizierten CO₂ gelöst vor, da mit zunehmendem Druck auch die Dichte und Sättigung der CO₂-Phase steigen, so dass das CO₂ weniger Reservoirvolumen beansprucht. Das Reservoirvolumen, in welchem die Migrationspfade des CO₂ verlaufen, bestimmt die Größe der Kontaktfläche zwischen dem CO_2 und dem Formationswasser und damit die Menge des CO_2 , die in Lösung geht. Es besteht eine Korrelation zwischen dem beanspruchten Reservoirvolumen und den freien, residualen und gelösten Anteilen am injizierten CO_2 . Die residuale CO₂-Sättigung wird im Modell über die relative Permeabilitäts-Sättigungs-Beziehung definiert. Diese ist jedoch schwer zu messen, so dass in der Bestimmung des Anteils an residual gebundenem CO_2 eine große Unsicherheit liegt.

Der Pilotstandort Ketzin ist durch eine besonders hohe Kompressibilität des CO_2 gekennzeichnet, da Reservoirdruck und -temperatur in der Stuttgart Formation nahe am kritischen Punkt des CO_2 liegen. Zudem besitzt die Stuttgart Formation aufgrund Ablagerungen fluviatiler Sandsteine eine ausgeprägte Heterogenität (Förster et al., 2006). Diese kann in die Faziesverteilung (Sandsteinrinnen) und Permeabilitätsverteilung innerhalb der Sandsteinfazies untergliedert werden. Während die möglichen Verteilungen der Sandsteinrinnen im Nahbereich der Injektions- und Beobachtungsohrungen begrenzt sind, gibt es eine schier unbegrenzte Zahl an möglichen Permeabilitätsverteilungen innerhalb der Sandsteinfazies. Daher sind die Ergebnisse der Simulationen mit verschiedenen Faziesverteilungen standortspezifisch zu betrachten. Die Ergebnisse der Simulationen mit heterogenen Permeabilitätsverteilungen sind unter Berücksichtigung der Randbedingungen am Pilotstandort Ketzin (z.B. höchste Kompressibilität des CO_2) auch auf andere Standorte übertragbar.

Permeabilitätsverteilungen innerhalb einer Sandsteinfazies

Die räumliche Permeabilitätsverteilung wird durch das zugrunde liegende geostatistische Modell und dessen Parameter charakterisiert. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten geostatistischen Ansatz sind dies die Variabilität der Permeabilität ($\sigma_{\ln k}$), die Korrelationslänge und die geometrische Anisotropie (unterschiedliche Korrelationslängen in den Raumebenen). Die geostatistischen Parameter wurden in Konsistenz zur untersuchten Zeitskala (Größe des Untersuchungsraumes) und der Modelldiskretisierung gewählt. Für die kurze Zeitskala bis zu 478 Tage und dem daraus resultierenden Beobachtungsraum bis zu 400 m um die Injektionsbohrung wurde die Variabilität der Permeabilitätsverteilung mit zwei Standardabweichungen der lognormalen Permeabilität (0,5 und 1,0) beschrieben. Die horizontalen Korrelationslängen wurden zwischen 10 m, 30 m und 90 m variiert, die vertikale Korrelationslänge zwischen 0,8 m, 2,4 m und 7,2 m (bei einer Sandsteinschicht von 8 m Mächtigkeit). Die geometrische Anisotropie wurde über verschiedene Kombinationen der Korrelationslängen mit 3:1 und 1:1 (d.h. ohne Anisotropie) in der horizontalen sowie 12,5:1 und 37,5:1 in der vertikalen Ebene untersucht.

Einfluss auf die Reichweite

Bei der Ausbreitung des CO₂ in heterogenen Permeabilitätsfeldern bilden sich präferenzielle Fließwege aus, von denen die maximale Reichweite der CO₂-Phase, die Ankunftszeit und das in Anspruch genommene Reservoirvolumen abhängen. Den größten Einfluss hat die Heterogenität auf die maximale Reichweite, die über die Ausbreitungsfront bestimmt wird. Die Reichweite wird mit zunehmender Ausbildung von präferenziellen Fließwegen in der lateralen Ebene erhöht und in der vertikalen Ebene z.T. verringert. Letzteres liegt daran, dass die Ausbreitung in der vertikalen Ebene sehr stark vom Auftrieb geprägt wird. Dadurch bildet sich eine Hauptströmung direkt unterhalb der Deckschicht aus. Zusätzliche vertikal verteilte Fließpfade, die sich im heterogenen Medium ausbilden, reduzieren die Menge der Hauptströmung und damit die laterale Reichweite. Nur die Ausbildung eines bevorzugten Fließweges unterhalb der Deckschicht hat einen gegenteiligen Effekt. Die Ausprägung der präferenziellen Fließwege steigt mit zunehmender Korrelationslänge und zunehmender Variabilität der Permeabilität. Das bedeutet, dass die Reichweite mit Zunahme dieser beiden geostatistischen Parameter in der horizontale Ebene steigt und in der vertikalen verringert wird.

Die geometrische Anisotropie hat in der horizontalen und vertikalen Ebene den gleichen Effekt: Mit zunehmender Anisotropie wird die Reichweite vergrößert, da die Ausprägung der präferenziellen Fließwege verstärkt wird. In der vertikalen Ebene liegt es daran, dass mit zunehmender Anisotropie ebenfalls der Hauptfließweg unterhalb der Deckschicht begünstigt wird.

Der Einfluss der horizontalen Heterogenität auf die Reichweite ist in den betrachteten Modellen größer. Insgesamt wird daher die Reichweite der CO_2 -Ausbreitung durch die Heterogenität mit zunehmender Korrelationslänge, zunehmender Anisotropie und zunehmender Variabilität der Permeabilität erhöht. Beispielsweise wird die Reichweite nach 270 Tagen mit den kleinsten Parametern (in horizontaler Ebene) im Vergleich zum homogenen Modell (229 m) um gut 10 m (ca. 5%) auf 242 m vergrößert, während sie mit den größten geostatistischen Parametern (mit Anisotropie) über 100 m (ca. 50%) auf 343 m erhöht wird (siehe Tabelle 7.4). Dies sind mittlere Werte. Die tatsächliche Reichweite lässt sich hingegen mit zunehmenden Werten der geostatistischen Parameter voraussagen, da ebenfalls die Variabilität der Reichweite steigt, die sich aus den berechneten Realisationen ergibt. Beispielsweise beträgt in horizontaler Ebene die Standardabweichung der Reichweite vom Mittelwert nach 270 Tagen mit den kleinsten Parametern 7 m (minimale/maximale Reichweite: 231 m/256 m), während die Standardabweichung mit den größten geostatistischen Parametern (mit Anisotropie) mit 48 m (minimale/maximale Reichweite: 269 m/448 m) fast siebenmal größer ist.

Einfluss auf die Ankunftszeiten

Die Ankunftszeiten korrelieren mit den Ergebnissen zur Reichweite, da größere Reichweiten frühere Ankunftszeiten bedingen. Neben der frühesten Ankunftszeit sind auch die mittleren Werte von Bedeutung. Dies ist die Ankunftszeit mit der größten Wahrscheinlichkeit. Diese Werte liegen nahe an den Ergebnissen des homogenen Falls (Ankunft in 112 m Entfernung von der Injektion nach 105 Tagen), wobei sie geringfügig mit zunehmender Korrelationslänge und zunehmender Variabilität der Permeabilität (um bis zu 20 Tage) verzögert werden (siehe Abbildungen 7.20 und 7.21). Dieses Ergebnis gilt gleichermaßen für die vertikale und horizontale Heterogenität. Nicht zu vernachlässigen ist wieder die Variabilität der Ergebnisse, welche ebenfalls mit zunehmender Korrelationslänge und zunehmender Variabilität der Permeabilität steigt. Hierbei ist jedoch die Variabilität größer, die aus einer horizontalen Heterogenität herrührt, da die Ausbreitung in der vertikalen Ebene vom Auftrieb beeinflusst ist, welcher das CO_2 in den bevorzugten Migrationspfad unterhalb der Deckschicht lenkt. Beispielsweise liegt die Standardabweichung vom Mittelwert der Ankunftszeit in 112 m Entfernung in Abhängigkeit der vertikalen Heterogenität zwischen 9 Tagen (früheste/späteste Ankunft: 80 d/130 d, im Mittel 105 d) und 38 Tagen (früheste/späteste Ankunft: 50 d/190 d, im Mittel 124 d) und in Abhängigkeit der horizontalen Heterogenität zwischen 19 Tagen (früheste/späteste Ankunft: 60 d/175 d, im Mittel 108 d) und 57 Tagen (früheste/späteste Ankunft: 25 d/>270 d, im Mittel 122 d).

Einfluss auf die Mächtigkeit der CO₂-Phase

Die Auswirkung der Heterogenität in der vertikalen Ebene auf die mittlere Schichtmächtigkeit der CO₂-Phase sind dem Einfluss auf die Reichweite der CO₂-Phase entgegen gerichtet: Mit zunehmender Korrelationslänge und zunehmender Variabilität der Permeabilität steigt im Mittel die Mächtigkeit der CO₂-Phase. Verglichen mit dem homogenen Modell vergrößert sich die Mächtigkeit mit den kleinsten geostatistischen Parametern um 8 % auf 3,1 m (in einer Sandsteinschicht) und um 36 % auf 3,9 m mit den höchsten Parametern. Wie bei der Reichweite steigt mit den geostatistischen Parametern auch die Variabilität der Ergebnisses: Die Standardabweichung beträgt mit den kleinsten geostatistischen Parametern 0,2 m und mit den größten Parametern 1,0 m. Aufgrund der Variabilität der Ergebnisse werden in einzelnen Realisationen auch geringere Mächtigkeiten als mit dem homogenen Ansatz berechnet.

