

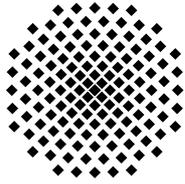
Universität Stuttgart

Wissenschaftlicher Bericht

WB 15/2011 LH² 20

Beeinträchtigung von Grundwasser durch
Speicherung von Gasen im Untergrund

Institut für Wasser-
und
Umweltsystemmodellierung



Universität Stuttgart

Wissenschaftlicher Bericht

WB 15/2011 LH² 20

Beeinträchtigung von Grundwasser durch
Speicherung von Gasen im Untergrund

Eine Bestandsaufnahme des derzeitigen Wissens

**Holger Class, Kathrin Brauer, Alexander Kissinger, Lena Walter, Melanie
Darcis, Anozie Ebigbo**

Kontakt:

Universität Stuttgart

Institut für Wasser- und Umweltsystemmodellierung

Lehrstuhl für Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung

Pfaffenwaldring 61, 70569 Stuttgart

Tel. 0711/685-64749, Fax 0711/685-60430

E-Mail: holger.class@iws.uni-stuttgart.de

Internet: <http://www.hydrosys.uni-stuttgart.de>



1 Einleitung

Die Speicherung von Gasen im Untergrund wird derzeit sehr intensiv im Rahmen einer nachhaltigen Energieversorgung diskutiert. Die Abkehr vom Atomstrom in Deutschland stellt die Nutzung anderer Energieträger wieder verstärkt in den Vordergrund. In jedem Fall müssen die Kapazitäten regenerativer Energie sehr massiv ausgebaut werden. Allerdings ist zu erwarten, dass konventionelle Kraftwerkstechnologien zur Verfeuerung von Kohle oder Erdgas (Methan) noch sehr lange benötigt werden. Kohlekraftwerke sind für ihren hohen Ausstoß an klimaschädlichem Kohlendioxid stark in die Kritik geraten. Es muss dennoch davon ausgegangen werden, dass gerade diese Art der Energieerzeugung aufgrund der weltweit großen Kohlevorkommen noch sehr lange genutzt wird. Ein einseitiger Verzicht auf Kohleverbrennung in Staaten wie Deutschland wäre für das globale Klimaproblem nur ein Tropfen auf den heißen Stein, solange in anderen Ländern wie zum Beispiel China oder Indien nach wie vor eine Vielzahl neuer Kohlekraftwerke in Betrieb gehen. Als eine Möglichkeit, die Kohleverbrennung klimafreundlicher zu gestalten, wird deshalb derzeit intensiv an der sogenannten CCS-Technologie geforscht. CCS steht für Carbon Capture and Storage und umfasst die Abtrennung des, bei der Verbrennung entstehenden, Kohlendioxids (CO_2) sowie dessen Speicherung in tiefen geologischen Gesteinsformationen, vor allem in salinen Aquiferen, d.h. Salzwasser führenden Grundwasserleitern.

Die Speicherung und Injektion von CO_2 in geologische Formationen ist kein absolutes Neuland. Die norwegische Firma Statoil z.B. betreibt seit 1996 das unter dem Namen Sleipner-Projekt bekannt gewordene CCS-Pionierprojekt in der Nordsee und hat schon große Mengen an CO_2 , das aus produziertem Erdgas abgetrennt wurde, wieder im Untergrund verpresst. Auch zur verbesserten Erdöl- und Erdgasförderung ist die Injektion von CO_2 bereits seit vielen Jahren im Stand der Technik etabliert. Des Weiteren ist die Speicherung von Gasen im Untergrund kein prinzipielles Problem. Z.B. die Speicherung von Erdgas in Porenspeichern wird von den Energieversorgern ebenfalls bereits seit Jahren betrieben. Dennoch sind für eine klimarelevante Umsetzung der CCS-Technologie noch eine ganze Reihe von Risiko- und Machbarkeitsuntersuchungen durchzuführen. Unter anderem ist eine mögliche Gefährdung von Grundwasserressourcen durch diese Art der Nutzung des natürlichen Untergrunds ein wichtiges Thema.

Abbildung 1 zeigt sehr schematisch die relevantesten Risikoszenarien, die im Zusammenhang mit der Injektion von CO_2 in geologische Formationen auftreten können: Leckage von CO_2 und Migration von Salzwasser in trinkwasserrelevante Aquifere. Während eine CO_2 -Leckage, z.B. nach einem Deckschichtversagen, einen *Worst-Case* darstellt, ist eine Verdrängung von Salzwasser unvermeidlich. Die Frage ist nur, ob die Migration des Salzwassers für potentiell Trinkwasser führende Aquifere eine Gefahr darstellt.

Durch die Injektion großer Mengen an Kohlendioxid wird aus den entsprechenden geologischen Formationen immer ein Teil des ursprünglich vorhandenen Salzwassers verdrängt. Die Injektion erfordert je nach Permeabilität (Durchlässigkeit) des Reservoirs hohe Drücke. Dementsprechend kann ein Teil des benötigten Porenraums für das CO_2 durch Kompression von Gestein und Fluiden erzeugt werden, der andere Teil muss durch

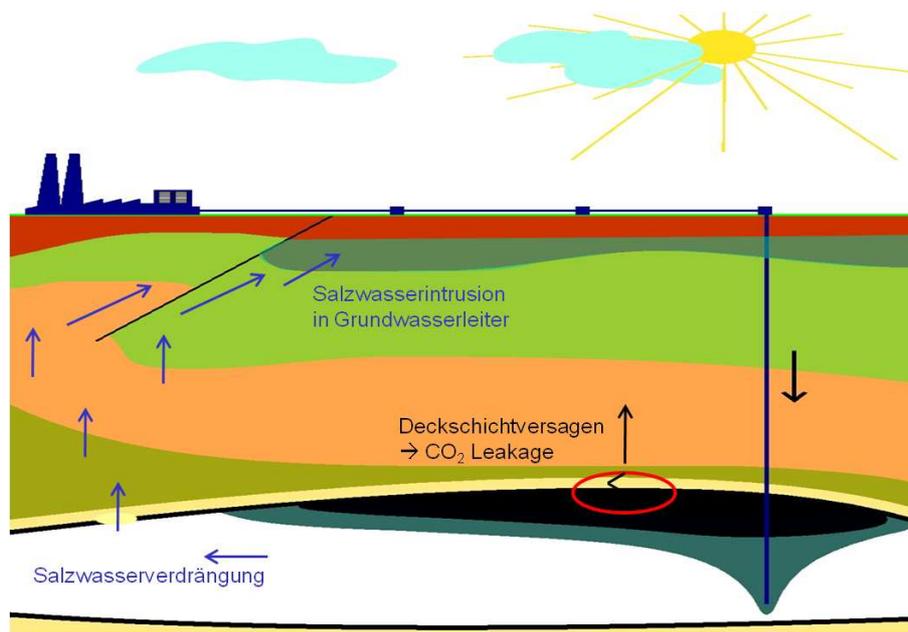


Abbildung 1: Prinzipielle Gefährdungsszenarien, ausgelöst durch Injektion von Kohlendioxid in tiefe geologische Formationen: Deckschichtversagen und Entweichen des Gases in weniger tiefe Schichten, Salzwasserdrängung und Migration in trinkwasserrelevante Aquifere.

Verdrängung von Salzwasser gewonnen werden. Es hängt sehr stark von den großräumigen hydrogeologischen Gegebenheiten ab, wohin dieses Salzwasser migriert, und ob es möglicherweise trinkwasserrelevante Schichten in geringerer Tiefe erreicht (Abbildung 1). Des Weiteren sind im *Worst-Case* einer CO₂-Leckage mögliche Einflüsse der geochemischen Milieuveränderungen zu befürchten, was beispielsweise zur Freisetzung von Schwermetallen führen könnte. Das Wissen über derartige Vorgänge ist noch sehr begrenzt. Die Absicht dieses Beitrags ist daher, einen Überblick über bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet der Grundwassergefährdung als Folge von CO₂-Injektion zusammenzufassen.

Der Untergrund ist jedoch nicht nur für mögliche CO₂-Speicherprojekte von Interesse, sondern auch für andere konkurrierende Nutzungen wie der Speicherung von Erdgas, der Geothermie, der Endlagerung nuklearer Abfälle etc. Ein wichtiger Aspekt für künftige Nutzungen des Untergrunds wird die Bestimmung des jeweiligen Einflussradius der gerade genannten Projekte sein, aus dem dann wiederum der benötigte Mindestabstand untereinander bzw. gegenseitige Verträglichkeiten abgeleitet werden müssen. Insbesondere Erdgasspeicherung in Porenspeichern im Untergrund kann im Zuge der Energiewende eine verstärkte Bedeutung erhalten. Während diese Technologie von den großen Energieversorgern bereits seit geraumer Zeit zum Aufbau von kurzfristig verfügbaren Gasreserven eingesetzt wird, kann sie in der Zukunft genutzt werden, um Überkapazitäten von erneuerbaren Energiequellen (Windkraft, Solarstrom, etc.) in stofflich speicherbare Energie in Form von Methan umzuwandeln und im Untergrund zu speichern. Auch in diesem Fall

werden, ähnlich wie bei der CO₂-Speicherung, große Porenvolumina benötigt, und es ist zu untersuchen, welche Auswirkungen dies auf das Grundwasser haben kann.

2 Druckerhöhung und Salzwasserverdrängung

In diesem Kapitel werden zunächst die bis dato in der Literatur beschriebenen und bekannten Vorgänge und Mechanismen sowie mögliche Auswirkungen der CO₂-Speicherung auf die hydrogeologischen Gegebenheiten im Speichergestein und den angrenzenden Formationen und Grundwasserleitern erläutert. Zu den Vorgängen infolge von CO₂-Injektion und Speicherung gehören die Erhöhung und Ausbreitung des Drucks und die Salzwasserverdrängung im Gestein. Die zu untersuchenden Gefährdungsszenarien beinhalten etwaige Veränderungen in der Hydrologie durch die Druckerhöhung; vor allem ein Anstieg des Grundwasserspiegels oder erhöhte Raten des Basisabflusses aus Grundwasserleitern hin zu Seen oder Flüssen, aber auch die Gefahr des Eindringens von salzhaltigem Wasser aus der Speicherformation in höher gelegene Aquifere die zur Trinkwasserversorgung genutzt werden (Bergman u. Winter).

