

Onderzoek naar ondergrondse chemische effecten van waterinjectie in Borgsweer

TN02023_R10962 – 23 mei 2023

Onderzoek naar ondergrondse chemische effecten van waterinjectie in Borgsweer

| | |
|-----------------|--------------------------------|
| Auteurs | 5.1.2 e |
| Aantal kopieën | 1 |
| Aantal pagina's | 33 (excl. voor- en achterblad) |
| Aantal bijlagen | 0 |
| Project | SodM Werkprogramma 2023 |
| Projectnummer | 060.56004 |

Samenvatting

In opdracht van SodM heeft TNO-AGE onderzoek gedaan naar de chemische effecten van waterinjectie in Borgsweer. Het onderzoek richt zich op (mogelijke) chemische reacties met het reservoir waarin geïnjecteerd wordt en met de afsluitende laag². Het onderzoek is in drie delen opgezet.

In deel 1 wordt een inleiding en overzicht gegeven van waterinjectie in Borgsweer.

Waterinjectie vanaf de locatie Borgsweer vindt plaats sinds de jaren 70. Op deze locatie wordt zout formatiewater dat vrijkomt bij de winning van koolwaterstoffen, geïnjecteerd in het Slochteren reservoir, in de aquifer onder het Groningen gasveld. Dit zogeheten “productiewater” bevat nog kleine hoeveelheden koolwaterstoffen en mijnbouwhulpstoffen. Naast productiewater worden kleinere waterstromen zoals hemel-, spuit-, spoel- en waswater geïnjecteerd. Onder andere ter bescherming van de installatie en injectieputten worden tevens geringe hoeveelheden mijnbouwhulpstoffen toegevoegd. De chemische componenten die aanwezig zijn in het injectiewater bevinden zich grotendeels ook in het formatiewater van het Slochteren reservoir, al dan niet met verschillende concentraties. Alleen de mijnbouwhulpstoffen zijn formatievreemd.

Voor deze studie zijn relevante data verzameld aangaande chemische effecten van waterinjectie Borgsweer. Deze data omvat de geologie (reservoir, afsluitende laag), druk en temperatuur in het Slochteren veld, chemische samenstelling van het injectiewater en aanwezige formatiewater in het Slochteren reservoir en de toegepaste mijnbouwhulpstoffen.

In deel 2 is op basis van wetenschappelijke literatuur onderzocht welke chemische reacties kunnen plaatsvinden tussen het geïnjecteerde water, het reservoir (gesteente en aanwezige formatiewater) waarin geïnjecteerd wordt en afsluitende laag.

Mogelijke chemische reacties die in het reservoir kunnen plaatsvinden zijn neerslag, oplossing en zwelling van mineralen. Deze chemische reacties in het reservoir kunnen in theorie een effect hebben op de porositeit en permeabiliteit van het reservoir. Ook is onderzocht of er chemische reacties zijn die de integriteit van de afsluitende laag kunnen aantasten. Op basis van zowel de praktijkervaring en wetenschappelijke literatuur is het zeer onwaarschijnlijk dat de mogelijke chemische reacties leiden tot significante aantasting van de afsluitende laag.

In deel 3 heeft TNO-AGE thermodynamische berekeningen uitgevoerd van de interactie tussen injectiewater, formatiewater, het reservoirgesteente en afsluitende laag.

De berekeningen geven aan dat er geringe hoeveelheden aan anhydriet en ankeriet cement in het reservoir zouden kunnen oplossen. Daarnaast zou bariet mogelijk kunnen neerslaan. Dit heeft (geringe) invloed op het volume aan gesteente in het reservoir en dus de porositeit. Waar het gesteentevolume toeneemt neemt de porositeit af en omgekeerd.

² Een verklarende woordenlijst is opgenomen op pagina 6.

Op basis van de thermodynamische berekeningen zijn er geen aanwijzingen gevonden dat dit leidt tot significante aantasting van de integriteit van het reservoir en de afsluitende laag. Wel moet aangetekend worden dat de thermodynamische modelberekeningen in deze studie een sterke versimpeling zijn van de werkelijkheid.