Einfluss auf das beanspruchte Reservoirvolumen, die Anteile an den Speichermechanismen und die Sättigung der CO_2 -Phase

Zusätzlich zur sehr guten Korrelation zwischen dem beanspruchten Reservoirvolumen und den freien, residualen und gelösten Anteilen am injizierten CO_2 liegt bei vergleichbaren Druckbedingungen und gleicher injizierter CO_2 -Menge auch eine Korrelation zur mittleren CO_2 -Sättigung vor. Das bedeutet, dass das beanspruchte Reservoirvolumen repräsentativ ausgewertet werden kann, um den Einfluss der Heterogenität auf die Anteile an den Speichermechanismen und die mittlere Sättigung der CO_2 -Phase zu bestimmen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Variabilität des berechneten beanspruchten Reservoirvolumens höher ist, als die der mittleren CO_2 -Sättigung und die Variabilität der Anteile an den Speichermechanismen.

In der vertikalen Ebene steigt das beanspruchte Volumen mit Erhöhung der Variabilität der Permeabilität, mit Verringerung der Korrelationslänge und geringfügig mit Erhöhung der geometrischer Anisotropie. Diese Faktoren tragen dazu bei, den Auftrieb stärker zu behindern, so dass tiefere Reservoirbereiche verstärkt genutzt werden. Die Erhöhung des beanspruchten Volumens beträgt bei den untersuchten Modellen bis zu 10 % im Vergleich zum homogenen Modell. In der horizontalen Ebene nimmt das beanspruchte Reservoirvolumen im Mittel mit Verringerung der Variabilität der Permeabilität und Verringerung der Korrelationslängen zu. Die mittleren Werte weichen jedoch max. 3%von dem homogenen Ergebnis ab.

In beiden Ebenen steigt die Variabilität des beanspruchten Reservoirvolumens mit zunehmender Variabilität der Permeabilität und zunehmender Korrelationslänge. Während die maximale Differenz zum mittleren Wert aufgrund der vertikalen Heterogenität 21 % beträgt, beläuft sie sich in horizontaler Ebene auf nur ca. 7%. Daher ist der Einfluss der horizontalen Permeabilität auf die mittlere Sättigung der CO₂-Phase und die Aufteilung auf die Speichermechanismen gering. Der Einfluss der vertikalen Permeabilität auf diese Faktoren ist hingegen bedeutsamer. Der Anteil an gelöstem CO₂ steigt um max. 6% im Vergleich zum homogenen Ergebnis. Die Ergebnisse des gelösten Anteils variieren bis zu $\pm 10\%$ zum Mittelwert. Die mittleren Sättigungen werden im Mittel um 0,01–0,02 reduziert und weichen bis zu $\pm 0,04$ vom Mittelwert ab. Da hier die mittlere Sättigung ausgewertet wurde, können lokal deutlich höhere Sättigungen auftreten, wobei diese Werte in erster Linie von den zugrunde liegenden Sättigungsbeziehungen zum Kapillardruck und zur relativen Permeabilität abhängen.

Hinweise für die Modellierung

Die räumliche Permeabilitätsverteilung ist in den seltensten Fällen bekannt. Verschiedene denkbare Realisationen, können zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Die Bandbreite der Realisationen und Ergebnisse kann mit Monte Carlo-Simulationen bewertet werden, welche sehr rechenintensiv sind. Da die mittleren Ergebnisse der heterogenen Modelle nahe an den Ergebnissen des homogenen Modells liegen, können mittlere oder wahrscheinlichste Werte bereits mit homogenen Modellen berechnet werden. Homogene Modelle können auch eingesetzt werden, wenn die Variabilität des gesuchten Ergebnisses gering ist.

Die Variabilität der Reichweite und der Ankunftszeit hängt stark von der Heterogenität ab und kann sehr hoch sein. Ist die Heterogenität nicht ausreichend charakterisiert, stellt auch die unbekannte Variabilität eine weitere Unsicherheit in der Berechnung der Reichweite und Ankunftszeit dar. Die Variabilität des beanspruchten Reservoirvolumens ist hingegen relativ gering. Je nach der Ausprägung der präferenziellen Migrationspfade werden einige Bereiche verstärkt, andere weniger genutzt. Das bedeutet, dass die räumliche Verteilung des CO_2 im Reservoir stark von der Heterogenität beeinflusst wird, das beanspruchte Volumen hingegen nur in geringem Maße. Die größte Variabilität liegt hierbei noch in der vertikalen Ebene, da die CO_2 -Phase je nach Heterogenität und Auftrieb auch tiefere Reservoirbereiche durchströmt. Entsprechend werden auch die Anteile an den Speichermechanismen hauptsächlich von der vertikalen Heterogenität beeinflusst. Aber auch hier liegen die Werte dicht an den homogenen Ergebnissen.

Ebenfalls weist die mittlere Sättigung in den untersuchten Fällen eine geringe Variabilität auf und hängt wie auch die maximale Sättigung von den auftriebsgetriebenen Prozessen in der vertikalen Ebene ab. Dabei zeigen heterogene Modelle lokal höhere Sättigungen als homogene, jedoch sind diese von den zugrunde liegenden Sättigungsbeziehungen zum Kapillardruck und zur relativen Permeabilität abhängig, die z.T. große Unsicherheiten bergen. Auch die Diskretisierung hat einen Einfluss auf die berechnete Sättigung, da innerhalb eines diskreten Elementes keine Sättigungsverteilung berechnet wird. Mit einer gröberen vertikalen Diskretisierung werden daher im Mittel größere beanspruchte Volumina mit geringeren Sättigungen der CO_2 -Phase berechnet.

Präferenzielle Fließwege bilden sich hauptsächlich lateral aus, da in der vertikalen Strömungsebene der Auftrieb zu bevorzugten Fließpfaden unterhalb der Deckschicht führt. Deshalb hat die horizontale Heterogenität einen wesentlichen Einfluss auf die maximale Reichweite und Ankunftszeit der CO₂-Ausbreitung.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Heterogenität am Beispiel vom Standort Ketzin ausgewertet, welcher von der besonders hohen Dichte- und Viskositätsdifferenz zwischen CO_2 und dem Formationswasser geprägt ist. Beides beeinflusst die Ausnutzung tieferer Reservoirbereiche und die Mächtigkeit der Migrationspfade: Umso geringer die Differenz ist, desto größer ist die Ausbreitung der CO_2 -Phase auch in tieferen Bereichen und desto größer ist die Mächtigkeit der CO_2 -Phase. Das bedeutet auch, dass der Einfluss der vertikalen Heterogenität steigt (auch auf die Reichweite und Ankunftszeit der CO_2 -Phase).

Unter bestimmten Randbedingungen können daher bereits zweidimensionale Modelle gute Hinweise auf die Ausbreitung in heterogenen Permeabilitätsfeldern geben, wenn das Reservoir durch strukturelle Einfachheit und simpler Faziesverteilung charakterisiert ist. Entsprechend der Fragestellung sind dann zweidimensionale (ggf. radialsymmetrische) vertikale Modelle oder horizontale Modelle zu wählen. Horizontale Modelle sind insbesonders für die Bewertung der maximalen Reichweite der CO₂-Phase unerlässlich. Jedoch darf der Einfluss der vertikalen Heterogenität auf die Reichweite unter anderen Reservoirbedingungen als am Standort Ketzin ggf. nicht vernachlässigt werden. Zweidimensionale (ggf. radialsymmetrische) vertikale Modelle können für die Bestimmung des beanspruchten Reservoirvolumens, der Sättigungen und der Anteile an den Speichermechanismen eingesetzt werden.

Hinweise auf die Fazies- und Permeabilitätsverteilung am Standort Ketzin

Die gemessene CO₂-Ankunftszeit in der Beobachtungsbohrung Ktzi202 (in 112 m Entfernung zur Injektionsbohrung) lässt im Vergleich zur Ankunftszeit in Ktzi200 (in 50 m Entfernung zur Injektionsbohrung) auf die Existenz einer ausgeprägten Heterogenität schließen: Mit den homogenen Modellen wird die Ankunftszeit in Ktzi202 nach ca. 100 Tagen simuliert, gemessen wurde sie nach 270 Tagen. Hingegen kann die Ankunft in Ktzi200 nach 21 Tagen mit den meisten Modellen simuliert werden. Eine hydraulische Verbindung zwischen Ktzi201 und Ktzi202 wurde jedoch mit den Pumptests nachgewiesen (Wiese et al., 2010). Die Permeabilität zwischen Ktzi201 und Ktzi202 wurde unter Ansatz einer mittleren Sandsteinmächtigkeit von 12,8 m mit den Pumptests zwischen 29 · 10⁻¹⁵ m² und $50 \cdot 10^{-15}$ m² bestimmt.

Mit dem radialsymmetrischen vertikalen Modellansatz konnte die gemessene Ankunftszeit in Ktzi202 mit nur einem Szenario simuliert werden: Hierfür wurden den zwei Sandsteinschichten, in denen die Hauptströmung zu erwarten ist, unterschiedliche effektive Permeabilitäten zugewiesen, die sich um das Dreifache unterscheiden. Die zwei Sandsteinschichten werden nur durch eine schmale zementierte Schicht getrennt und weisen ähnliche petrophysikalische Messwerte auf (Norden et al., 2010). Daher erscheint dieses Modell als wenig realistisch. Daraus kann gefolgert werden, dass der horizontalen Heterogenität eine entscheidende Rolle am Standort Ketzin zukommt.