Bezüglich der verwendeten Terminologie sollen nachfolgend noch einige kurze Definitionen und Erklärungen vorangestellt werden:

Eine KLUFT ist geologisch und präexistent. Sie ist gleichzusetzen den manchmal verwendeten Begriffen Riss oder Spalte. Eine Kluft entsteht durch ZUGBRUCH (mechanisch, druckinduziert). Eine VERWERFUNG ist ebenfalls geologisch und präexistent. Sie kann dem Begriff Störung gleichgesetzt werden und entsteht durch SCHERBRUCH (mechanisch, druckinduziert) bzw. Schubbruch. Der Begriff BRUCHFLÄCHE wird als Überbegriff für Kluft und Verwerfung verwendet. Je nach Spannungsfeld ist es denkbar, dass eine Verwerfung (ehemaliger Scherbruch) als Kluft (Zugbruch) und umgekehrt reaktiviert wird. Verwerfungen können für mobile Fluidphasen im Untergrund leitend sein oder auch nicht leitend. Das selbe kann für Klüfte gelten, z.B. kann eine Kluft durch Mineralausfällung verheilt sein. Neu gebildete und reaktivierte Klüfte sollten aufgrund der Zugmechanik als offen, also leitend, angenommen werden.

2.1 Druckerhöhung und Druckausbreitung

Während der Injektion von überkritischem CO₂ in den Untergrund, typischerweise in Tiefen von mehr als 700-1000 m, erhöht sich der Druck im Speichergestein zuerst lokal rund um die Injektionsstelle. Im weiteren Verlauf breitet sich die Druckerhöhung dann radial von der Bohrstelle in die Speicherschicht aus und die Zone des Überdrucks wandert zu den Randgebieten der Speicherformation. Durch die Verteilung und Ausbreitung der Überdrücke im Gebiet wird die Druckanomalie nach Abschalten der Injektion allmählich wieder abgebaut (Nicot, 2008). Je nach Injektionsrate und Injektivität sind Druckerhöhungen in einer Größenordnung von 10 – 100 bar zu erwarten.

Echte Messdaten und praktische Erfahrungen zur Druckausbreitung sind derzeit noch nicht vorhanden, da Projekte in der entsprechenden Größenordnung erst vereinzelt im Entstehen sind, weshalb sämtliche Erkenntnisse vorerst noch auf mathematisch-numerischen Simulationen beruhen. Dazu gibt es aber bereits eine Reihe von Arbeiten. Die Beob-

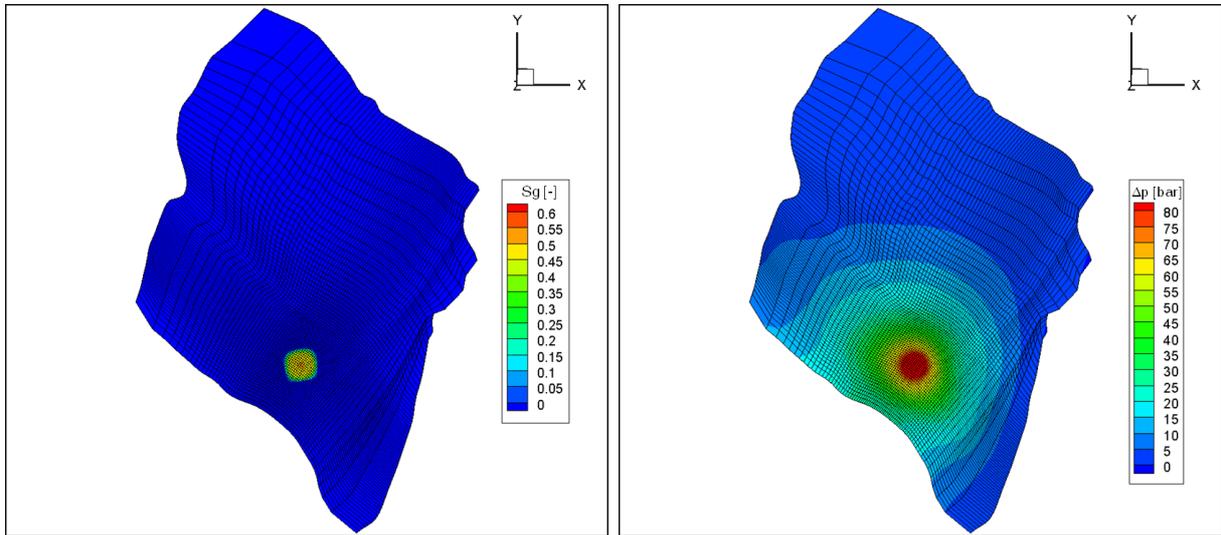


Abbildung 2: Ausbreitung des Kohlendioxids als Phase (links, dargestellt ist die Phasensättigung des Porenraums) und Ausbreitung der Druckerhöhung in Folge der Injektion (rechts). Die laterale Ausdehnung des Gebiets beträgt etwa 40 km x 40 km. Es wird deutlich, dass Druckerhöhungen eher auf regionaler Skala stattfinden, während sich das Gas selbst wesentlich weniger weit ausbreitet (Schäfer u. a., 2011).

achtung von Druckerhöhungen in lateraler Richtung in Simulationen ist bis zu einer Entfernung von 200 km von der Injektionsstelle möglich (Birkholzer u. Zhou). Nach Ende der Einspeisung beginnt sich der Überdruck um die Injektionsstelle herum relativ schnell zu moderaten Werten hin abzubauen, während sich die Ausmaße des von der Druckerhöhung beeinflussten Gebiets noch weiter vergrößern (siehe auch Abbildung 2) (Birkholzer u. Zhou; Schäfer u. a., 2011). Weiterhin wird beobachtet, dass sich der restliche Drucküberschuss sehr persistent hält und sich daher die endgültige Relativierung der Druckanomalie zurück zu den ursprünglichen Bedingungen zeitlich lange hinauszögert. So baut sich zum Beispiel der Großteil des Drucküberschusses nach etwa nochmals der gleichen Zeit, die die Injektion andauerte, ab, wohingegen die endgültige Rückkehr zu den Anfangsbedingungen einige Jahrhunderte dauert (Nicot, 2008).

Die Druckausbreitung in vertikaler Richtung bzw. in über der Speicherschicht liegende Aquifere verhält sich stark abhängig von den Permeabilitäten der darüber liegenden Deckschichten. So wird in Modellierungen beobachtet, dass eine sehr niedrige Deckschichtpermeabilität von etwa $10^{-20} m^2$ keine vertikale Druckmigration durch diese Schicht zulässt und sich der Überdruck infolge dessen nur über eine seitliche Ausbreitung relativieren kann. Dies bedeutet, dass sich das Einflussgebiet des Drucküberschusses in der Speicherschicht vergrößert, aber sich in höher liegenden wasserführenden Schichten praktisch keine Druckerhöhung bemerkbar macht. Im Gegenzug lässt sich bei Permeabilitäten von $10^{-17} m^2$ und größer eine stärkere Druckausbreitung in vertikaler Richtung verzeichnen. In diesem Fall sind die seitlichen Ausmaße des von der Druckerhöhung beeinflussten Gebiets aber wesentlich geringer (Birkholzer u. a.). Auch Yamamoto u. a. beschreiben stark variierende Druckausbreitungen infolge verschiedener Deckschicht- und Speicherschicht-

Permeabilitäten. Beispielsweise wurde in einem System mit zwei Deckschichten, eine mit höherer Permeabilität unmittelbar über der Speichereinheit und eine zweite weiter oben liegende mit geringerer Durchlässigkeit, das Druckabbauverhalten simuliert. Dabei kann beobachtet werden, dass die erste Deckschicht einen Druckabbau in der Speicherschicht zulassen würde, es aber weiter oben in einem flachen Aquifer, unterhalb der zweiten Deckschicht (mit der geringeren Durchlässigkeit), zu einem vermehrten Druckaufbau kommt, und sich dort die Piezometerhöhe des Grundwassers erheblich anheben könnte (Yamamoto u. a.). Infolge vertikaler Druckausbreitung werden Druckhöhenanstiege in darüber liegenden Schichten von bis zu 25 m beobachtet (Nicot, 2008). Auch in flachen, gespannten Aquiferen kann ein erheblicher Druckzuwachs von einigen bar in einem Gebiet von großer Ausdehnung verzeichnet werden (Yamamoto u. a.).

Zusammenfassung der Erkenntnisse:

- Die beobachteten Wasserspiegeländerungen der flachen Grundwasserleiter oberhalb des Speicherorts, ausgelöst durch die Druckerhöhung, liegen in der Größenordnung der natürlichen, saisonalen und jährlichen Änderungen des Wasserspiegels (Nicot, 2008).
- Darüber hinaus wurden in der Simulation die ursprünglichen hydrologischen Verhältnisse des Aquifers vorausgesetzt, ohne den vorherrschenden Absenkkegel des Wasserspiegels durch intensives Pumpen zur Trinkwassergewinnung in Betracht zu ziehen. Dies mit eingeschlossen würde sich eine stark abgeschwächte Veränderung der Grundwasserspiegelhöhe ergeben (Nicot, 2008). Somit wäre, verglichen mit der Grundwasserabsenkung durch Abpumpen, der entstehende Drucküberschuss relativ klein (Zhou u. a.).
- Durch die Druckerhöhung in der Speicherformation hin zu den Rändern der Schicht, die teilweise in weiter Ferne selbst zu einem flachen, frischen Grundwasserleiter wird, wurde ein Anstieg der Evapotranspiration um bis zu 50% festgestellt (Nicot, 2008).