TNO-AGE komt op basis van literatuur, praktijkervaring en thermodynamische berekeningen in deze studie tot de conclusie dat er geen aanwijzingen zijn dat chemische reacties als gevolg van waterinjectie in Borgsweer leiden tot significante aantasting van de integriteit van het reservoir dan wel afsluitende laag.

Inhoudsopgave

| | |
|--|----|
| Samenvatting | 2 |
| Inhoudsopgave | 4 |
| Verklarende woordenlijst | 5 |
| Inleiding | 7 |
| 1 Overzicht waterinjectie Borgsweer | 9 |
| 1.1 Injectie omstandigheden | 9 |
| 1.1.1 Reservoir en afsluitende laag..... | 9 |
| 1.1.2 Chemische samenstelling formatiewater..... | 12 |
| 1.1.3 Chemische samenstelling injectiewater..... | 13 |
| 1.1.4 Druk en temperatuur | 13 |
| 2 Chemische reacties tussen geïnjecteerd productiewater en het reservoir of afsluitende laag | 14 |
| 2.1 Neerslag..... | 14 |
| 2.2 Oplossing | 15 |
| 2.3 Zwelling..... | 16 |
| 2.4 Mogelijke chemische effecten van mijnbouwhulpstoffen | 17 |
| 3 Modelberekeningen van chemische interacties tussen injectiewater, formatiewater en reservoirsteente | 20 |
| 3.1 Opzet geochemische berekeningen | 20 |
| 3.2 Data input voor geochemische berekeningen | 21 |
| 3.3 Resultaten geochemische berekeningen | 24 |
| 3.3.1 Verhoging druk en temperatuur van injectiewater | 24 |
| 3.3.2 Formatiewater..... | 25 |
| 3.3.3 Menging injectiewater en formatiewater in verschillende verhoudingen..... | 26 |
| 3.3.4 Overige chemische effecten waterinjectie | 28 |
| 3.4 Conclusies modelberekeningen..... | 28 |
| 4 Conclusies..... | 29 |
| 5 Referenties | 30 |
| Ondertekening..... | 33 |

Verklarende woordenlijst

| | |
|----------------------|--|
| Afsluitende laag: | Ondoorlatende laag boven een reservoir. |
| Aquifer: | Watervoerend reservoir. |
| Carbonaatgesteente: | Gesteente dat (o.a.) uit carbonaatmineralen bestaat (o.a. calciet, dolomiet, aragoniet). Meest voorkomende carbonaatgesteenten zijn kalksteen en dolomiet. |
| Cement: | Neergeslagen mineralen in de porieruimte van een gesteente |
| Cementatie: | Proces waarbij mineralen in de porie ruimte van gesteente groeien. |
| Formatie: | Eenheid van gesteente in de ondergrond met specifieke eigenschappen en ouderdom |
| Formatiewater: | Water dat van nature aanwezig is in een formatie of reservoir. |
| Gesteente: | Vast natuurlijk materiaal in de ondergrond bestaande uit mineralen en/of fragmenten. |
| Hemelwater: | Water dat door regen, sneeuw en hagel op behandlingslocaties terechtkomt en vervuild kan raken met mijnbouwhulpstoffen, productiewater, condensaat, oliën, vetten etc. |
| Injectiewater: | Water dat wordt geïnjecteerd in een reservoir in de ondergrond. Bestaat veelal uit (een mix van): productiewater, waswater, spoel- en spuitwater, hemelwater en mijnbouwhulpstoffen. |
| Koolwaterstoffen: | Verzamelaam voor aardgas, condensaat en aardolie. |
| Mijnbouwhulpstoffen: | Hulpstoffen die gebruikt worden bij de winning, transport, behandeling en injectie van koolwaterstoffen en productiewater. |
| NLOG: | Nederlands Olie- en Gasportaal. Website opgesteld in opdracht van Ministerie van Economische Zaken en in beheer van TNO met informatie over energie en delfstoffen in de diepe ondergrond van Nederland. |
| Permeabel: | Eigenschap van gesteente, zie 'permeabiliteit'. |
| Permeabiliteit: | Mate van doorlatendheid van gesteente, wordt uitgedrukt in darcy of millidarcy (D / mD). |
| Poreus: | Eigenschap van gesteente, zie 'porositeit'. |
| Porositeit: | Volume van openingen (poriën) in gesteente. Wordt uitgedrukt in percentage van het volume van poriën ten opzichte van totaal volume gesteente (incl. poriën). |
| Productiewater: | Formatiewater dat tijdens winning van koolwaterstoffen meekomt naar boven en vervolgens afgescheiden wordt in bovengrondse installaties (bevat na scheiding vaak nog een kleine hoeveelheid koolwaterstoffen en mogelijk mijnbouwhulpstoffen). |
| Reservoir: | Gesteente dat water of koolwaterstoffen kan bevatten. |