Bei ungestörten Verläufen der zwei Sandsteinschichten dringt ein größerer Anteil des injizierten CO₂ in die obere Sandsteinschicht ein, wo sich das CO₂ schneller ausbreitet als in der unteren Schicht. Ohne Annahme einer heterogenen Permeabilitätsverteilung innerhalb der Sandsteinschicht erscheint es wenig realistisch, dass die obere Sandsteinschicht über die Bohrung Ktzi202 verläuft. Um die gemessene Ankunftszeit zu simulieren sind zudem weitere Diskontinuitäten (z.B. eine Linse) in der unteren Sandsteinschicht zwischen der Injektionsbohrung Ktzi201 und der Beobachtungsbohrung Ktzi202 weiter verringern.

Die im Vergleich zu den berechneten Werten sehr späte Ankunftszeit in Ktzi202 kann auch aus einer horizontalen heterogenen Permeabilitätsverteilung innerhalb des Sandsteins resultieren, welche die Strömung lokal beeinflusst und die Ausbreitung bevorzugt in andere Richtungen lenkt. Dies konnte mit einigen Realisationen der horizontalen Modellen simuliert werden. Die Auswertung dieser Realisationen ergab, dass die äquivalente Permeabilität lokal um Ktzi202 unterhalb des effektiven Wertes liegt.

Aus den berechneten Injektionsdrücken in den heterogenen Permeabilitätsfeldern kann

abgeleitet werden, dass die Durchlässigkeit im Umfeld der Injektionsbohrung tendenziell über dem effektiven Wert liegt. Jedoch kann die Größes des Bereiches nicht angegeben werden, da sie von den zugrunde liegenden Modellparametern (Korrelationslänge) abhängt.

Die radialsymmetrischen Modelle, die verschiedene Verläufe der Sandsteinschichten (Faziesverteilung) abbilden, geben ebenfalls Aufschlüsse zum Standort Ketzin. Hierfür sind die berechneten Druckabfälle und -anstiege aufgrund temporärer Injektionsstopps besonders geeignet. Der Vergleich mit den Messwerten bestätigt eine positive Steigung der Sandsteinschichten zwischen Ktzi201 und Ktzi202. Da in Ktzi202 eine geringere Gesamtmächtigkeit der Sandsteinschichten erkundet wurde als in Ktzi201 und Ktzi200, wurde geprüft, welche Auswirkung die Reduzierung der Gesamtmächtigkeit auf den berechneten Druckverlauf hat. In diesem Modell verläuft die untere Sandsteinschicht in 112 m Entfernung von der Injektion in die obere Schicht, so dass über das restliche Modellgebiet eine reduzierte Sandsteinmächtigkeit modelliert wurde. Aufgrund der Verringerung des Sandsteinanteils am Gesamtvolumen des Modells wurde die effektive Permeabilität der Sandsteinschicht auf $80 \cdot 10^{-15}$ m² erhöht, um den berechneten Injektionsdruck an den gemessenen anzupassen. Im Ergebnis wurden die Druckabfälle und -anstiege in guter Ubereinstimmungen mit den Messwerten berechnet. Insbesondere die ersten 50 Tage werden besser als mit den anderen Modellansätzen simuliert, mit welchen ein etwas höherer Druck berechnet wird. Damit wird die Annahme einer höheren Gesamtmächtigkeit der Sandsteinschichten im Nahbereich der Injektion als im restlichen Modellgebiet bestätigt. Hinzu kommt, dass die effektive Permeabilität in diesem Modell näher an der gemessenen Permeabilität der Bohrkerne liegt als die effektive Permeabilität ($42 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$) der anderen vertikalen radialsymmetrischen Modelle.

Die Modellergebnisse wurden auch mit den Ergebnissen einer 3D-Oberflächenseismik und geoelektrischen Messungen zwischen Ktzi201 und Ktzi200 verglichen. Jedoch konnten die geophysikalischen Messergebnisse nicht zur Bewertung der Modelle herangezogen werden, da die Messungen am Standort Ketzin an die Grenzen ihres Auflösungsvermögens und Detektierbarkeit stoßen. Dies liegt zum einen an der relativ dünnen Schicht, mit welcher sich das CO₂ (aufgrund der hohen Dichte- und Viskositätsdifferenz zum Formationswasser) ausbreitet, und zum anderen an der verhältnismäßig geringen injizierten CO₂-Menge, die aus der untersuchten Zeitskala und dem Versuchsmaßstab resultiert. Dennoch liegt im Vergleich zwischen den geophysikalischen Messwerten und den Modellierungsergebnissen Potential für weitere Untersuchungen. So eignen sich die durchgeführten Simulationen als Grundlage für geophysikalische (Vorwärts-)Modellierungen, wie bereits in Bergmann

10 Empfehlungen

Den größten Einfluss haben heterogene Permeabilitätsverteilungen auf die maximale laterale Reichweite der CO₂-Ausbreitung. Sie besitzt zudem eine hohe Variabilität und bedingt damit eine große Unsicherheit. Beides (erwartete maximale Reichweite und möglicher Spielraum) ist stark von den geostatistischen Parametern abhängig. Die Bestimmung der vorhandenen räumlichen Permeabilitätsverteilung bzw. ihrer Charakteristika, die über geostatistische Parameter definiert sind, sollte künftig im Rahmen der Standorterkundung erfolgen (Bohrungen, geophysikalische Messungen, Analogien zu bekannten Reservoiren, usw.). Nur so kann zumindest die mögliche Spannbreite der CO₂-Ausbreitung bestimmt werden, da es in heterogenen Reservoiren kaum möglich sein wird, die exakte Ausbreitung des CO₂ vorherzusagen. Für die geostatistische Charakterisierung des Reservoirs ist i.d.R. eine hohe Erkundungsdichte erforderlich, die standortspezifisch festzulegen ist.

Auch die berechnete Ankunftszeit und die mittlere Mächtigkeit der CO_2 -Phase hängen im Mittel und vor allem in ihrer Variabilität von den geostatistischen Parametern ab. Das von der CO_2 -Phase beanspruchte Reservoirvolumen hingegen wird von der Heterogenität vergleichsweise wenig beeinflusst und damit auch die Anteile an den Rückhaltemechanismen und die mittlere CO_2 -Sättigung. Der Einfluss kann jedoch in tieferen Reservoiren mit geringerer Dichte- und Viskositätsdifferenz zwischen CO_2 und Formationswasser zunehmen und ist daher auch von den Reservoirbedingungen abhängig. Er sollte daher in tieferen Reservoiren ggf. berücksichtigt werden.

Für die Berechnung der maximalen lateralen Reichweite der CO_2 -Ausbreitung ist die horizontale Heterogenität ausschlaggebend. Die Ausnutzung tiefer Reservoirbereiche, die Anteile an den Rückhaltemechanismen (z.B. der gelöste CO_2 -Anteil) und die maximale CO_2 -Sättigung werden hingegen hauptsächlich von der vertikalen Heterogenität beeinflusst. Entsprechend der Fragestellung können vereinfachte zweidimensionale Modelle gute Ergebnisse liefern. Da der Einfluss der vertikalen Heterogenität steigt je mächtiger das Reservoir bzw. die Rinnenfazies in fluviatilen Systemen ist, sollte dieser zuerst bewertet werden, bevor vereinfachende Annahmen (wie die mittlere CO_2 -Mächtigkeit) für ein zweidimensionales horizontales Modell getroffen werden. Der Ansatz einer homogenen (effektiven) Permeabilität innerhalb der Sandsteinfazies ist ausreichend, um mittlere Werte zu berechnen, jedoch nicht um die Variabilität zu bewerten.

Der Anteil der residualen CO_2 -Phase sowie die Ergebnisse der CO_2 -Sättigung hängen von den Sättigungsbeziehungen zum Kapillardruck und zur relativen Permeabilität ab, die dem Modell zugrunde liegen. Die Unsicherheit dieser Ergebnisse sollte daher durch die experimentelle Bestimmung der Sättigungsbeziehungen reduziert werden.

Für den Pilotstandort Ketzin kann aus den Modellen mit heterogenen Permeabilitätsverteilungen innerhalb der Sandsteinfazies gefolgert werden, dass die äquivalente Permeabilität im Umfeld der Injektionsbohrung gegenüber dem effektiven Wert erhöht ist, während sie lokal um die Beobachtungsbohrung in 112 m Entfernung verringert ist. Die Modelle, die verschiedene Faziesverteilungen abbilden, weisen auf eine höhere Gesamtmächtigkeit der Sandsteinschichten im Nahbereich der Injektion gegenüber dem restlichen Reservoirbereich hin. Synthetische geophysikalische Modellierungen sind demnach zu empfehlen, um die Sensitivität der Messungen bezüglich der CO_2 -Mächtigkeit, -Sättigung, -Dichte und vertikalen Verteilung (z.B. Ausbreitung der CO_2 -Phase in einer oder zwei separaten Schichten) zu testen. Auch der gelöste Anteil vom gesamten injizierten CO_2 sollte am Standort Ketzin nicht vernachlässigt werden.