2.2 Salzwasserverdrängung

Nach Beginn der Injektion wird der benötigte Platz für das CO₂ im Speichergestein durch drei Vorgänge geschaffen: Kompression der Gesteinsmatrix und des salinen Grundwassers, vertikale Migration der Sole durch die Deckschicht und lateraler Abfluss der Sole hin zu den Rändern des Aquifers und aus diesem hinaus. Während der Injektion und in der Anfangszeit der Speicherung ist die Gesteinskompressibilität sehr wichtig, denn ein großer Teil des verdrängten salinen Grundwassers wird vor allem zu Beginn der Injektion in den durch Gesteinskompression vergrößerten Poren aufgenommen. Nach Ende der Einspeisung, wenn sich der Druck um die Injektionsstelle herum langsam abzubauen beginnt, wird mehr und mehr Sole aus der Speichereinheit herausgepresst (Zhou u. a.). Insgesamt hat der größte Anteil der verdrängten Sole nach 200 Jahren die Speichereinheit, entweder durch laterale oder vertikale Migration, verlassen (Birkholzer u. Zhou).

Dieser Solefluss durch die Deckschicht hindurch und lateral aus der Gesteinsschicht hinaus mindert den Überdruck um die Injektionsstelle weiter ab. Hierfür ist die Permeabilität der Deckschicht (Barrieregestein, Caprock) von entscheidender Bedeutung; durch Permeabilitäten, die etwas höher sind ($k > 10^{-18}m^2$) und die Deckschicht somit nicht vollkommen undurchlässig ist, kann sich der Drucküberschuss langsam und über diffusiven Transport abbauen (Birkholzer u. Zhou; Birkholzer u. a.). Diese Deckschichten mit leicht höheren Permeabilitäten besitzen trotzdem noch die Fähigkeit zur Rückhaltung des gasförmigen CO_2 in der Speicherschicht, vor allem auch durch Kapillareffekte im Mehrphasensystem CO_2 -Wasser. Bei sehr geringen Permeabilitäten ($10^{-20}m^2$), also undurchlässigen Barrieregesteinen, findet hingegen nahezu kein vertikaler Solefluss statt (Birkholzer u. a.).

Infolge des höheren Drucküberschusses an der Injektionsstelle, im Vergleich zum restlichen Speichergestein, ist an dieser Stelle folglich auch die Salzwasserverdrängung und vertikale Migration der Sole am größten (Person u. a.). So entstehen bei höheren Permeabilitäten der Deckschicht über die gesamte modellierte Fläche relativ hohe Durchflussmengen von salinem Grundwasser, was negative Folgen, wie zum Beispiel eine zunehmende Versalzung, auf höher liegende Schichten haben könnte (Birkholzer u. a.).

Jedoch entsprechen diese totalen Durchflussmengen, da sie über sehr große Flächen stattfinden, aber keiner erheblichen Wasserverdrängung in flache Aquifere; auch, da die beobachteten Transportgeschwindigkeiten und Distanzen, die die einzelnen Partikel zurück legen, verhältnismäßig klein sind (Birkholzer u. Zhou). So wird zum Beispiel innerhalb von 100 Jahren eine Migration der Sole bis zu 0,5 m in das Barrieregestein beobachtet (Person u. a.). Auch in anderen Modellierungen werden die vertikalen Geschwindigkeiten in die intakte Deckschicht hinein als nahezu Null bezeichnet (Birkholzer u. a.).

In Bezug auf die Grundwasserströmung innerhalb der Speicherschicht, lateral von der Injektionsstelle weg, wird ebenfalls von geringen Fließgeschwindigkeiten mit Transportdistanzen der Solepartikel von wenigen hundert Metern innerhalb von 100 Jahren berichtet. Dies ist auch zurückzuführen auf die Annahme einer radialen Fließbewegung von der Injektionsstelle hinweg, wodurch sich die Transportgeschwindigkeiten der Sole mit weiterer Entfernung verringern. Da in diesem Fall die Soletransportgeschwindigkeiten, verglichen mit der regionalen Grundwasserfließgeschwindigkeit, nicht groß sind, werden diese und die damit verbundenen zurückgelegten Distanzen als vernachlässigbar eingeschätzt (Birkholzer u. a.).

Allerdings wurde in Simulationen von ganzen Grundwassereinzugsgebieten durch den Druckanstieg infolge der CO_2 -Injektion und den dadurch resultierenden Druckgradienten innerhalb der Speicherschicht eine Umkehrung der Grundwasserströmung in besagter Schicht hervorgerufen. Zuvor verlief die natürliche Strömung von der Grundwasserneubildungsstelle, an der die Gesteinsschicht oberirdisch austreicht, in Richtung der Speicherschicht in die Tiefe, wo sich die Injektionsstelle befand (Nicot, 2008; Yamamoto u. a.). Diese Richtungsänderung könnte in großem Ausmaß Einfluss auf die hydrologischen Gegebenheiten, wie zum Beispiel die Unterdrückung der Grundwasserneubildung und die Menge des Basisabflusses zu Oberflächengewässern haben. In diesen Fällen werden Distanzen, die die verdrängte Sole lateral in der Speicherschicht zurücklegt, von nicht mehr

als 5 km (Person u. a.), bzw. 3 – 5 km in Richtung der oberflächlich ausstreichenden Schicht, beobachtet (Nicot, 2008).

Des Weiteren hat wie schon erwähnt, die Permeabilität des Barrieregestein einen großen Einfluss auf die laterale Ausbreitung des Formationswassers. Kann über vertikalen Solefluss ein Abbau des Überdrucks in der Speicherschicht stattfinden (wie in Abschnitt 2.2 beschrieben), so wird eine reduzierte Ausbreitung der Sole in seitliche Richtung verzeichnet (Birkholzer u. a.). Im Gegensatz dazu wird beobachtet, dass die radialen Ausmaße des Speichergesteins keine erheblichen Auswirkungen auf die totale Menge der vertikal verdrängten Sole durch das Barrieregestein hat. Vielmehr sind die einflussnehmenden Faktoren das spezifische Speichervermögen der Schichten, die Durchlässigkeit, sowie die Dauer der Injektion (Zhou u. a.).

Änderung des Salzgehalts

In den bisher zitierten Artikeln werden nur sehr geringfügige Änderungen des Salzgehalts, sowohl in der Speichereinheit als auch in höher liegenden Aquiferen, festgestellt (Birkholzer u. a.; Nicot, 2008; Birkholzer u. Zhou). Das vertikale Profil der Salinität über eine Reihe von aufeinanderfolgenden Grundwasserleitern und Aquitarden (Schicht mit geringer Permeabilität) zeigt sich nahezu unverändert (Birkholzer u. a.) mit maximaler Zunahme der Salzhaltigkeit von nicht einmal 0,2% direkt am Rande der CO₂-Fahne (Zhou u. a.). Dabei ist die verzeichnete Zunahme an Salzgehalt in tieferliegenden Aquitarden im Gegensatz zu den Aquiferen größer (Birkholzer u. a.). In Bereichen ferner der Injektionsstelle sind diese Änderungen der Salinität im Wesentlichen Null und damit vernachlässigbar (Zhou u. a.).

Jedoch besteht die Gefahr der Verunreinigung von Frischwasser, wenn Sole aus der Speicherformation durch hochleitende Klüfte und Verwerfungen oder durch schlecht abgedichtete Bohrungen in höhere Schichten gepresst wird (Birkholzer u. Zhou; Zhou u. a.). Insgesamt besteht hier aber vor allem noch Bedarf an Forschung bzw. Messdaten, um detailliertere Aussagen machen zu können.

Zusammenfassung der Erkenntnisse:

- Die Gefahr der Verunreinigung von höher liegenden Grundwasser führenden Schichten durch Solemigration durch mehrere Deckschichten (ohne geologische Störungen) hindurch wird von den hier zitierten Autoren als unwahrscheinlich angesehen, da die beobachteten Transportgeschwindigkeiten und -distanzen auch über lange Zeiträume gesehen, sehr gering sind (Birkholzer u. a.; Birkholzer u. Zhou; Yamamoto u. a.).
- Auch ein größerer, negativer Einfluss auf die eventuell in weiter Ferne als Grundwasserleiter ausstreichende Speicherschicht oder auf andere, angrenzende Grundwasserbecken durch laterale Solemigration wird im Wesentlichen durch die geringen Transportgeschwindigkeiten, das radiale Ausbreitungsmuster der verdrängten Sole und die vertikale Migration (Salzwasserumstieg), ausgeschlossen (Nicot, 2008; Birkholzer u. Zhou; Person u. a.).
- Zusätzlich wurden in vielen Regionen durch übermäßiges Abpumpen von Grund-

wasser aus höherliegenden Aquiferen große Druckgradienten induziert. Wenn diese nicht zu einer vertikalen Migration der Sole aus tiefen Schichten führten, dann wäre es unwahrscheinlich, dass die, durch CO₂-Injektion ausgelösten, Drucküberschüsse das hervorrufen würden (Zhou u. a.).

- Die vertikale Leckage durch höherliegende Schichten muss beobachtet werden, um der Gefahr der Verunreinigung von Frischwasser durch Soleabwanderung durch etwaige Bruchflächen im Gestein und somit hochleitende Fließpfade, vorzubeugen (Birkholzer u. a.).
- Großskalige Änderungen des Drucks in einem Grundwassereinzugsgebiet könnten schwerwiegendere Auswirkungen auf die Ressource Wasser haben, als dass etwaige Solemigration zu einer Qualitätsbeeinträchtigung führen könnte (Birkholzer u. a.).

2.3 Widerstandsvermögen der Deckschicht

In diesem Abschnitt sollen mögliche Auswirkungen des Druckanstiegs in der Speicherformation auf das Widerstandsvermögen und die Unversehrtheit der Deckschicht, aber auch der Speicherformation selbst besprochen werden. Dazu zählen die Erzeugung neuer bzw. die Reaktivierung vorhandener Bruchflächen (Verwerfungen oder Klüfte). Diese könnten sich dadurch zu präferentiellen Fließpfaden entwickeln und so einen Aufstieg von CO₂ oder salzhaltigem Grundwasser in höher gelegene Schichten ermöglichen. Aspekte der Formationsänderung und Intaktheit des Barrieregesteins durch thermodynamische und kinetische Wasser–Gesteinswechselwirkungen werden in diesem Abschnitt nicht behandelt.