| | |
|----------------------------------|---|
| Reservoirgesteente: | Gesteente waaruit een reservoir bestaat. |
| Secundaire mineraalprecipitatie: | Tweede fase van mineraalvorming in gesteente, bijvoorbeeld door het oplossen en vervolgens neerslaan van primaire mineralen. |
| Spoel- en spuitwater: | Water dat vrijkomt bij het reinigen van de injectie-/behandelings-/winningslocatie en water dat vrijkomt bij het reinigen/afpersen/testen van installatie onderdelen. |
| Veld/olieveld/gasveld: | Accumulatie of meerdere accumulaties (onder elkaar) van koolwaterstoffen in de ondergrond. |
| Waswater: | Zoet water dat aan bovengrondse installaties wordt toegevoegd om het zoutgehalte van olie te verlagen. |

Inleiding

Bij de winning van koolwaterstoffen komt water uit de diepe ondergrond mee naar boven. Bovengronds wordt dit productiewater gescheiden van de ruwe olie, het aardgas of het gascondensaat. Het productiewater bevat voornamelijk opgeloste zouten, eventueel geringe hoeveelheden oorspronkelijke koolwaterstoffen die niet afgescheiden kunnen worden en soms geringe hoeveelheden mijnbouwhulpstoffen die gedurende de productiefase zijn toegepast. Aan dit productiewater worden vaak mijnbouwhulpstoffen en kleinere additionele waterstromen van hemel-, spuit-, spoel- en waswater toegevoegd, alvorens het (elders) in Nederland weer in de diepe ondergrond geïnjecteerd wordt. Deze injectie van productiewater noemen we waterinjectie. De mijnbouwhulpstoffen worden onder meer toegevoegd om corrosie tegen te gaan, bacteriën te doden en doorstroming te bevorderen. Waterinjectie vanuit de injectielocatie Borgsweer vindt plaats in de aquifer van het Groningen gasveld, in het Slochteren reservoir. Het reservoir bestaat uit permeabel zandsteen met daarboven een afsluitende laag bestaande uit kleisteen met daarboven anhydriet en haliet.

Staatstoezicht op de Mijnen (SodM) heeft TNO-AGE gevraagd te onderzoeken of er door waterinjectie in Borgsweer chemische reacties met het reservoir en/of de afsluitende laag kunnen optreden en wat de effecten van deze reacties kunnen zijn.

Het onderzoek

Dit onderzoek is erop gericht om inzicht te krijgen in de ondergrondse effecten van waterinjectie als gevolg van mogelijke chemische reacties met de formatie waarin geïnjecteerd wordt (het reservoir) of met de bovenliggende afsluitende laag. Deze chemische reacties kunnen plaatsvinden indien de samenstelling van het injectiewater anders is dan het formatiewater. Dit is het geval wanneer formatievreemde stoffen worden toegevoegd (mijnbouwhulpstoffen) of als de concentraties van chemische componenten in het injectiewater verschillen met die van het formatiewater (bijvoorbeeld ander zoutgehalte).