A Statistische Größen

Die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Normalverteilung $\mathcal{N}(\mu_{\ln k}, \sigma_{\ln k}^2)$ mit dem Erwartungswert $\mu_{\ln k}$ und der Standardabweichung $\sigma_{\ln k}$ ist definiert als

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right)$$
(A.1)

Die Dichtefunktion der logarithmischen Normalverteilung ergibt sich mit $\mu_{\ln k} = 0$ und $\sigma_{\ln k} = 1$. Die Beziehung zur logarithmischen Normalverteilung $\mathcal{LN}(\mu, \sigma^2)$ ergibt sich aus der Transformation $Z = e^X$, d.h. der Logarithmus der lognormal verteilten Zufallsvariablen Z ist normalverteilt. Der Erwartungswert μ_z und die Varianz σ_z^2 ergeben sich über die folgenden Gleichungen aus dem Erwartungswert $\mu_{\ln k}$ und der Varianz $\sigma_{\ln k}^2$ der Normalverteilung:

$$\mu_z = e^{(\mu_{\ln k} + \sigma_y^2/2)} \tag{A.2}$$

$$\sigma_z^2 = \mu_z^2 \cdot (e^{\sigma_y^2} - 1) \tag{A.3}$$

Arithmetischer Mittelwert einer Stichprobe von n Werten

$$\bar{x}_{\text{arithm}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$
 (A.4)

Geometrischer Mittelwert einer Stichprobe von n Werten

$$\bar{x}_{\text{geom}} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n} x_i} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \ldots \cdot x_n}$$
(A.5)

Harmonischer Mittelwert einer Stichprobe von n Werten

$$\bar{x}_{\text{harm}} = \frac{n}{\sum_{i=1}^{n} \frac{1}{x_i}} = \frac{n}{\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} + \dots + \frac{1}{x_n}}$$
(A.6)

Für positive Variablen gilt die Ungleichung

$$\min(x_1, \dots, x_n) \le \bar{x}_{\text{harm}} \le \bar{x}_{\text{geom}} \le \bar{x}_{\text{arithm}} \le \max(x_1, \dots, x_n)$$
(A.7)

Median \tilde{x} einer geordneten Stichprobe (x_1, x_2, \ldots, x_n) von n Werten

$$\tilde{x} = \begin{cases} x_{\frac{n+1}{2}} & n \text{ ungerade} \\ \frac{1}{2} \left(x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1} \right) & n \text{ gerade.} \end{cases}$$
(A.8)

Korrelationskoeffizient rnach Pearson für zwei quadratisch integrierbare Zufallsvariablen X und Y

$$r = \frac{\operatorname{Cov}(X, Y)}{\sigma_X \cdot \sigma_Y} \tag{A.9}$$

mit den Standardabweichungen σ_X , σ_Y und der Kovarianz von X und Y $\operatorname{Cov}(X, Y)$. Er ist ein Maß für den Grad des linearen Zusammenhangs und kann Werte zwischen -1 und +1 annehmen. Bei einem Wert von +1 (-1) besteht ein vollständig positiver (negativer) linearer Zusammenhang zwischen den betrachteten Merkmalen. Keine lineare Korrelation liegt mit r = 0 vor. In dieser Arbeit wurde die Korrelation mit einem Korrelationskoeffizienten |r| > 0.5 als gut und |r| > 0.85 als sehr gut eingestuft.

B Eingabedateien für TOUGH2-MP

Nachfolgend sind einige Eingabedateien der berechneten homogenen Modelle aufgeführt. Das INFILE enthält alle Definitionen der Modellparameter und Berechnungsoptionen. Die MESH-Datei wurde mit der MESHMAKER-Option von TOUGH2 (Pruess et al., 1999) erstellt, welche anstelle der eigentlichen MESH-Datei aufgeführt wird, da diese deutlich übersichtlicher als die MESH-Datei ist. In der mit dem MESHMAKER erzeugten MESH-Datei wurden noch Anpassungen vorgenommen, um den Elementen die Materialien, welche im INFILE definiert wurden, zuzuweisen. Für die heterogenen Modelle mit einer räumlichen Permeabilitätsverteilung wurde die beschriebene Modifikation der Permeabilität ebenfalls in der MESH-Datei ergänzt.

B.1 Vertikale Modelle zur Modellierung einer Sandsteinschicht

B.1.1 INFILE

Verti	1 S	andst	einsc	hicht											
ROCKS	- 1 -	*_	2-	*_	3-	*	4	*	5-	*	6-	*	7-	*-	8
sand1	2	2600	.e00		.250	.042	0e-12	.042	0e-12	.014	0e-12		2.51		920.
7.2e-	-10							1.62	338E6						
13			0.15	(0.05		5.500		1.00		1.0		0.85		
7			0.65	0	.125	.32	40e-4		1.0e8		1.00				
well	2	2600	.e00		.250	.042	0e-12	.042	0e-12	.014	0e-08		2.51		920.
7.2e-	-10							1.62	338E6						
7			0.50	(0.20		1.000		0.01						
MULTI	1-	*_	2-	*_	3-	*	4	*	5-	*	6-	*	7-	*-	8
3	3	3	6												
SELEC	.2.	3.	4.	5.	6.	7	8	9	10	11	12	13	14	15.	16
1									0	0	0	1	0	0	0
	.8		.8												
START	1 -	*_	2-	*_	3-	*	4	*	5	*	6-	*	7-	*-	8
*	1	MOP:	12345	6789*	12345	56789	*1234	*	5-	*	6-	*	7-	* -	8
PARAM	1 -	*_	2-	*_	3-	*	4	*	5-	*	6-	*	7-	*-	8
29999)	9999	10003	00000	020	4	3						ę	999999	99999
		6.62	265e7		-1.						-9.81				
1.	e2														

1.E-5 1.E00 .620E+07 .200E-00 0.0 .34000000000E+02 INCON----1----*---2----*---3----*---4----*--5----*---6----*----8 TIMES----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*---7----*---8 10 1.8648e6 0.4320e7 0.6480e7 0.8640e7 1.0800e7 1.2960e7 1.5120e7 1.7280e7 2.3328e7 4.1292e7 FOFT ----1----*---2----*---3----*---4----*--5----*---6----*----8 A1 1 20.3927E+010.1963E+02 0.1250E+01 -.1000E+00 B5 1 20.3927E+010.1963E+02 0.1250E+01 -.7900E+01 10.1610E+030.8050E+03 0.5125E+02 -.1000E+00 A1 21 10.1610E+030.8050E+03 B5 21 0.5125E+02 -.7900E+01 A1 45 10.3495E+030.1748E+04 0.1113E+03 -.1000E+00 B5 45 10.3495E+030.1748E+04 0.1113E+03 -.7900E+01 A1225 10.1184E+090.5919E+09 0.1727E+05 -.1000E+00 B5225 10.1184E+090.5919E+09 0.1727E+05 -.7900E+01 COFT ----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 GOFT ----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 ENDCY----1----*---2----*---3----*---4----*--5----*---6----*----8

B.1.2 MESHMAKER

Verti	8m	Sandsteins	schicht,	bis	250m	äqui	distan	nt (2,	5m),	Rand	20km,	5000	Elem
MESHMAK	ER1-	*2-	*	-3	*	4	*	5	*	6	*	-7	-*8
RZ2D													
RADII													
1													
	0.												
EQUID													
100		2.5											
LOGAR													
17		2.E3											
LOGAR													
8		20.E3											
LAYER	1-	*2-	*	-3	*	4	*	5	*	6	*	-7	-*8
40													
	0.2	0.2	0	.2	(0.2	(0.2		0.2	0	.2	0.2
	0.2	0.2	0	.2	(0.2	().2		0.2	0	.2	0.2

0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
FNDFT1	-*	-*3	-*4	-*5	-*6	-*7	-*8

B.2 Horizontale Modelle zur Modellierung eines Quadranten einer Sandsteinschicht

B.2.1 INFILE

Hori 1 Sandsteinschicht, 1 Quadrant ROCKS----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 .250 .1200e-12 .1200e-12 .0400e-12 sand1 2 2600.e00 2.51 920. 7.2e-10 1.62338E6 0.05 5.500 0.85 13 0.15 1.00 1.0 0.65 1.00 7 0.125 .5477e-4 1.0e8 MULTI----1----*----2----*----3----*----4----*----5----*---6----*----7----*----8 3 3 3 6 $SELEC \dots 2 \dots 3 \dots 4 \dots 5 \dots 6 \dots 7 \dots 8 \dots 9 \dots 10 \dots 11 \dots 12 \dots 13 \dots 14 \dots 15 \dots 16$ 1 0 0 0 1 0 0 0 .8 .8 START----1----*----2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----7----*----8 ----*---1 MOP: 123456789*123456789*1234 ---*---5----*---6----*----8 PARAM----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 29999 9999100030000020 4 3 9999999 6.6265e7 -1. .3600e4 -9.81 1.e2 1.E-5 1.E00 .620E+07 .200E-00 0.0 .34000000000E+02 INCON----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 TIMES----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 14 1.8648e6 0.4320e7 0.5184e7 0.6048e7 0.6912e7 0.8640e7 1.0368e7 1.1232e7 1.2096e7 1.2960e7 1.5120e7 1.7280e7 2.3328e7 4.1292e7 FOFT ----1----*----2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----7----*---8 A11 1 10.1750E+020.1250E+02 0.1250E+010.1250E+01-.1400E+01 10.1750E+020.1250E+02 0.5125E+020.1250E+01-.1400E+01 A1121

A1F15	10.1750E+020.1250E+02	0.3625E+020.3625E+021400E+01
A1145	10.1750E+020.1250E+02	0.1113E+030.1250E+011400E+01
A1X33	10.1750E+020.1250E+02	0.8125E+020.8125E+021400E+01
G1181	10.3299E+050.2357E+05	0.1764E+050.1250E+011400E+01
COFT1*	-2*3*4*{	5*6*7*8
GOFT1*	-2*3*4*{	5*6*7*8
ENDCY1*	-2*3*4*5	5*6*7*8

B.2.2 MESHMAKER

Hori 2,8m Sandsteinschicht, bis 400m äquidistant (2,5m), Rand 20km, 32400 Elem MESHMAKER1----*---2---*---3---*--4----*--5---*--6---*---7---*---8 XYZ 0. NX 160 2.5 NX 20 3.9400E+006.2100E+009.7900E+001.5420E+012.4320E+013.8310E+016.0400E+019.5180E+01 1.5002E+022.3641E+023.7270E+025.8730E+027.6190E+029.8850E+021.2824E+031.6637E+03 2.1583E+032.8002E+033.6320E+034.7130E+03 NΥ 160 2.5 NΥ 20 3.9400E+006.2100E+009.7900E+001.5420E+012.4320E+013.8310E+016.0400E+019.5180E+01 1.5002E + 022.3641E + 023.7270E + 025.8730E + 027.6190E + 029.8850E + 021.2824E + 031.6637E + 032642E + 03262E + 03262E + 03262E + 03262E + 03262E2.1583E+032.8002E+033.6320E+034.7130E+03 ΝZ 1 2.8