Durch den hohen Druck, mit dem das CO₂ in die Speicherformation injiziert wird, steigen die Porendrücke, wodurch eine Reduktion der effektiven Spannungen in der Gesteinsmatrix hervorgerufen wird (Morris u. a.) und sich der ursprüngliche Spannungszustand im Untergrund verändert. Dies bedeutet eine Umbildung der Spannungen und Verzerrungen in der Gesteinsmatrix (Rutqvist u. a.). Generell ist der maximal von der Gesteinsschicht aufzunehmende Druck stark abhängig von den ursprünglich anstehenden Spannungen in der Gesteinsmatrix. Diese Spannungen ändern sich über die Zeit der Injektion und auch danach noch fortlaufend (Rutqvist u. a.). Eines der Hauptbedenken dabei ist der Scherbruch entlang von nicht leitenden Verwerfungen in der Deckschicht, die dadurch zu präferentiellen Pfaden werden und so CO₂ aus der Speicherschicht freilassen könnten (Morris u. a.; Seto u. McRae). Ebenso wird die Möglichkeit des Scherbruchs entlang einer schichtabgrenzenden Verwerfung innerhalb der Speicherformation als Risiko genannt, da so das CO₂ aus dem Speicher austreten und sich weiter in nicht vorhergesehene Richtungen ausbreiten kann (Morris u. a.). Durch die Reduktion der effektiven Spannungen könnte es auch zur Bildung von neuen Klüften, also Zugbrüchen, und somit zu einer Neubildung von Gesteinsspalten kommen (Rohmer u. Bouc).

Prinzipiell kann es zum Versagen der Gesteinsformation kommen, wenn eine ungünstige Kombination von örtlichen Spannungen und der Orientierung von Bruchflächen auftritt (Morris u. a.). Dies ist entweder der Fall beim Vorliegen eines kompressiven Spannungszustands (die vertikalen Hauptspannungen sind kleiner als die horizontalen) und vorhandenen Bruchflächen, die eher flach (ca. 30° Neigungswinkel) orientiert sind, oder bei

einem extensiven Spannungszustand (die vertikalen Hauptspannungen sind größer als die horizontalen) in Kombination mit vorwiegend steilen (Neigungswinkel größer 60°) Bruchflächen. In diesen Kombinationen entwickeln sich die jeweils höheren Schubspannungen entlang der Bruchflächen und es kann zum Scherbruch kommen (Rutqvist u. a.). Dabei wurde in Simulationen gezeigt, dass in einem mehrschichtigen Untergrund unter kompressivem Spannungszustand mit flachen Verwerfungen die Intaktheit des Speichers eher gegeben war, da die entstandenen Bruchflächen nicht komplett durchgängig waren, also das oberste Barrieregestein noch die Rückhaltefunktion erfüllte. Hingegen liefen die in einem extensiven Spannungszustand reaktivierten steilen Bruchflächen durch das ganze System. Daher ist zur Vorbeugung eines Systemversagens ein kompressiver Spannungszustand vorzuziehen (Rutqvist u. a.).

Zu Zugbrüchen im Untergrund kann es kommen, wenn die effektiven Spannungen negativ werden und diese die Zugfestigkeit der Gesteinsmatrix oder der Frakturen überschreiten (Rohmer u. Bouc). Dies ist aber eher unwahrscheinlich, da es bereits zuvor bei kleineren Injektionsdrücken zu Schubversagen kommt (Rutqvist u. a.).

Für die Einschätzung der Risiken ist deshalb eine umfangreiche Charakterisierung des Untergrunds, sowie dessen mechanischer Eigenschaften einschließlich des 3D-Spannungsfelds, welches das gesamte Gebiet der Spannungszustandsänderungen in Betracht zieht, notwendig. Dies müsse ausführlicher geschehen, als es bei der derzeit angewendeten Technik der erweiterten Ölförderung (*Enhanced Oil Recovery*) praktiziert wird (Rutqvist u. a.). Zudem sollten verschiedene Injektionsstrategien bezüglich der zu injizierenden Raten und des eingesetzten Injektionsdrucks erörtert werden, um eine Minimierung des Risikos zu bewirken (Morris u. a.). Darüber hinaus werden die weitere Entwicklung und der Vergleich von gekoppelten geomechanischen Modellen für eine präzisere Einordnung und Abschätzung der Gefahren empfohlen (Rutqvist u. a.; Michael u. a.), die auch die Überlappung der Druckfelder von mehreren Injektionspunkten hinreichend untersuchen (Morris u. a.). Als weitere Unsicherheitsfaktoren wären noch eventuelle Senkungen der Geländeoberfläche und natürliche seismische Aktivität zu nennen (Rohmer u. Bouc). Ein umfassendes Messen und Überwachen der Drücke im Untergrund, der Injektionsraten, sowie möglicher Seismizität sind daher unbedingt vonnöten (Seto u. McRae).

Zusammenfassung der Erkenntnisse:

- Die Gefahr der Bildung von Schub- oder Zugbruch im Gestein hängt hauptsächlich von der Orientierung der Bruchflächen und der anstehenden Spannungsverteilung im Untergrund sowie des Fluiddrucks ab (Shukla u. a.).
- Eine ausführliche Voruntersuchung und Charakterisierung des Speicherorts und des darüber liegenden Gesteins, eine kontinuierliche Überwachung während und nach der Injektion (Seto u. McRae), sowie die weitere Entwicklung und der Vergleich von komplexeren Modellen werden empfohlen (Rutqvist u. a.).

3 CO₂ im Grundwasser

Im Rahmen von Risikostudien zur CCS Technologie ist auch die Möglichkeit des Aufstiegs von Kohlendioxid aus der Speicherschicht in flachere (oberfächennahe) Aquifere in Betracht zu ziehen. Prinzipiell sind drei Wege des Aufstiegs von Kohlendioxid in höher liegende Wasser führende Schichten gegeben;

- entlang alter oder stillgelegter Bohrungen und deren Gehäuse,
- entlang von Verwerfungen und Klüften, oder
- durch das darüber liegende Barrieregestein hindurch,

wobei letzteres als unwahrscheinlich gilt (Gaus). Grundsätzlich gilt hier, dass die Leckage von CO₂ ins Grundwasser eigentlich nicht vorkommen sollte. Dem Austritt entlang von stillgelegten Bohrungen kann durch gewissenhafte Ingenieursarbeit entgegengewirkt werden; der Aufstieg entlang von Störungen und durch die Deckschicht lässt sich durch sorgfältige Standortauswahl vermeiden. Dies bedeutet, dass die nachfolgenden Untersuchungen vom schlechtmöglichsten Szenario (*Worst-Case*) ausgehen, in dem eine CO₂-Leckage eben doch passiert.

Der Eintritt des CO₂ in höher liegende Grundwasserleiter und die damit einhergehende Lösung des Gases in der Wasserphase kann zu erheblichen Veränderungen der Geochemie des Aquifers führen. Dies beinhaltet eine Versauerung des Grundwassers, welches durch einen gesunkenen pH-Wert angezeigt wird; dadurch resultierend eine teilweise Auflösung von Mineralien aus dem Umgebungsgestein, das wiederum die Freisetzung von hohen Konzentrationen an Spurenelementen bewirkt. Dies könnte eine Kontaminierung des Grundwassers auslösen und somit auch eine Gefährdung des Trinkwassers darstellen (Damen u. a., 2006).

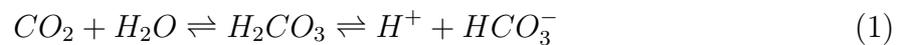
3.1 CO₂-Aufstieg und Eintritt in trinkwasserrelevante Grundwasserleiter

Ein Entweichen des Fluids entlang von Bohrlöchern kann durch Korrosion der Bohrungsgehäuse oder durch Schädigung des Zementverschlusses geschehen. Beide Vorgänge könnten durch eine Veränderung des Umgebungswassers durch gelöstes CO₂ oder salzhaltiges Grundwasser an sich hervorgerufen werden (Damen u. a., 2006). Das Versagen einer Bohrung wird für die Ermöglichung eines CO₂-Aufstiegs als größte Gefahr genannt (Newmark u. a., 2010), wobei es in salinen Aquiferen weniger stillgelegte Bohrungen gibt als beispielsweise in Kohle-, Öl- oder Gasfeldern (Damen u. a., 2006). Mechanismen, die eine Reaktivierung von Verwerfungen oder Klüften bewirken können, die sich so zu bevorzugten Fließpfaden ausbilden, wurden im Kapitel 2.3 bereits erläutert. Um eine genauere Abschätzung des Risikos zu betreiben, müssen die eventuellen Leckageraten entlang der Bruchflächen quantifiziert werden (Michael u. a.).

3.2 CO₂-Lösung und Auswirkungen auf den pH-Wert

Die Löslichkeit von CO₂ in Wasser ist stark abhängig von der Temperatur, dem herrschenden Druck und dem Salzgehalt des Wassers. CO₂ ist in Frischwasser besser löslich als in salinem Grundwasser (Wilkin u. Digiulio, 2010). In Simulationen, in denen Kohlendioxid direkt in einen flachen Aquifer eingeleitet wurde, löste sich das Gas nach dem Kontakt mit Grundwasser unmittelbar und vollständig darin auf (Wang u. Jaffe).

Bei der Hydrolyse von CO₂ entsteht zuerst Kohlensäure, welche dann zum größten Teil zu Wasserstoff-Ionen (H⁺) und Hydrogencarbonat-Ionen (HCO₃⁻) dissoziiert.



Dies bedeutet, dass bei der Lösung der Säure in Wasser Wasserstoff-Ionen freigesetzt werden, wodurch ein Überschuss dieser Ionen entsteht. Dieses vermehrte Vorhandensein von H⁺-Ionen spiegelt sich im pH-Wert des Grundwassers wieder, da dieser ein Maß für die H⁺-Ionenkonzentration ist. In allen Versuchen und Simulationen des CO₂-Eindringens in Grundwasser wurde ein sofortiger Abfall des pH-Werts (Abbildung 3) nachgewiesen (Wang u. Jaffe; Wilkin u. Digiulio, 2010; Kharaka u. a., 2009). Die Abnahme des pH-Werts ist in jedem Fall stark abhängig vom Partialdruck (auch stellvertretend für die Menge) des CO₂, mit dem dieses in den Aquifer eintritt (Wang u. Jaffe; Kharaka u. a., 2010). Daraus können sich Minderungen des pH-Werts um bis zu 3 Einheiten (Little u. Jackson; Smyth u. a.), ergeben.