Hoofddoel van dit onderzoek is om de mogelijke chemische reacties en de ondergrondse effecten te identificeren en te kwalificeren.

Wat doen we **niet** in dit onderzoek? Dit onderzoek richt zich niet op mogelijke chemische reacties die de integriteit van putten (of bovengrondse installaties) kunnen aantasten en niet op toxiciteitsrisico's. Effecten van injectie op breuken (zowel fysisch als chemisch) zijn tevens buiten beschouwing gelaten. De kinetiek van chemische reacties en heterogeen voorkomen van mineralen (bijvoorbeeld mineraalcement in scheuren en breuken) is niet meegenomen in de chemische modelberekeningen. Mogelijke oplossing van een afsluitende laag bestaande uit haliet (steenzout) en de eventuele effecten hiervan is in het verleden reeds uitvoerig onderzocht (NAM, 2014 [2]; NAM, 2014 [1]; Hou, 2016 [1]; Hou, 2016 [2]; Hou, 2016 [3]; TNO, 2016) en is daarom hier buiten beschouwing gelaten. Het onderzoek is daarmee zodanig ingekaderd dat het enkel en alleen is gericht op de mogelijke chemische reacties die kunnen plaatsvinden tussen injectiewater, reservoir (inclusief formatiewater) en afsluitende laag. In dit onderzoek wordt ervan uitgegaan dat zowel de putten als de afdichtende laag integer zijn voordat waterinjectie plaats vindt.

Opzet onderzoek

Het onderzoek is verdeeld in drie delen. Het eerste deel bestaat uit het verzamelen van relevante data aangaande de waterinjectie in Borgsweer (Hoofdstuk 1). Relevante data zijn: chemische samenstelling van het injectiewater en formatiewater, toegepaste mijnbouwhulpstoffen, reservoirdruk en -temperatuur en geologische data. Het tweede deel bestaat uit een literatuurstudie naar de relevante chemische reacties die kunnen plaatsvinden ten gevolge van waterinjectie en de mogelijke effecten hiervan op het reservoir of de afsluitende laag (hoofdstuk 2). Dit is mede gebaseerd op de data verzameld gedurende deel 1 van de studie. Als aanvulling op de literatuurstudie zijn in hoofdstuk 3 thermodynamische modelberekeningen uitgevoerd van de interactie tussen injectiewater, formatiewater, het reservoirgesteente en afsluitende laag.

1 Overzicht waterinjectie Borgsweer

Vanaf de locatie Borgsweer wordt sinds 1972 productiewater in het Groningen veld geïnjecteerd door de NAM. Het water is afkomstig van productielocaties van de NAM offshore, Noord Nederland en Zuid-Holland. Sinds 2004 is 8,3 miljoen m³ water geïnjecteerd middels de putten BRW-02, -04 en -05. Injectiehoeveelheden van voor 2004 zijn niet bij TNO-AGE bekend. Aangezien waterinjectie hier reeds in 1972 is begonnen, is het totale geïnjecteerde volume waarschijnlijk aanzienlijk groter. De maximale historische injectiehoeveelheid is 1,8 miljoen m³ water per jaar. Put BRW-04 is sinds 2015 buiten werking.

Voor waterinjectie is de operator verplicht om een milieuvergunning te hebben en in het verleden ook een ontheffing van het Lozingenbesluit. Vergunninghouders dienen jaarlijks verslag te doen van de waterinjectie-operatie aan SodM. De exacte vereisten aan de rapportage verschillen per vergunning.

Sinds de inwerkingtreding van de Mijnbouwwet in 2003 zijn operators verplicht om maandelijks cijfers over olie- en gasproductie te verstrekken aan de overheid. Deze worden gepubliceerd op www.nlog.nl (NLOG) in beheer bij TNO-AGE. Dit geldt formeel niet voor de injectiecijfers van productiewater; zoals hierboven gesteld vallen die onder de milieuwetgeving. Wel is er in 2016 naar aanleiding van Kamervragen² afgesproken om ook injectiecijfers met terugwerkende kracht vanaf 2004 maandelijks te rapporteren op NLOG. De operator is verantwoordelijk voor het juist aanleveren van deze cijfers. Alleen geïnjecteerde volumes worden gerapporteerd. De rapportages over watersamenstelling en toegepaste mijnbouwhulpstoffen worden niet standaard met TNO-AGE gedeeld.