ENDFI----1----*----2----*----3----*----4----*---5----*----6----*----7----*----8

B.3 Vertikale Modelle zur Modellierung zweier Sandsteinschichten

B.3.1 INFILE

schicht 2 Sandsteinschichten
ROCKS----1----*---2----*----4----*5----*---6----*---7----*---8
well 2 2600.e00 .250 .0420e-12 .0420e-12 .0140e-08 2.51 920.
7.2e-10 1.62338E6

Anhang B

7 0.50 0.20 1.000 0.01 .250 .0420e-12 .0420e-12 .0140e-12 sand1 2 2600.e00 2.51 920. 7.2e-10 1.62338E6 13 0.15 0.05 5.500 1.00 1.0 0.85 7 0.125 .3240e-4 1.0e8 0.65 1.00 sand2 2 2600.e00 .250 .0420e-12 .0420e-12 .0140e-12 2.51 920. 7.2e-10 1.62338E6 0.05 13 0.15 5.500 1.00 0.85 1.0 7 0.65 0.125 .3240e-4 1.0e8 1.00 .250 .0420e-14 .0420e-14 .0140e-14 shal1 2 2600.e00 2.51 920. 1.62338E6 7.2e-10 5.500 13 0.15 0.05 1.00 1.0 0.85 7 0.65 0.125 .3240e-5 1.0e8 1.00 MULTI----1----*----2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----7----*---8 3 3 6 3 SELEC....2....3....4....5....6....7....8....9...10...11...12...13...14...15...16 0 0 1 0 0 1 0 0 .8 .8 START----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 ----*---1 MOP: 123456789*123456789*1234 ---*--5----*---6----*----8 PARAM----1----*----2----*----3----*----5----*----6----*----8 29999 9999100030000020 4 3 9999999999 4.1292e7 -1. -9.81 1.e2 1.E-5 1.E00 .628E+07 .200E-00 0.0 .34000000000E+02 INCON----1----*----2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 TIMES----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*---7----*---8 3 1.8648e6 2.3328e7 4.1292e7 FOFT ----1----*---2----*---3----*---4----*---5----*---6----*----8 AX 1 10.5890E+010.0000E+00 0.1250E+01 -.9750E+01 CF 1 10.5890E+010.0000E+00 0.1250E+01 -.2535E+02 AX 21 30.2415E+030.0000E+00 0.5125E+02 -.9750E+01 BN 21 30.2415E+030.0000E+00 0.5125E+02 -.1725E+02 BS 21 20.2415E+030.0000E+00 0.5125E+02 -.1875E+02 20.2415E+030.0000E+00 CF 21 0.5125E+02 -.2535E+02 AX 45 30.5243E+030.0000E+00 0.1113E+03 -.9750E+01 30.5243E+030.0000E+00 BN 45 0.1113E+03 -.1725E+02 20.5243E+030.0000E+00 -.1875E+02 BS 45 0.1113E+03

179

CF 45	20.5243E+030.0000E+00	0.1113E+03	2535E+02
AX180	30.6967E+080.0000E+00	0.7553E+04	9750E+01
CF180	20.6967E+080.0000E+00	0.7553E+04	2535E+02
COFT1*	-2*3*4	*5*6	*7*8
GOFT1*	-2*3*4	*5*6	*7*8
ENDCY1*	-2*3*4	*5*6	*7*8

B.3.2 MESHMAKER

Verti	ЗЗm	Schicht,	bis 400m	n äquidist	ant (2,5m;), Rand	10km, 1	19800	Elemente	
MESHMAKI	ER1	*2-	*	3*	-4*	5*	6	*	7*	8
RZ2D										
RADII										
1										
	0.									
EQUID										
160		2.5								
LOGAR										
17		2.E3								
LOGAR										
3		10.E3								
LAYER	1	*2-	*	3*	-4*	5*	6	*	7*	8
110										
().3	0.3	0.	3 0	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	3 C	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	3 0	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	3 0	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	3 C	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	3 0	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	3 C	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	3 C	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	З С	.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	3 C	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	З С	.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	З С	.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	З С	.3	0.3	0.3		0.3	0.3
().3	0.3	0.	з с	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3
ENDET	4	* 0	ىلە	2 4	1 4	E	G	Ψ	7	0

180

C Ergänzende Ergebnisse

Ergebnisse der numerische Simulation mit Modellen diverser Faziesverteilungen (siehe Kapitel 8) nach 21 und 478 Tagen.

Tabelle C.1: Ergebnisse der Modelle diverser Faziesverteilungen nach 21 Tagen. Modell 1 bis 8 basieren auf den Geometrien der Rinnenfazies, die in den Abbildungen 8.1 und 8.2 dargestellt sind.

Modell	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	3a
Obere Sandstei	nsch	icht									
Anteil CO_2 [%]	54	54	57	54	66	70	59	51	55	(96)	22
Reichweite [m]	49	44	44	44	49	46	46	34	39	54	26
$Untere \ Sandsteinschicht$											
Anteil CO_2 [%]	39	40	38	40	27	24	35	43	39	-	72
Reichweite [m]	41	41	39	39	29	26	36	44	41	-	54

Tabelle C.2: Ergebnisse der Modelle diverser Faziesverteilungen nach 478 Tagen. Modell 1 bis 8 basieren auf den Geometrien der Rinnenfazies, die in den Abbildungen 8.1 und 8.2 dargestellt sind.

Modell	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	3a
Obere Sandstei	nschie	cht									
Anteil CO_2 [%]	59	61	65	62	77	83	93	44	57	(100)	23
Reichweite [m]	311	324	329	329	344	346	344	269	296	441	171
$\mathbf{h}_{CO_2,112m} \ [\mathrm{m}]$	3,6	3,9	3,9	3,9	4,2	4,5	5,1	5,4	5,4	3,6	3,6
Untere Sandste	einsch	icht									
Anteil CO_2 [%]	37	37	33	36	21	16	7	53	41	-	73
Reichweite [m]	256	256	251	236	199	179	74	301	274	-	384
$\mathbf{h}_{CO_2,112m} \ [\mathrm{m}]$	3,0	3,0	3,0	2,7	3,0	2,4	-	3,3	3,0	-	3,3



Abbildung C.1: CO₂-Sättigung in Modellen diverser Faziesverteilungen nach 21 Tagen.



Abbildung C.2: CO₂-Sättigung in Modellen diverser Faziesverteilungen nach 478 Tagen.







 ∞

Modell 2

Abbildung C.3: Gemessener und mit Modellen diverser Faziesverteilungen berechneter Injektionsdruck bis 478 Tage.

0

Injektionsdruck [Pa] 6 7 8

0

 ∞

~

9

 ∞

~

9

0

D Ergänzung im Programmcode von TOUGH2-MP

Der Ansatz der relativen Permeabilitäts-Sättigungsbeziehung nach Gl. 4.1 wurde im Programmcode von TOUGH2-MP "Utility_F.f" als IRP = 13 implementiert.

```
c Kr parameters:
c irp(nmat)=13
c rp(1,nmat) = Swir
c rp(2,nmat) = Sgir
c rp(3,nmat) = nw
c rp(4,nmat) = ng
c rp(5,nmat) = krw-endpoint
c rp(6,nmat) = krg-endpoint
с
c with the understanding that for the water relperm Corey calculation,
  the residual gas saturation needs to be set to zero:
с
      REPL=RP(5,NMAT)*((SL-RP(1,NMAT))
              /(1.-RP(1,NMAT)))**RP(3,NMAT)
     1
      REPG=RP(6, NMAT) * ((1.-SL-RP(2, NMAT)))
              /(1.-RP(1,NMAT)-RP(2,NMAT)))**RP(4,NMAT)
     1
      IF(SG.GE.RP(2,NMAT)) GOTO 883
      REPG=0.
      GOTO 882
  883 IF(SG.LT.(1.-RP(1,NMAT))) GOTO 882
      REPL=0.
  882 CONTINUE
С
c check bounds:
С
      if(REPL.lt.0.0) REPL=0.0
      if(REPG.lt.0.0) REPG=0.0
      if(REPL.gt.1.0) REPL=1.0
      if(REPG.gt.1.0) REPG=1.0
С
```

```
RETURN
```