Zusätzlich entstehen bei der Lösung von CO₂ in Wasser erhöhte Konzentrationen von Hydrogencarbonat-Ionen (siehe (1) und Abbildung 3), welche zusammen mit dem gelösten Kohlendioxid (CO_{2(aq)}), der Kohlensäure (H₂CO₃) und dem Carbonat-Ion (CO₃²⁻) zu den gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffen zählen (Wang u. Jaffe).

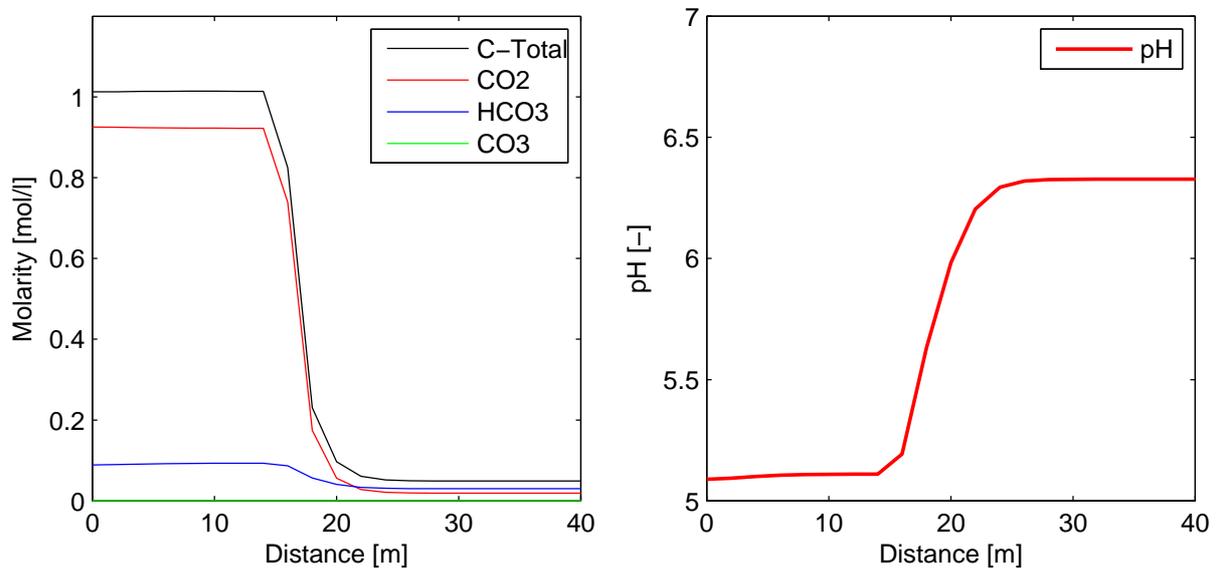


Abbildung 3: Die Diagramme zeigen die Ausbreitung von in Wasser gelöstem CO_2 (Injektion bei 0 m) und den daraus resultierenden pH-Wert Abfall (rechts) in einem gepuffertem System. C-Total besteht hierbei aus der Summe aller gelösten C-Spezies (CO_2 , HCO_3^- und CO_3^{2-}) (Kissinger, 2011).

Zusammenfassung der Erkenntnisse:

- Das Eindringen von CO_2 in flache Grundwässer verursacht einen rapiden und teilweise extremen Abfall des pH-Werts um bis zu 3 Einheiten (Wang u. Jaffe; Smyth u. a.; Kharaka u. a., 2009; Little u. Jackson; Wilkin u. Digiulio, 2010).

3.3 Geochemie: pH-Wert und Mineralogie

Nachfolgend wird eine Übersicht der Literatur über geochemische Aspekte, die aus pH-Wert Änderungen resultieren, gegeben. Für die Autoren ist dieses Fachgebiet noch ein Neues, es zeigt sich jedoch, dass eine Verknüpfung geochemischer Prozesse mit Strömungs- und Transportprozessen (Transport der reaktiven Komponenten) notwendig ist.

Grundprinzipien des Carbonatpuffers

Die Beeinträchtigung des chemischen Gleichgewichts im Grundwasser, welches durch den Überschuss an H^+ -Ionen, also einer Versauerung, entstanden ist, versucht das System durch vermehrte Auflösung von vorrangig kalkhaltigem Gestein auszugleichen. Diese Vorgänge nennt man Neutralisation oder auch den Puffer-Mechanismus des aquatischen Systems (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht). Das Kalzit, die häufigste Form des Calciumcarbonats (CaCO_3), spielt dabei eine wichtige Rolle, da es gut löslich ist und es deshalb schnell zu einer Bindung der Wasserstoff-Ionen kommt, die zur Neutralisation des Grundwassers führen.



Bei der Reaktion von Kalzit mit Wasserstoff-Ionen (siehe (2)) entstehen als Produkte Calcium-Kationen (Ca^{2+}) und abermals Hydrogencarbonat-Ionen (HCO_3^-), welche die Alkalinität des Grundwassers erhöhen. Die Alkalinität ist das Säurebindungsvermögen einer Lösung, also die Fähigkeit Wasserstoff-Ionen zu binden. Durch die Lösung der Carbonat-Mineralien, also des Kalzits (Abbildung 3), aber auch die langsamere Lösung des Dolomits, erhält das System eine Rückfederung zum chemischen Gleichgewicht und der pH-Wert steigt wieder (Kharaka u. a., 2009; Smyth u. a.). Die dabei entstehenden, hohen Konzentrationen an Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) und an gesamtem anorganisch gebundenem Kohlenstoff sind ein guter Indikator für den Ablauf dieser Puffer-Reaktion (Assayag u. a.).

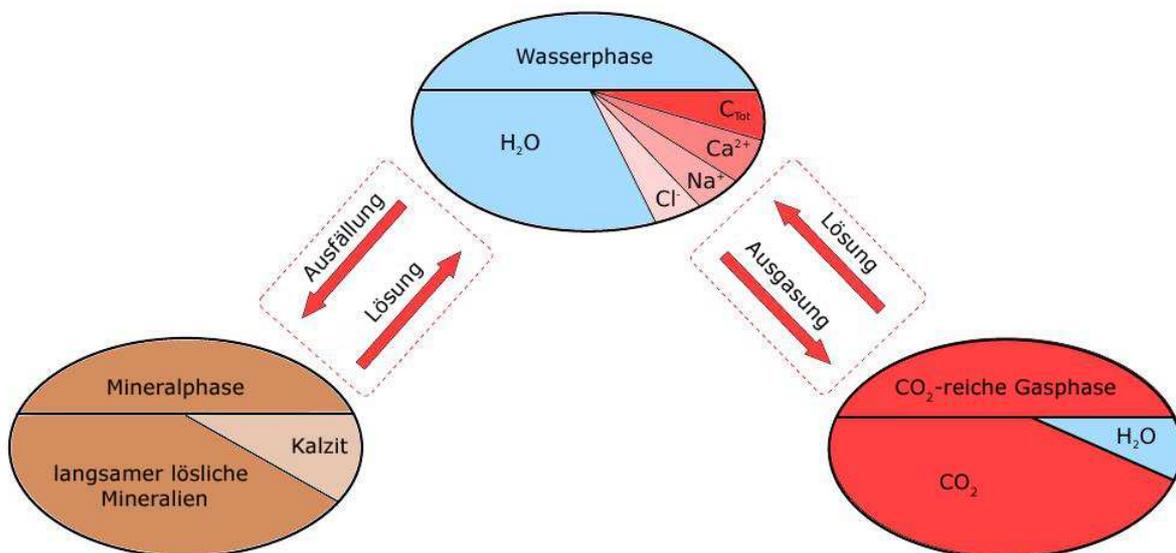


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Wasser/Gestein/Gas-Wechselwirkungen in einem Grundwasserleiter mit CO_2 -Intrusion (Kissinger, 2011).

Der relativ raschen Auflösung von Carbonaten steht eine sehr viel langsamere Zersetzung von Silikaten, wie zum Beispiel Feldspate und Schichtsilikate gegenüber (Wilkin u. Digiulio, 2010). Ein Aquifer, dessen Gestein Carbonat-Mineralien enthält, weist eine hohe Alkalinität und dadurch ein hohes Potenzial zur Pufferung von pH-Wertänderungen auf (Wang u. Jaffe), wohingegen ein Aquifer mit Mangel an Carbonaten diese Kapazität nicht besitzt (Zheng u. a.). Dadurch hält sich in einem schlecht gepufferten System über längere Zeit ein niedriger pH-Wert und das angesäuerte Wasser löst weit mehr Mineralien aus dem Umgebungsgestein auf (Wilkin u. Digiulio, 2010). Dieser Mechanismus kann zu hohen Konzentrationen von Spurenelementen im Grundwasser führen. Demnach sind die Schlüsselvariablen zur Prognose der Reaktion des Aquifers auf CO_2 -Eintritt die Zusammensetzung des Gesteins und die darin enthaltenen Mineralien, beispielsweise Carbonate, Silikate, Oxide und Schichtsilikate (Wilkin u. Digiulio, 2010).

Erhöhte Lösung von Mineralien und Freisetzung von Spurenelementen

Mit Hilfe von drei verschiedenen Methoden und Herangehensweisen wird versucht, die möglichen Auswirkungen der CO₂-Lösung in für Trinkwassergewinnung genutzten Grundwasserleitern zu definieren und Parameter zur Risikobewertung und frühzeitigen Entdeckung von CO₂-Intrusion zu bestimmen;

- mit Simulationen des Stofftransports und der geochemischen Reaktionen,
- in Laborversuchen und
- in Feldversuchen mit gezielter CO₂-Einspeisung in Aquifere.