1.1 Injectie omstandigheden

Om te kunnen bepalen of, en zo ja welke, chemische reacties kunnen plaats vinden als gevolg van waterinjectie in Borgsweer zijn de volgende zaken van belang:

- Eigenschappen reservoir (formatie) waarin wordt geïnjecteerd en afsluitende laag
- Chemisch samenstelling formatiewater van het reservoir waarin geïnjecteerd wordt
- Chemische samenstelling injectiewater
- Druk en temperatuur in het reservoir

Hieronder wordt de bandbreedte van de bovengenoemde parameters gegeven.

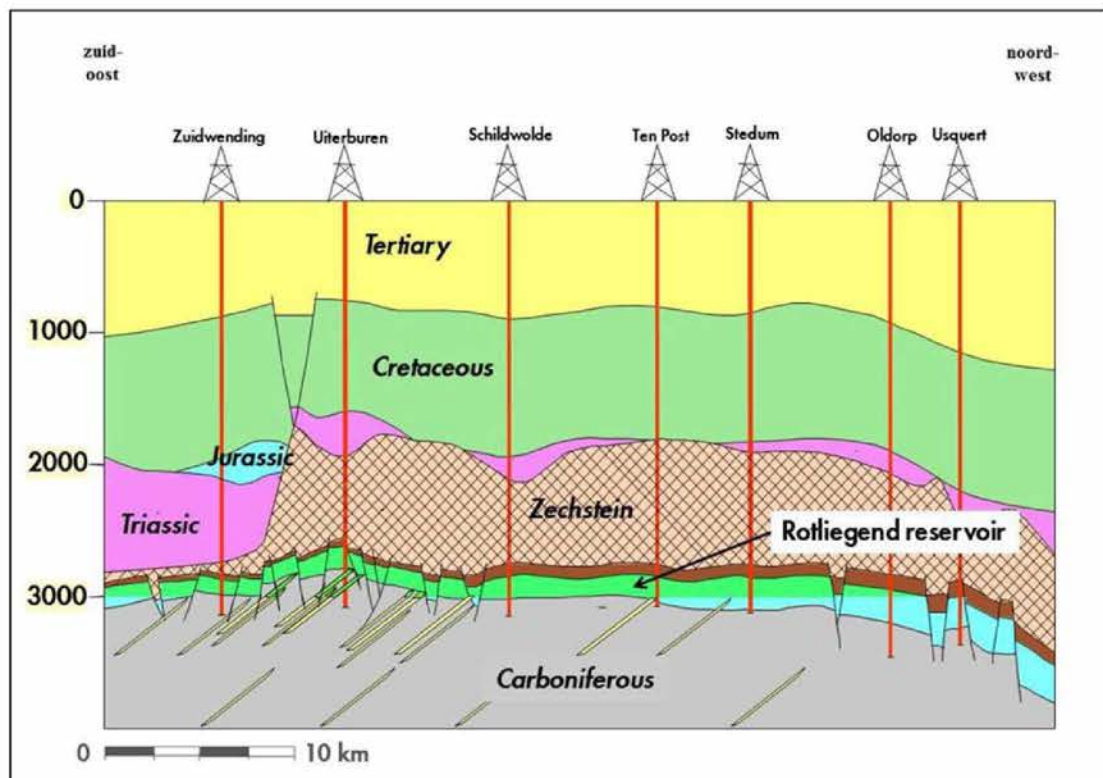
1.1.1 Reservoir en afsluitende laag

De injectielocatie Borgsweer ligt aan de oostzijde van het Groningen gasveld (Figuur 2). Injectie vindt plaats in het Slochteren reservoir, op een diepte van circa 3 kilometer. Het