Literaturverzeichnis

- Altunin, V. V.: Thermophysical properties of carbon dioxide. In: *Publishing House of Standards, Moscow* (auf Russisch), 1975.
- Ambrose, W. A., Lakshminarasimhan, S., Holtz, M. H., Núñez-López, V., Hovorka, S. D. und Duncan, I.: Geologic factors controlling CO₂ storage capacity and permanence: case studies based on experience with heterogeneity in oil and gas reservoirs applied to CO₂ storage. In: *Environ Geol*, Band 54:S. 1619–1633, 2008. doi:10.1007/s00254-007-0940-2.
- Battistelli, A., Calore, C. und Pruess, K.: The simulator TOUGH2/EWASG for modelling geothermal reservoirs with brines and non-condensible gas. In: *Geothermics*, Band 26(4):S. 437 - 464, 1997. ISSN 0375-6505. doi:10.1016/S0375-6505(97)00007-2. URL http://www.sciencedirect.com/science/ article/B6VCN-3SWK7PF-1/2/a895e5535a5484e1e840f1774c3e91fd.
- Bergmann, P., Lengler, U., Schmidt-Hattenberger, C., Giese, R. und Norden, B.: Modelling the geoelectric and seismic reservoir response caused by carbon dioxide injection based on multiphase flow simulation: Results from the CO₂SINK project. In: *Chemie der Erde - Geochemistry*, Band 70(Supplement 3):S. 173 - 183, 2010. ISSN 0009-2819. doi:10.1016/j.chemer.2010.05.007. Geoenergy: From Visions to Solutions, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B7CW6-50H3RPH-1/ 2/403437431b085159fa4a69d9f4cb431b.
- Beutler, G., Hauschke, N. und Nitsch, E.: Trias. Eine ganz andere Welt. Mitteleuropa im frühen Erdmittelalter, Pfeil, München, Kapitel Faziesentwicklung des Keupers im Germanischen Becken, S. 129–174. 1999.
- Borm, G. und Förster, A.: Tiefe salzwasserführende Aquifere eine Möglichkeit zur geologischen Speicherung von CO₂. In: Energiewirtschaftliche Tagesfragen - Zeitschrift für Energiewirtschaft, Recht, Technik und Umwelt, Band 8:S. 15 - 20, 2005. URL http://edoc.gfz-potsdam.de/gfz/get/7244/ 0/251026f54af4767857b9a7c3d68db737/S0001863.pdf.
- Brooks, A. und Corey, A.: Hydraulic properties of porous media. In: Colorado State University Hydrology Paper No.3, Fort Collins, Colorado, U.S.A., 1964.
- Bryant, S. L., Lakshminarasimhan, S. und Pope, G. A.: Buoyancy-dominated multiphase flow and its effect on geological sequestration of CO₂. In: *SPE Journal*, Band 13(4):S. 447-454, 2008. URL http://dx.doi.org/10.2118/99938-PA.
- Burdine, N.: Relative permeability calculations from pore-size distribution data. In: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Petroleum Transactions, Band 198:S. 71-77, 1953.
- Chadwick, A., Williams, G., Delepine, N., Clochard, V., Labat, K., Sturton, S., Buddensiek, M.-L., Dillen, M., Nickel, M., Lima, A. L., Arts, R., Neele, F. und Rossi, G.: Quantitative analysis of time-lapse seismic monitoring data at the sleipner CO₂ storage operation. In: *The Leading Edge*, Band 29(2):S. 170–177, 2010. doi:10.1190/1.3304820. URL http://link.aip.org/link/?LEE/29/170/1.

- Chalbaud, C., Robin, M., Lombard, J-M, Martin, F., Egermann, P. und Bertin, H.: Interfacial tension measurements and wettability evaluation for geological CO₂ storage. In: *Advances in Water Resources*, Band 32(1):S. 98 109, 2009. ISSN 0309-1708. doi: 10.1016/j.advwatres.2008.10.012. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VCF-4TT36RF-1/2/34718e99240c4c44c827716587924703.
- Chilès, J.-P. und Delfiner, P.: *Geostatistics: modeling spatial uncertainty*. John Wiley & Sons, Inc. Wiley Series in Probability and Statistics, 1999.
- Chiquet, P., Broseta, D. und Thibeau, S.: Wettability alteration of caprock minerals by carbon dioxide. In: *Geofluids*, Band 7(2):S. 112–122, 2007. ISSN 1468-8123. doi:10.1111/j.1468-8123.2007.00168.x.
- Chou, I-M.: Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O. III: Solubilities of halite in vapor-saturated liquids above 445°C and redetermination of phase equilibrium properties in the system NaCl-H₂O to 1000°C and 1500 bars. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Band 51(7):S. 1965 - 1975, 1987. ISSN 0016-7037. doi:10.1016/0016-7037(87)90185-2. URL http://www.sciencedirect.com/ science/article/B6V66-488Y3PK-13V/2/4ee2bafd58dbdae5bf43a29b1338ff98.
- Class, H.: Models for non-isothermal compositional gas-liquid flow and transport in porous media. Habilitation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Germany, 2008. URL http://elib. uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2009/3847/.
- Clauser, C.: Permeability of crystalline rocks. In: EOS, Transactions, American Geophysical Union, Band 73:S. 233, 237-238, 1992.
- DIN EN 1918-1: Gas supply systems, underground gas storage, part 1: Functional recommendations for storage in aquifers. Beuth Verlag GmbH, 1998.
- Ennis-King, J. und Paterson, L.: Reservoir engineering issues in the geological disposal of carbon dioxide. In: Williams, David, Durie, Bob, McMullan, Patrick, Paulson, Colin und Smith, Andrea (Hg.) *Greenhouse Gas Control Technologies 5.* 2001, S. 290–295.
- Ennis-King, J. und Paterson, L.: Coupling of geochemical reactions and convective mixing in the long-term geological storage of carbon dioxide. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Band 1(1):S. 86-93, 2007. ISSN 1750-5836. URL http://www.sciencedirect.com/science/ article/B83WP-4NBR48X-1/2/74b4cb407c2a187ceaa90b29ade7b7f3.
- Espinoza, D. N. und Santamarina, J. C.: Water-CO₂-mineral systems: Interfacial tension, contact angle, and diffusion – implications to CO₂ geological storage. In: *Water Resour. Res.*, Band 46(7):S. W07537–, 2010. ISSN 0043-1397. URL http://dx.doi.org/10.1029/2009WR008634.
- Farajzadeh, R., Salimi, H., Zitha, P.L.J. und Bruning, J.: Numerical simulation of density-driven natural convection in porous media with application for CO₂ injection projects. In: SPE International, Band SPE 107381, 2007.
- Flett, M., Gurton, R. und Weir, G.: Heterogeneous saline formations for carbon dioxide disposal: Impact of varying heterogeneity on containment and trapping. In: *Journal of Petroleum Science and Engineering*,

Band 57(1-2):S. 106-118, 2007. ISSN 0920-4105. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VDW-4MG1P1G-2/2/68b42f95e1b0ee6b2891f76a44049a1b.

- Förster, A., Giese, R., Juhlin, C., Norden, B. und Springer, N.: The geology of the CO₂SINK site: From regional scale to laboratory scale. In: *Energy Procedia*, Band 1(1):S. 2911-2918, 2009. ISSN 1876-6102. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B984K-4W0SFYG-FD/2/ 6f816457a845ba2536f3499105e04153.
- 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. und Hurter, S.: Baseline characterization of the CO₂SINK geological storage site at Ketzin, Germany. In: *Environmental Geosciences*, Band 13(3):S. 145-161, 2006. URL http://eg.geoscienceworld.org/cgi/content/abstract/13/ 3/145.
- Förster, A., Schöner, R., Förster, H.-J., Norden, B., Blaschke, A.-W., Luckert, J., Beutler, G., Gaupp, R. und Rhede, D.: Reservoir characterization of a CO₂ storage aquifer: The upper triassic stuttgart formation in the northeast german basin. In: *Marine and Petroleum Geology*, Band 27(10):S. 2156 – 2172, 2010. ISSN 0264-8172. doi:10.1016/j.marpetgeo.2010.07.010. URL http://www.sciencedirect. com/science/article/B6V9Y-50NBNVP-2/2/b8a5f1364653e2eab5651479024373fe.
- Franz, M.: Litho- und Leitflächenstratigraphie, Chronostratigraphie, Zyklo- und Sequenzstratigraphie des Keupers im östlichen Zentraleuropäischen Becken (Deutschland, Polen) und Dänischen Becken (Dänemark, Schweden). Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät III der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Institut für Geowissenschaften, Halle (Saale), 2008. URL http://nbn-resolving. de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000015279.
- Frykman, P., Zink-Jørgensen, K., Bech, N., Norden, B., Förster, A. und Larsen, M.: Site characterization of fluvial, incised-valley deposits. In: *Proceedings of the CO2SC Symposium on Site Characterization* for CO₂ Geological Storage. 2006, S. 121–123. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California, March 20-22, 2006.
- Gaus, I.: Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. In: International Journal of Greenhouse Gas Control, Band 4(1):S. 73-89, 2010. ISSN 1750-5836. doi:10.1016/j.ijggc.2009.09.015. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B83WP-4XKSY3T-1/2/1607d6daddb03048627d59695f95f2e5.
- Gaus, I., Audigane, P., André, L., Lions, J., Jacquemet, N., Durst, P., Czernichowski-Lauriol, I. und Azaroual, M.: Geochemical and solute transport modelling for CO₂ storage, what to expect from it? In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Band 2(4):S. 605 - 625, 2008. ISSN 1750-5836. doi:10.1016/j.ijggc.2008.02.011. TCCS-4: The 4th Trondheim Conference on CO₂ Capture, Transport and Storage, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B83WP-4S862DK-1/2/ e5bbe129a7233a4cca4e5d33e9b3cc2c.
- Gelhar, L. W.: Stochastic subsurface hydrology from theory to applications. In: Water Resour. Res., Band 22(9S):S. 135S-145S, 1986. ISSN 0043-1397. URL http://dx.doi.org/10.1029/ WR022i09Sp0135S.