In Modellierungen der Reaktionspfade und der geochemischen Transporte wurden die Puffer-Kapazitäten verschiedener Grundwasserleiter anhand ihrer Mineralienzusammensetzung bestimmt. Im Detail beschreiben Wilkin u. Digiulio (2010) die Reaktionen von diversen Aquifergesteinen auf CO₂-Lösung in Wasser. Dabei wurde bei rein quarzhaltigem Aquifergestein ein hoher Abfall des pH-Werts, aber keine Änderung der Hydrogencarbonat-Konzentration beobachtet. Ein Grundwasserleiter aus Quarzgestein in Verbindung mit Kalzit verzeichnete dagegen eine sehr kleine, kaum messbare Reduzierung des pH-Werts, aber einen Anstieg der Hydrogencarbonat-Konzentration; während Quarz in Kombination mit Albit deutlich langsamere Reaktionen sowie Ausfällung von Kaolinit und die Mobilisierung von Natrium-Ionen und Hydrogencarbonat hervorrief (Wilkin u. Digiulio, 2010). Ähnliches wird auch schon von Wang u. Jaffe berichtet, die Simulationen der Puffer-Kapazitäten von Galenit in Kombination mit Quarz oder Kalzit beschreiben. Dabei stellte sich bei dem Aquifer aus Galenit- und Quarzmineralien, aufgrund der schlechten Pufferung des Systems, ein starker Abfall des pH-Werts und eine erhöhte Mobilisierung von Blei (in Galenit enthalten) ein. Dies resultierte in einer 100fach erhöhten Konzentration im Vergleich zu den Ausgangswerten. Hingegen erfuhr das mit Kalzit angereicherte System nur einen kurzen pH-Wert Rückgang und baldige Abfederung durch Carbonat-Lösung, woraus sich eine geringere totale Masse an gelöstem Blei (60fach erhöht) ergab. Nach einer 8-jährigen CO₂-Intrusion wurde das *Action Level* der US EPA von 0,015 mg/l für Blei überschritten, allerdings nur innerhalb eines kleinen Gebiets (Wang u. Jaffe).

Auch in anderen Studien wurden die Reaktionen von Galenit (als Quelle von Blei), aber auch von Pyrit, als Quelle von mobilisiertem Arsen, auf CO₂-Lösung in verschiedenen zusammengesetzten Aquiferen und darauf folgend die Minderung des pH-Werts simuliert. Diese Autoren stellen eine vermehrte Lösung von Pyrit fest und eine daraus resultierende Erhöhung der Konzentration von freiem Arsen, das nach einem konstanten Einstrom des CO₂ über 100 Jahre das *Maximum Contaminant Level* der US EPA von 0,01 mg/l überstieg (Apps u. a.). Für Blei wurde der Grenzwert in dieser Simulation nicht überschritten, es lagen aber deutlich erhöhte Werte vor (Zheng u. a., 2009). Weiterhin wurde bei sehr großen Zugabemengen an CO₂ beobachtet, dass gesteigerte Konzentrationen von Barium und Zink auftreten können (Apps u. a.). In Laborversuchen, in denen verschiedenste, flache Aquifergesteine mit CO₂ versetzt wurden, konnten zwei verschiedene Vorgänge von Kationenmobilität beobachtet werden: (i) Eine Freisetzung von Kationen, die einen starken Anstieg und eine spätere Stabilisierung der Konzentration während der Zugabe von

CO₂ bewirken. Dazu gehören Calcium, Magnesium, Strontium, Mangan und Barium, deren Werte in den Studien teilweise um das 200fache erhöht waren. (ii) Ein Freiwerden von Kationen, deren Konzentration durch Lösungsprozesse erst ansteigt, dann aber, noch während der CO₂-Injektion, zu niedrigeren Werten als der ursprünglichen Konzentration zurückkehrt, was daher eine geringere Gefahr darstellen würde. Diese als Typ II bezeichneten Elemente sind unter anderem Eisen, Aluminium, Molybdän, Uran, Vanadium, Arsen, Chrom, Cäsium, Rubidium, Nickel und Kupfer (Lu u. a., 2010).

Allerdings unterscheiden sich diese Ergebnisse von denen aus Little u. Jackson, die unter oxidierenden Bedingungen für Eisen, Aluminium, Uran und andere deutlich höhere Konzentrationen verzeichnen. Zudem wurden starke Schwankungen der Konzentration einiger Erdalkalimetalle und auch starke, späte Anstiege (nach mehr als 300 Tagen) der Konzentrationen von anderen Elementen beobachtet, die die Notwendigkeit von langzeitigen Versuchen deutlich machen (Little u. Jackson).

Auch in Feldversuchen wurden die simulierten und bisher beobachteten Mechanismen, wie der Abfall des pH-Werts und eine erhöhte Löslichkeit von Mineralien, bestätigt. Bei der direkten Einleitung von CO₂ in einen trinkwasserrelevanten Grundwasserleiter wurde eine rasche Zunahme der Konzentration von freien Calcium- und Magnesium-Kationen durch eine vermehrte Lösung der Mineralien Kalzit und Dolomit, sowie eine höhere Konzentration an gelöstem Mangan und Eisen festgestellt, jedoch in allen Fällen unterhalb des *Maximum Contaminant Level* (Kharaka u. a., 2010). In einem anderen Feldversuch zur Speicherung von CO₂ in tiefen, salinen Aquiferen mit Beobachtung des darüber liegenden trinkwasserrelevanten Grundwasserleiters wurde in diesem ebenfalls von leicht erhöhten Konzentrationswerten der Elemente Mangan und Eisen berichtet. Dies und das zusätzliche Vorhandensein eines Indikators (Tracer) zeugten von einem Aufstieg des CO₂ aus der tieferen Speicherschicht in den Grundwasserleiter. Dieser Vorgang wurde einer anfänglichen Leckage entlang einer Bohrung zugeschrieben, die nach einigen Monaten zurückging (Kharaka u. a., 2009).

Des Weiteren wurde eine detaillierte Analyse von Wasserproben eines Grundwasserleiters durchgeführt, welcher sich oberhalb eines, seit mehreren Jahrzehnten mit der Technik der erweiterten Ölförderung (*Enhanced Oil Recovery*) genutzten und daher mit großen Mengen an CO₂ angereicherten Ölfelds befindet. Vergleiche von Wasserproben des Aquifers innerhalb und außerhalb des Ölfelds zeigten keinen wesentlichen Unterschied des pH-Werts oder einen Anstieg der Kationenkonzentration. Eindringen von gasförmigem CO₂ in den Grundwasserleiter ließ sich dadurch nicht nachweisen (Smyth u. a.).

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass in die hier zitierten Simulationsstudien auch Faktoren teils erheblicher Unsicherheit eingeflossen sind. Dabei anzuführen wäre zum Beispiel die Schwierigkeit der exakten Bestimmung von Reaktionskinetiken, die letztlich die Konzentrationen der mobilisierten Spurenelemente im Grundwasser bestimmen. Diese sind in der vorhandenen Literatur teilweise mit großer Varianz beziffert oder beziehen sich auf im Labor gemessene Werte, die unter natürlichen Bedingungen sehr unterschiedlich sein können (Wang u. Jaffe). Zudem zu nennen sind die numerische Diffusion und Disper-

sion bei der Transportmodellierung, die eine Ungenauigkeit der Lösung hervorrufen und als weiterer Unsicherheitsfaktor wirken. Des Weiteren können die Ergebnisse aus einigen Laborexperimenten eher als ein *Worst-Case-Szenario* gesehen werden, da relativ hohe Mengen an CO₂ auf kleine Gesteinsvolumina trafen, welches in einem realen Leckage-Ereignis unrealistisch wäre (Lu u. a., 2010). Diese Faktoren führen zu der Erkenntnis, dass weitere, längerfristige Experimente, im Besonderen Feldversuche notwendig sind, um eine größere Datenbasis zu generieren (Michael u. a.). Aktuell (2011) wird z.B. auch in Deutschland ein CO₂-Injektionstest vom BMBF gefördert, dessen Auswertung aber zur Zeit der Abfassung dieses Berichts noch nicht abgeschlossen bzw. nicht veröffentlicht ist.

Änderung der Desorptions- und Adsorptionsprozesse von Spurenelementen

Adsorption beschreibt die Anreicherung von Molekülen und Ionen an der Oberfläche eines Feststoffs, in diesem Fall an der Oberfläche von Mineralien. Diese hängt stark von der elektrischen Ladung der Oberfläche ab, welche wiederum vom pH- Wert des aquatischen Systems bestimmt wird. Im Gegenzug dazu beschreibt die Desorption die Loslösung der Ionen von der Mineralienoberfläche.

In einigen, hier bereits zitierten Studien wurden zusätzlich die Prozesse der Adsorption und Desorption untersucht. Diese könnten vielleicht sogar größere Auswirkungen auf die langfristige Mobilisierung von hohen Mengen an Elementen haben als die Auflösung von Mineralien (Lu u. a., 2010; Zheng u. a., 2009). So wird beispielsweise bei dem Schwermetall Blei und dem Halbmetall Arsen eine erhöhte Loslösung von der Oberfläche von Tonmineralien beobachtet, welche erheblich deren Konzentrationen im aquatischen System beeinflussen (Zheng u. a., 2009). Beide Elemente zeigen primär eine erhöhte Desorption, aber in unterschiedlicher Größenordnung. In Bezug auf Blei ist diese so stark, dass sich in einer Simulation eine Übersättigung des Grundwassers einstellte. Dies führt dazu, dass sich trotz weiterem Abfall des pH-Werts das Mineral Galenit (als Donator von Blei) nicht weiter auflösen kann und es daraus resultierend zu einer Ausfällung von weiterem Galenit kommt, welches die Konzentration an gelöstem Blei wiederum reduziert. Bei Arsen findet die Desorption nicht in so hohem Maße statt, so dass daraus keine Übersättigung resultiert und es weiterhin zu einer Lösung von Arsenopyrit mit gleichzeitig stattfindender Desorption von Arsen kommt (Zheng u. a.). Dies verursacht deutlich höhere Konzentrationen von freiem Arsen, die zu einer langfristigen Kontamination führen könnten. Allerdings kommt es nach einem Wiederanstieg des pH-Werts durch das Mineralien-Puffersystem wieder zu einer erneuten Adsorption der vorher mobilisierten Kationen. Auch stromabwärts des Intrusionsorts von CO₂ unterstützt die Adsorption die Verringerung der Konzentration von freien Kationen und wirkt sich somit stabilisierend auf die Konzentration aus (Zheng u. a., 2009; Apps u. a., 2010). Dies wird beispielsweise auch bei den Metallen Eisen und Aluminium beobachtet, wodurch sich möglicherweise eine Relativierung der Kationen-Freisetzung ergibt (Lu u. a., 2010). Insgesamt wird eine komplexe Interaktion aller Prozesse (Desorption/Adsorption, Lösung/Ausfällung) beobachtet, welche sehr stark von der Gesteinszusammensetzung des Aquifers abhängt (Zheng u. a.) .

Zusammenfassung der Erkenntnisse:

- Der durch etwaiges Eindringen von CO₂ verursachte Abfall des pH-Werts in einem

trinkwasserrelevanten Grundwasserleiter könnte zu einer erheblichen und langfristigen Mobilisierung von Spurenelementen führen. Besonders hohe Konzentrationen, die in Simulationen teilweise einen bestimmten Grenzwert zur Einhaltung der Trinkwasserqualität überschritten, wurden bei den Elementen Blei und Arsen (Apps u. a., 2010), aber auch bei Eisen und Mangan (Wang u. Jaffe) beobachtet. In anderen Versuchen wurden die hervorgerufenen Konzentrationen von Mangan, Barium und Strontium als die riskantesten eingestuft (Lu u. a., 2010). Insgesamt kann es sich als schwierig herausstellen, die anorganischen Elemente, die für eine nachhaltige Beeinträchtigung der Grundwasserqualität von Bedeutung wären, zu identifizieren, da die dafür relevanten Mineralien im Aquifergestein in sehr kleinen Massenanteilen auftreten (Apps u. a.).

- Infolge der vorhergehend beschriebenen möglichen Auswirkungen auf die Grundwasserleiter folgern die Autoren, dass eine umfassende Charakterisierung der über der potenziellen Speicherschicht liegenden Trinkwasseraquifere notwendig ist. Im Speziellen sollten die Puffer-Kapazitäten des Aquifers hinsichtlich einer pH-Wert-Absenkung und auch das Metallvorkommen im Aquifergestein ein Kriterium zur Auswahl möglicher Standorte sein (Wang u. Jaffe; Little u. Jackson). Des Weiteren sollten die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Grundwasserleiter, also die Zusammensetzung der Mineralogie, klar erkannt werden, um eventuelle Änderungen der Werte und Konzentrationen und ihre Bedeutung einordnen zu können. In diesem Zuge sollte eine spezielle Formulierung des Risikos, den jeweiligen Grundwasserleiter betreffend, geschehen (Wilkin u. Digiulio, 2010).
- Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen aus hier angeführten Studien werden verschiedene Kriterien zur Überwachung der Standorte bei der Anwendung der CCS-Technologie empfohlen. Eine alleinige Beobachtung des pH-Werts erscheint den Autoren nicht sinnvoll, da dies kein Indikator von möglicher CO₂-Leckage ist (Wilkin u. Digiulio, 2010). Vielmehr wäre eine kombinierte Kontrolle von Konzentrationswerten der gesamten anorganisch gebundenen Kohlenstoffe, also der Carbonat-Zusammensetzung des Grundwassers, zusammen mit dem pH-Wert zweckmäßig (Wilkin u. Digiulio, 2010; Carroll u. a.). Zusätzlich sollte der Gehalt an freien Kationen, die durch die Lösung von Mineralien mobilisiert wurden, speziell der relevanten Spurenelemente, überwacht werden (Wang u. Jaffe; Lu u. a., 2010). Als besonders geeignete Indikatoren wurden in diesem Fall die Elemente Calcium, Eisen und Mangan genannt, da sie schnell reagieren und somit ein frühzeitiges Erkennen von etwaiger CO₂-Leckage möglich ist (Little u. Jackson).
- Desorptions- und Adsorptionsprozesse infolge Änderungen des pH-Werts tragen womöglich stärker zur Mobilisierung von Schwermetallen bei als Lösungsprozesse. Jedoch sind hier noch viele Fragen offen und Aussagen darüber sollten mit Vorsicht gemacht werden.

4 Fazit

Die Forschung zu Auswirkungen der unterirdischen Gasspeichertechnologien auf das Grundwasser befindet sich in weiten Teilen noch an ihrem Anfang. Diese Literaturrecherche zeigt zwar, dass es bereits einige relevante Studien gibt, dass die prinzipiellen Risikoszenarien erkannt sind, und dass vor allem die grundlegenden hydraulischen Strömungs- und Transportprozesse bereits gut verstanden sind. Die Studie zeigt aber vor allem, dass noch viel Forschungsbedarf besteht und detaillierte Vorhersagen selbst im Einzelfall aufgrund der enormen Komplexität der Prozesse äußerst schwierig sind. Es kommt hinzu, dass Daten (oder Modellparameter), sowohl hydraulische als auch geochemische, erfahrungsgemäß nur begrenzt verfügbar sind. Im Rahmen der Exploration für künftige CO₂-Speicherprojekte müssen die erwähnten Daten zwingend erhoben werden. Hier kann z.B. ein bewährter und etablierter Stand der Wissenschaft und Technik im Bereich der Erdgasspeicherung genutzt und auf die CO₂-Speicherung übertragen und angepasst werden.

Die Abschätzung der bereits beschriebenen Risiken wie CO₂-Leckage (Kopp u. a.; Class u. a.), und Lösung von CO₂ im Grundwasser oder Salzwasserverdrängung und -infiltration in Grundwasserleiter und deren Auswirkungen auf das Grundwasser ist ein wichtiger Bereich der Forschungsarbeiten für die CO₂-Speicherung. Fehlende Daten im geologischen Aufbau, aber auch Vereinfachungen in den Modellen führen zu Unsicherheiten, die für die Risikobetrachtung berücksichtigt werden müssen. Die unterschiedlichen Ebenen von Unsicherheiten (zum Beispiel statistische Unsicherheiten oder Unsicherheiten durch die Auswahl der Modellszenarien (Walker u. a., 2003)) müssen identifiziert, eingeordnet und schließlich untersucht werden.

Während der Schwerpunkt dieses Beitrags sich mit Folgen der CO₂-Injektion in geologische Formationen beschäftigt, sind die zu Grunde liegenden physikalischen/geochemischen Prozesse, und damit auch die Modellierungsansätze, bei anderen Nutzungen des Untergrunds teilweise recht ähnlich, zum Beispiel bei der Erdgasspeicherung oder der Geothermie. Selbst bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle sind Risikoszenarien zu untersuchen, die Gas- bzw. Fluidströmungen unter Druck- und Wärmeentwicklung beinhalten. Es scheint daher geboten, konkurrierende Nutzungsarten im Untergrund aufeinander abzustimmen. Dazu müssen Einflussradien und Ausschlusskriterien entwickelt werden.

Eine klimarelevante Einführung der CCS-Technologie müsste in einem sehr großen Stil erfolgen. Weltweit wäre eine große Zahl von Speicherprojekten erforderlich. Die Erfahrungen, vor allem in Deutschland, zeigen aber, dass es zunehmend schwierig wird, in der Gesellschaft Großprojekte und neue Technologien durchzusetzen. In dieser Studie wird der Stand des Wissens vor allem aus technischer Sicht wiedergegeben, d.h. aus der Sicht von Ingenieuren und Wissenschaftlern, die sich intensiv mit der Materie befassen und Expertenwissen besitzen. Um einen gesellschaftlichen Konsens zu erreichen, müssen aber vor allem soziologische Aspekte mit berücksichtigt werden. Dies beinhaltet insbesondere die Kommunikation komplexer Sachverhalte und Erkenntnisse mit Entscheidungsträgern und nichtstaatlichen Organisationen (z.B. Umweltverbänden).

Danksagung: Dieser wissenschaftliche Bericht entstand am Lehrstuhl für Hydromechanik und Hydrosystemmodellierung (Universität Stuttgart) im Rahmen des Forschungsschwerpunkts *CO₂ Speicherung*. Die Autoren bedanken sich für konstruktive Anmerkungen, vor allem bezüglich der geologisch relevanten Aussagen dieser Arbeit, bei Dr. Frauke Schäfer, BGR Hannover, Projektpartner im GEOTECHNOLOGIEN Verbundvorhaben CO₂BRIM - Mehrstufige und regionale Charakterisierung potentieller CO₂-Speicherformationen unter besonderer Berücksichtigung von Soleaufstiegsrisiken (Projektkennzeichen 03G0802A).

Literatur

- [Apps u. a. 2010] APPS, J. A. ; ZHENG, L. ; ZHANG, Y. ; XU, T. ; BIRKHOLZER, J. T.: Evaluation of Potential Changes in Groundwater Quality in Response to CO₂ Leakage from Deep Geologic Storage. In: *Transport In Porous Media* 82 (2010), März, Nr. 1, S. 215–246
- [Apps u. a.] APPS, John A. ; ZHANG, Yingqi ; ZHENG, Liange ; XU, Tianfu ; BIRKHOLZER, Jens T.: Identification of thermodynamic controls defining the concentrations of hazardous elements in potable ground waters and the potential impact of increasing carbon dioxide partial pressure. In: *Energy Procedia* , Februar, Nr. 1, S. 1917–1924. – ISSN 1876–6102
- [Assayag u. a.] ASSAYAG, N. ; MATTER, J. ; ADER, M. ; GOLDBERG, D. ; AGRINIER, P.: Water-rock interactions during a CO₂ injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. In: *Chemical Geology* , Juli, Nr. 1-2, S. 227–235. – ISSN 0009–2541
- [Bergman u. Winter] BERGMAN, Perry D. ; WINTER, Edward M.: Disposal of carbon dioxide in aquifers in the U.S. In: *Energy Conversion and Management* , Nr. 6-9, S. 523 – 526. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0196-8904\(95\)00058-L](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0196-8904(95)00058-L). – DOI DOI: 10.1016/0196–8904(95)00058–L. – ISSN 0196–8904. – Proceedings of the Second International Conference on Carbon Dioxide Removal
- [Birkholzer u. Zhou] BIRKHOLZER, Jens T. ; ZHOU, Quanlin: Basin-scale hydrogeologic impacts of CO₂ storage: Capacity and regulatory implications. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* , Dezember, Nr. 6, S. 745–756. – ISSN 1750–5836
- [Birkholzer u. a.] BIRKHOLZER, Jens T. ; ZHOU, Quanlin ; TSANG, Chin-Fu: Large-scale impact of CO₂ storage in deep saline aquifers: A sensitivity study on pressure response in stratified systems. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* , März, Nr. 2, S. 181–194. – ISSN 1750–5836
- [Carroll u. a.] CARROLL, Susan ; HAO, Yue ; AINES, Roger: Transport and detection of carbon dioxide in dilute aquifers. In: *Energy Procedia* , Februar, Nr. 1, S. 2111–2118. – ISSN 1876–6102