- GEOTECHNOLOGIEN: Die geologische Speicherung von CO₂ Aktuelle Forschungsergebnisse und Perspektiven. Science Report, Koordinierungsbüro GEOTECHNOLOGIEN, Potsdam, 2009. (GEOTECH-NOLOGIEN Science Report No. 14).
- Giese, R., Henninges, J., Lüth, S., Morozova, D., Schmidt-Hattenberger, C., Würdemann, H., Zimmer, M., Cosma, C. und Juhlin, C.: Monitoring at the CO₂ sink site: A concept integrating geophysics, geochemistry and microbiology. In: *Energy Procedia*, Band 1(1):S. 2251-2259, 2009. ISSN 1876-6102. doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.293. Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B984K-4W0SFYG-BC/2/d4cb43e95a9c3e4de33b2465a5d5b9c6.
- Grotzinger, J., H., Jordan T., Press, F. und Siever, R.: *Allgemeine Geologie*. Berlin ; Heidelberg : Spektrum, Akad. Verl., fünfte Auflage, 2008.
- Gunther, W., Bachu, S. und Benson, S.: The role of hydrogeological and geochemical trap in sedimantary basin for secure geological storage of carbon dioxide. In: *Geological Society, London, Special Publications*, Band 233:S. 129–145, 2004. doi:10.1144/GSL.SP.2004.233.01.09.
- Han, W. S., Lee, S.-Y., Lu, C. und McPherson, B. J.: Effects of permeability on CO₂ trapping mechanisms and buoyancy-driven CO₂ migration in saline formations. In: *Water Resour. Res.*, Band 46(7):S. W07510, 2010. ISSN 0043-1397. URL http://dx.doi.org/10.1029/2009WR007850.
- Helmig, R.: Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface: A Contribution to the Modeling of Hydrosystems. Springer Berlin / Heidelberg, 1997.
- Hovorka, S. D., Doughty, C., Benson, S. M., Pruess, K. und Knox, P. R.: The impact of geological heterogeneity on CO₂ storage in brine formations: a case study from the texas gulf coast. In: *Geological Society, London, Special Publications*, Band 233(1):S. 147–163, 2004. doi:10.1144/GSL. SP.2004.233.01.10. http://sp.lyellcollection.org/cgi/reprint/233/1/147.pdf, URL http: //sp.lyellcollection.org/cgi/content/abstract/233/1/147.
- IPCC: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005. URL http://www.ipcc.ch/ipccreports/ special-reports.htm.
- Ivanova, A., Kashubin, A., Juhojuntti, N., Kummerow, J., Henninges, J., Juhlin, C., Lüth, S. und Ivandic, M.: Monitoring and volumetric estimation of injected CO₂ using 4D seismic, petrophysical data, core measurements and well logging: a case study at Ketzin, Germany. In: *Geophysical Prospecting*, 2012. ISSN 1365-2478. doi:10.1111/j.1365-2478.2012.01045.x.
- Jahangiri, H. R. und Zhang, D.: Effect of spatial heterogeneity on plume distribution and dilution during CO₂ sequestration. In: International Journal of Greenhouse Gas Control, Band In Press, Corrected Proof:S. -, 2010. ISSN 1750-5836. doi:10.1016/j.ijggc.2010.10.003. URL http://www.sciencedirect. com/science/article/B83WP-51F1SRH-1/2/1f045402fcbf4a01e4b8206b623dcef0.
- Juanes, R., Spiteri, E. J., Orr, Jr., F. M. und Blunt, M. J.: Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage. In: *Water Resour. Res.*, Band 42:S. -, 2006. URL http://dx.doi.org/10. 1029/2005WR004806.
- Juhlin, C., Giese, R., Zinck-Jørgensen, K., Cosma, C., Kazemeini, H., Juhojuntti, N., Lüth, S., Norden, B. und Förster, A.: 3D baseline seismics at Ketzin, Germany: The CO₂SINK project. In: *Geophysics*, Band 72(5):S. B121-B132, 2007. doi:10.1190/1.2754667. URL http://link.aip.org/link/?GPY/72/ B121/1.
- Kazemeini, S. H., Juhlin, C. und Fomel, S.: Monitoring CO₂ response on surface seismic data; a rock physics and seismic modeling feasibility study at the CO₂ sequestration site, Ketzin, Germany. In: *Journal of Applied Geophysics*, Band 71(4):S. 109 - 124, 2010. ISSN 0926-9851. doi:10.1016/j. jappgeo.2010.05.004. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VFC-5093N3M-1/ 2/4712629cedf4458b6c1129fdb80375d3.
- Kempka, T., Kühn, M., Class, H., Frykman, P., Kopp, A., Nielsen, C.M. und Probst, P.: Modelling of CO₂ arrival time at Ketzin - Part I. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Band 4(6):S. 1007 - 1015, 2010. ISSN 1750-5836. doi:10.1016/j.ijggc.2010.07.005. CO₂ Storage at the EGU General Assembly 2009, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B83WP-50SGB6Y-2/2/ e1b1cf56d490e94bbda9f40f1c9fb014.
- Kiessling, D., Schmidt-Hattenberger, C., Schuett, H., Schilling, F., Krueger, K., Schoebel, B., Danckwardt, E. und Kummerow, J.: Geoelectrical methods for monitoring geological CO₂ storage: First results from cross-hole and surface-downhole measurements from the CO₂SINK test site at Ketzin (Germany). In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Band 4(5):S. 816 826, 2010. ISSN 1750-5836. doi:10.1016/j.ijggc.2010.05.001. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B83WP-50C6BRR-1/2/bc7a183a97e98d80d9dab6503d47f222.
- Kitanidis, P. K.: The concept of the dilution index. In: *Water Resour. Res.*, Band 30(7):S. 2011-2026, 1994. ISSN 0043-1397. URL http://dx.doi.org/10.1029/94WR00762.
- Klinkenberg, L. J.: The permeability of porous media to liquids and gases. In: API Drilling and Production Practice, S. 200–213, 1941.
- Kneafsey, T. und Pruess, K.: Laboratory flow experiments for visualizing carbon dioxide-induced, densitydriven brine convection. In: *Transport in Porous Media*, Band 82(1):S. 123-139, 2010. URL http: //dx.doi.org/10.1007/s11242-009-9482-2.
- Knopf, S., May, F., Müller, C. und Gerling, J. P.: Neuberechnung möglicher Kapazitäten zur CO₂-Speicherung in tiefen Aquifer-Strukturen. In: *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, Band 4:S. 76-80, 2010. URL http://www.bgr.bund.de/cln_160/nn_1038746/DE/Themen/Geotechnik/CO2-Speicherung/ Downloads/ET-knopf-2010,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/ET-knopf-2010. pdf.
- Kobus, H. und De Haar, U.: Perspektiven der Wasserforschung. Technischer Bericht, Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1995.

- Kopp, A.: Evaluation of CO₂ Injection Processes in Geological Formations for Site Screening. Dissertation, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Germany, Mitteilungsheft Nr. 182, 2009. URL http://elib.uni-stuttgart.de/opus/frontdoor.php?source_opus=4518&la=de.
- Kopp, A., Class, H. und Helmig, R.: Investigations on CO₂ storage capacity in saline aquifers: Part 1. dimensional analysis of flow processes and reservoir characteristics. In: International Journal of Greenhouse Gas Control, Band 3(3):S. 263-276, 2009. ISSN 1750-5836. URL http://www.sciencedirect. com/science/article/B83WP-4V1MFNV-1/2/8e72881ea93a2d52626d36a755d2976e.
- Kühn, M.: CO₂-speicherung. Chancen und Risiken. In: Chemie in unserer Zeit, Band 45:S. 126–138, 2011. doi:10.1002/ciuz.201100538.
- Law, D. H.-S. und Bachu, S.: Hydrogeological and numerical analysis of CO₂ disposal in deep aquifers in the alberta sedimentary basin. In: *Energy Convers. Mgmt*, Band 37:S. 1167–1174, 1996.
- Lengler, U., Lucia, M. De und Kühn, M.: The impact of heterogeneity on the distribution of CO₂: Numerical simulation of CO₂ storage at ketzin. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Band 4(6):S. 1016 – 1025, 2010. ISSN 1750-5836. doi:10.1016/j.ijggc.2010.07.004. CO₂ Storage at the EGU General Assembly 2009, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B83WP-50RMPV2-1/2/2a7a372353271e2c24b58ad6a3189e39.
- Lenhard, R. J., Parker, J. C. und Mishra, S.: On the correspondence between brooks-corey and van genuchten models. In: Journal of Irrigation and Drainage Engineering, Band 115(4):S. 744-751, 1989. doi:10.1061/(ASCE)0733-9437(1989)115:4(744). URL http://link.aip.org/link/?QIR/115/744/1.
- Leverett, M.C.: Capillary behavior in porous solids. In: Transactions of the Society of Petroleum Engineers, S. 152-169, 1941.
- Lindeberg, E.: Escape of CO₂ from aquifers. In: Energy Conversion and Management, Band 38(Supplement 1):S. S235-S240, 1997. ISSN 0196-8904. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2P-4DS9V40-1D/2/f3553b765da903155f4cf624f4ce6832.
- Lindeberg, E. und Wessel-Berg, D.: Vertical convection in an aquifer column under a gas cap of CO₂. In: *Energy Conversion and Management*, Band 38(Supplement 1):S. S229-S234, 1997. ISSN 0196-8904. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2P-4DS9V40-1C/2/ 2ea3b8d1a2a92d3683a9328479e17e8a.
- Martens, S., Liebscher, A., Möller, F., Würdemann, H., Schilling, F. und Kühn, M.: Progress report on the first european on-shore CO₂ storage site at Ketzin (Germany) – second year of injection. In: *Energy Procedia*, Band 4:S. 3246 – 3253, 2011. ISSN 1876-6102. doi:10.1016/j.egypro.2011.02.243. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, URL http://www.sciencedirect. com/science/article/B984K-52HJH2J-28/2/837d30a1827446b24e97db2658474ae2.
- Müller, N.: Supercritical CO₂-brine relative permeability experiments in reservoir rocks literature review and recommendations. In: *Transport in Porous Media*, Band 87:S. 367–383, 2011. ISSN 0169-3913. 10.1007/s11242-010-9689-2, URL http://dx.doi.org/10.1007/s11242-010-9689-2.