- [Class u. a.] CLASS, Holger ; EBIGBO, Anozie ; HELMIG, Rainer ; DAHLE, Helge ; NORD-BOTTEN, Jan ; CELIA, Michael ; AUDIGANE, Pascal ; DARCIS, Melanie ; ENNIS-KING, Jonathan ; FAN, Yaqing ; FLEMISCH, Bernd ; GASDA, Sarah ; JIN, Min ; KRUG, Stefanie ; LABREGERE, Diane ; NADERI BENI, Ali ; PAWAR, Rajesh ; SBAI, Adil ; THOMAS, Sunil ; TRENTY, Laurent ; WEI, Lingli: A benchmark study on problems related to CO₂ storage in geologic formations. In: *Computational Geosciences* , Nr. 4, S. 409–434. – ISSN 1420–0597
- [Damen u. a. 2006] DAMEN, K. ; FAAIJ, A. ; TURKENBURG, W.: Health, safety and environmental risks of underground CO₂ storage - Overview of mechanisms and current knowledge. In: *Climatic Change* 74 (2006), Januar, Nr. 1-3, S. 289–318
- [Gaus] GAUS, Irina: Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* , Januar, Nr. 1, S. 73–89. – ISSN 1750–5836
- [Kharaka u. a. 2009] KHARAKA, Y. K. ; THORSEN, J. J. ; HOVORKA, S. D. ; NANCE, H. S. ; COLE, D. R. ; PHELPS, T. J. ; KNAUSS, K. G.: Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: Geochemical results from the Frio-I Brine Pilot test, Texas, USA. In: *Applied Geochemistry* 24 (2009), Juni, Nr. 6, S. 1106–1112
- [Kharaka u. a. 2010] KHARAKA, Y. K. ; THORSEN, J. J. ; KAKOUIROS, E. ; AMBATS, G. ; HERKELRATH, W. N. ; BEERS, S. R. ; BIRKHOLZER, J. T. ; APPS, J. A. ; SPYCHER, N. F. ; ZHENG, L. E. ; TRAUTZ, R. C. ; RAUCH, H. W. ; GULLICKSON, K. S.: Changes in the chemistry of shallow groundwater related to the 2008 injection of CO₂ at the ZERT field site, Bozeman, Montana. In: *Environmental Earth Sciences* 60 (2010), März, Nr. 2, S. 273–284
- [Kissinger 2011] KISSINGER, A.: *Implementation of a reactive multi-component transport model for the lime-carbonic acid balance in DUMUX*, Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2011
- [Kopp u. a.] KOPP, Andreas ; BINNING, PJ ; JOHANNSEN, K ; HELMIG, R ; CLASS, H: A contribution to risk analysis for leakage through abandoned wells in geological CO₂ storage. In: *Advances in Water Resources* , August, Nr. 8, S. 867–879. – ISSN 03091708
- [Little u. Jackson] LITTLE, Mark G. ; JACKSON, Robert B.: Potential Impacts of Leakage from Deep CO₂ Geosequestration on Overlying Freshwater Aquifers. In: *Environmental Science & Technology* , Oktober, S. null–null. – ISSN 0013–936X
- [Lu u. a. 2010] LU, J. M. ; PARTIN, J. W. ; HOVORKA, S. D. ; WONG, C.: Potential risks to freshwater resources as a result of leakage from CO₂ geological storage: a batch-reaction experiment. In: *Environmental Earth Sciences* 60 (2010), März, Nr. 2, S. 335–348
- [Michael u. a.] MICHAEL, K. ; ARNOT, M. ; COOK, P. ; ENNIS-KING, J. ; FUNNELL, R. ; KALDI, J. ; KIRSTE, D. ; PATERSON, L.: CO₂ storage in saline aquifers I–Current state of scientific knowledge. In: *Energy Procedia* , Februar, Nr. 1, S. 3197–3204. – ISSN 1876–6102

- [Morris u. a.] MORRIS, Joseph P. ; DETWILER, Russell L. ; FRIEDMANN, Samuel J. ; VOROBIEV, Oleg Y. ; HAO, Yue: The large-scale geomechanical and hydrogeological effects of multiple CO₂ injection sites on formation stability. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* , Januar, Nr. 1, S. 69–74. – ISSN 1750–5836
- [Newmark u. a. 2010] NEWMARK, R. L. ; FRIEDMANN, S. J. ; CARROLL, S. A.: Water Challenges for Geologic Carbon Capture and Sequestration. In: *Environmental Management* 45 (2010), April, Nr. 4, S. 651–661
- [Nicot 2008] NICOT, J. P.: Evaluation of large-scale CO₂ storage on fresh-water sections of aquifers: An example from the Texas Gulf Coast Basin. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2 (2008), Oktober, Nr. 4, S. 582–593
- [Person u. a.] PERSON, Mark ; BANERJEE, Amlan ; RUPP, John ; MEDINA, Cristian ; LICHTNER, Peter ; GABLE, Carl ; PAWAR, Rajesh ; CELIA, Michael ; MCINTOSH, Jennifer ; BENSE, Victor: Assessment of basin-scale hydrologic impacts of CO₂ sequestration, Illinois basin. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* , September, Nr. 5, S. 840–854. – ISSN 1750–5836
- [Rohmer u. Bouc] ROHMER, Jeremy ; BOUC, Olivier: A response surface methodology to address uncertainties in cap rock failure assessment for CO₂ geological storage in deep aquifers. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* , März, Nr. 2, S. 198–208. – ISSN 1750–5836
- [Rutqvist u. a.] RUTQVIST, J. ; BIRKHOLZER, J.T. ; TSANG, Chin-Fu: Coupled reservoir-geomechanical analysis of the potential for tensile and shear failure associated with CO₂ injection in multilayered reservoir-caprock systems. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* , Februar, Nr. 2, S. 132–143. – ISSN 1365–1609
- [Schäfer u. a. 2011] SCHÄFER, F. ; WALTER, L. ; CLASS, H. ; MÜLLER, C.: The Regional Pressure Impact of CO₂ Storage: A Showcase Study from the North German Basin. In: *Environmental Earth Sciences*. (2011)
- [Seto u. McRae] SETO, C. J. ; MCRAE, G. J.: Reducing Risk in Basin Scale CO₂ Sequestration: A Framework for Integrated Monitoring Design. In: *Environmental Science & Technology* , Nr. 3, S. 845–859. <http://dx.doi.org/10.1021/es102240w>. – DOI 10.1021/es102240w
- [Shukla u. a.] SHUKLA, Richa ; RANJITH, Pathegama ; HAQUE, Asadul ; CHOI, Xavier: A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity. In: *Fuel* , Oktober, Nr. 10, S. 2651–2664. – ISSN 0016–2361
- [Smyth u. a.] SMYTH, Rebecca C. ; HOVORKA, Susan D. ; LU, Jiemin ; ROMANAK, Katherine D. ; PARTIN, Judson W. ; WONG, Corrine ; YANG, Changbing: Assessing risk to fresh water resources from long term CO₂ injection-laboratory and field studies. In: *Energy Procedia* , Februar, Nr. 1, S. 1957–1964. – ISSN 1876–6102

- [Walker u. a. 2003] WALKER, W ; HARREMOËS, P ; ROTMANS, J ; SLUIJS, PJ van d. ; ASSELT, M van ; JANSSEN, P ; KRAUSS, MPK von: Defining uncertainty: A conceptual basis for uncertainty management in model-based decision support. In: *Integrated Assessment* 4 (2003), S. 5–17
- [Wang u. Jaffe] WANG, Sookyun ; JAFFE, Peter R.: Dissolution of a mineral phase in potable aquifers due to CO₂ releases from deep formations; effect of dissolution kinetics. In: *Energy Conversion and Management* , November, Nr. 18-19, S. 2833–2848. – ISSN 0196–8904
- [Wilkin u. Digiulio 2010] WILKIN, R. T. ; DIGIULIO, D. C.: Geochemical Impacts to Groundwater from Geologic Carbon Sequestration: Controls on pH and Inorganic Carbon Concentrations from Reaction Path and Kinetic Modeling. In: *Environmental Science & Technology* 44 (2010), Juni, Nr. 12, S. 4821–4827
- [Yamamoto u. a.] YAMAMOTO, Hajime ; ZHANG, Keni ; KARASAKI, Kenzi ; MARUI, Atsunao ; UEHARA, Hitoshi ; NISHIKAWA, Noriaki: Numerical investigation concerning the impact of CO₂ geologic storage on regional groundwater flow. In: *International Journal of Greenhouse Gas Control* , September, Nr. 5, S. 586–599. – ISSN 1750–5836
- [Zheng u. a. 2009] ZHENG, L. G. ; APPS, J. A. ; ZHANG, Y. Q. ; XU, T. F. ; BIRKHOLZER, J. T.: On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage. In: *Chemical Geology* 268 (2009), November, Nr. 3-4, S. 281–297
- [Zheng u. a.] ZHENG, Liange ; APPS, John A. ; ZHANG, Yingqi ; XU, Tianfu ; BIRKHOLZER, Jens T.: Reactive transport simulations to study groundwater quality changes in response to CO₂ leakage from deep geological storage. In: *Energy Procedia* , Februar, Nr. 1, S. 1887–1894. – ISSN 1876–6102
- [Zhou u. a.] ZHOU, Quanlin ; BIRKHOLZER, Jens T. ; MEHNERT, Edward ; LIN, Yu-Feng ; ZHANG, Keni: Modeling Basin- and Plume-Scale Processes of CO₂ Storage for Full-Scale Deployment. In: *Ground Water* , Nr. 4, S. 494–514. – ISSN 1745–6584