- Nordbotten, J. M., Celia, M. A. und Bachu, S.: Injection and storage of CO₂ in deep saline aquifers: Analytical solution for CO₂ plume evolution during injection. In: *Transport in Porous Media*, Band 58:S. 339-360, 2005. doi:10.1007/s11242-004-0670-9. URL http://www.springerlink.com/ content/k1175789tt596647/.
- Norden, B., Förster, A., Vu-Hoang, D., Marcelis, F., Springer, N. und Le Nir, I.: Lithological and petrophysical core-log interpretation in CO₂SINK, the european CO₂ onshore research storage and verification project. In: SPE Society of Petroleum Engineers, Band SPE 115247:S. 179–192, 2010.
- Obi, E.-O. I. und Blunt, M. J.: Streamline-based simulation of carbon dioxide storage in a north sea aquifer. In: *Water Resour. Res.*, Band 42:S. -, 2006. URL http://dx.doi.org/10.1029/2004WR003347.
- Pebesma, E. J.: Multivariable geostatistics in s: the gstat package. In: Computers & Geosciences, Band 30(7):S. 683 691, 2004. ISSN 0098-3004. doi:10.1016/j.cageo.2004. 03.012. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V7D-4CG2GW9-4/2/537028a8cc4072e874d406ee730175a4.
- Phillips, S.L., Igbene, A., Fair, J.A., Ozbek, H. und Tavana, M.: A technical databook for geothermal energy utilization. In: Lawrence Berkeley National Laboratory. LBNL Paper, Band LBL-12810, 1981. URL http://escholarship.org/uc/item/5wg167jq.
- Potter, R. W., Babcock, R. S. und Brown, D. L.: A new method for determining the solubility of salts in aqueous solutions at elevated temperatures. In: *J Res US Geol Surv*, Band 5(3):S. 389–395, 1977.
- Prevedel, B., Wohlgemuth, L., Henninges, J., Krüger, K., Norden, B., Förster, A. und CO2SINK Drilling Group: The CO₂SINK boreholes for geological storage testing. In: *Scientific Drilling*, Band 6:S. 32–37, 2008. doi:10.2204/iodp.sd.6.04.2008.
- Pruess, K.: ECO2N: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl, and CO₂. Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, Berkeley, CA 94720, 2005. LBNL-57952.
- Pruess, K., Oldenburg, C. und Moridis, G.: TOUGH2 USER'S GUIDE, VERSION 2.0. Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, Berkeley, California 94720, 1999. LBNL-43134.
- Pruess, K. und Spycher, N.: ECO2N a new TOUGH2 fluid property module for studies of CO₂ storage in saline aquifers. In: *PROCEEDINGS*, *TOUGH Symposium*, 2006.
- Pruess, Karsten und Müller, Nadja: Formation dry-out from CO₂ injection into saline aquifers: 1. effects of solids precipitation and their mitigation. In: *Water Resour. Res.*, Band 45:S. -, 2009. URL http: //dx.doi.org/10.1029/2008WR007101.
- Redlich, O. und Kwong, J. N. S.: On the thermodynamics of solutions. v. an equation of state. fugacities of gaseous solutions. In: *Chem. Rev.*, Band 44:S. 233–244, 1949.

- Renard, Ph. und de Marsily, G.: Calculating equivalent permeability: a review. In: Advances in Water Resources, Band 20(5-6):S. 253-278, 1997. ISSN 0309-1708. URL http://www.sciencedirect.com/ science/article/B6VCF-466FVX9-1/2/ca4b8bc4c42b3afd071f1c50200cc7f3.
- Rochelle, C. A., Czernichowski-Lauriol, I. und Milodowski, A. E.: The impact of chemical reactions on CO₂ storage in geological formations: a brief review. In: *Geological Society, London, Special Publications*, Band 233(1):S. 87–106, 2004. doi:10.1144/GSL.SP.2004.233.01.07. http://sp.lyellcollection.org/cgi/reprint/233/1/87.pdf, URL http://sp.lyellcollection.org/cgi/content/abstract/233/1/87.
- Rubin, Y.: Applied Stochastic Hydrogeology. Oxford University Press, 2003.
- Saadatpoor, E., Bryant, S. und Sepehrnoori, K.: New trapping mechanism in carbon sequestration. In: Transport in Porous Media, Band 82(1):S. 3-17, 2010. URL http://dx.doi.org/10.1007/ s11242-009-9446-6.
- Schafmeister, M.-Th.: Geostatistik für die hydrogeologische Praxis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- Scherpenisse, W. und Maas, J.: Pers. communication about relative permeabilities and capillary pressures of Ketzin, 2009. Shell E&P Intl, Rijswijk, The Netherlands.
- Schilling, F., Borm, G., Würdemann, H., Möller, F. und Kühn, M.: Status report on the first european on-shore CO₂ storage site at Ketzin (Germany). In: *Energy Procedia*, Band 1(1):S. 2029 2035, 2009. ISSN 1876-6102. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.264. Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B984K-4W0SFYG-9C/2/4deb0020b12dab3f211e60b23204df23.
- Schilling, F., Giese, R., Schmidt-Hattenberger, C., Laaß, D., Schöbel, B., Henninges, J. und Zimmer, M.: CO₂SINK - Das CO₂-Speicherprojekt in Ketzin: Geophysikalische Exploration und Monitoring. In: DGG-Kolloquium Geophysikalisches Monitoring: 68. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft, Freiberg, den 05. März 2008, S. 5–24, 2008.
- Schmidt-Hattenberger, C., Bergmann, P., Kießling, D., Krüger, K., Rücker, C., Schütt, H. und Ketzin Group: Application of a vertical electrical resistivity array (VERA) for monitoring CO₂ migration at the Ketzin site: First performance evaluation. In: *Energy Procedia*, Band 4:S. 3363 - 3370, 2011. ISSN 1876-6102. doi:10.1016/j.egypro.2011.02.258. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B984K-52HJH2J-35/2/ d6cce8c7f2e65a214e34826964d7ae6b.
- Schnaar, G. und Digiulio, D. C.: Computational modeling of the geologic sequestration of carbon dioxide. In: Vadose Zone J., Band 8(2):S. 389-403, 2009. URL http://vzj.scijournals.org/cgi/content/ abstract/8/2/389.
- Sedlacek, R.: Untertage Erdgasspeicherung in Europa. In: *Erdöl, Erdgas, Kohle*, Band 115:S. 537–540, 1999.

- Sifuentes, W., Blunt, M.J. und Giddins, M.A.: Modeling CO₂ storage in aquifers: Assessing the key contributors to uncertainty. In: *SPE International*, Band SPE 123582, 2009.
- Span, R. und Wagner, W.: A new equation of state for carbon dioxide covering dioxide the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. In: J. Phys. Chem. Ref. Data, Band 25(6):S. 1509–1596, 1996.
- Spycher, N. und Pruess, K.: CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. partitioning in chloride brines at 12–100°C and up to 600 bar. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Band 69:S. 3309–3320, 2005. doi:10.1016/j.gca.2005.01.015.
- Spycher, N., Pruess, K. und Ennis-King, J.: CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Band 67:S. 3015–3031, 2003. doi:10.1016/S0016-7037(03)00273-4.
- Tesmer, M., Möller, P., Wieland, S., Jahnke, C., Voigt, H. und Pekdeger, A.: Deep reaching fluid flow in the North East German Basin: origin and processes of groundwater salinisation. In: *Hydrogeology Journal*, Band 15:S. 1291-1306, 2007. ISSN 1431-2174. doi:10.1007/s10040-007-0176-y. URL http: //dx.doi.org/10.1007/s10040-007-0176-y.
- van der Meer, L. G. H.: The CO₂ storage efficiency of aquifers. In: Energy Conversion and Management, Band 36(6-9):S. 513-518, 1995. ISSN 0196-8904. URL http://www.sciencedirect.com/science/ article/B6V2P-40GSFP2-3T/2/d5634a097498383c7ec2ae63b65d17aa.
- van Genuchten, M. Th.: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. In: Soil Sci Soc Am J, Band 44(5):S. 892-898, 1980. URL http://soil.scijournals.org/cgi/ content/abstract/soilsci;44/5/892.
- Wendland, M., Hasse, H. und Maurer, G.: Experimental pressure-temperature data on three- and fourphase equilibria of fluid, hydrate, and ice phases in the system carbon dioxide-water. In: Journal of Chemical & Engineering Data, Band 44(5):S. 901-906, 1999. ISSN 0021-9568. URL http://dx.doi. org/10.1021/je9802080.
- Wiese, B., Böhner, J., Enachescu, C., Würdemann, H. und Zimmermann, G.: Hydraulic characterisation of the stuttgart formation at the pilot test site for CO₂ storage, Ketzin, Germany. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Band 4(6):S. 960-971, 2010. ISSN 1750-5836. doi:10.1016/j.ijggc. 2010.06.013. CO₂ Storage at the EGU General Assembly 2009, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B83WP-50SGB6Y-1/2/67c115ac2ba0dfb68c9e8a03fd1330d7.
- Würdemann, H., Möller, F., Kühn, M., Heidug, W., Christensen, N. P., Borm, G., Schilling, F. und the CO₂SINK Group: CO₂SINK from site characterisation and risk assessment to monitoring and verification: One year of operational experience with the field laboratory for CO₂ storage at Ketzin, Germany. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Band 4(6):S. 938-951, 2010. doi:10.1016/j.ijggc. 2010.08.010. CO₂ Storage at the EGU General Assembly 2009, URL http://www.sciencedirect.com/science/article/B83WP-517PW5R-1/2/2faba0f2a2ec05f5222a921216548c45.

- Zhang, D.: Stochastic Methods for Flow in Porous Media: Coping with Uncertainties. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, 2002.
- Zhang, K., Wu, Y.-S. und Pruess, K.: User's Guide for TOUGH2-MP A Massively Parallel Version of the TOUGH2 Code. Earth Sciences Division Lawrence Berkeley National Laboratory, 2008. LBNL-315E.
- Zimmer, M., Erzinger, J. und Kujawa, C.: The gas membrane sensor (GMS): A new method for gas measurements in deep boreholes applied at the CO₂SINK site. In: International Journal of Greenhouse Gas Control, Band 5(4):S. 995-1001, 2011. ISSN 1750-5836. doi:10.1016/j.ijggc.2010.11.007. URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1750583610001738.