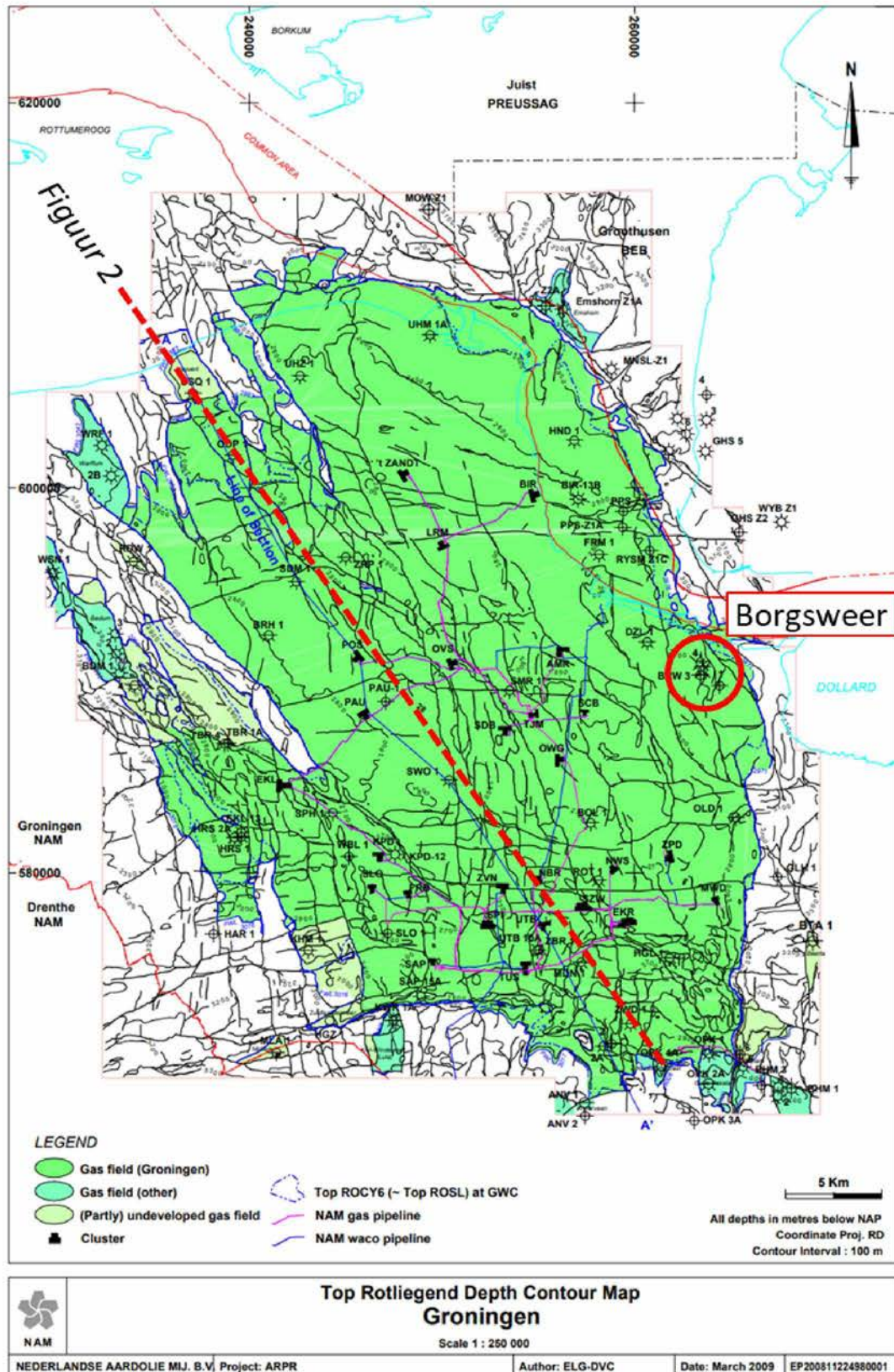
² <https://zoek.officielebekendmakingen.nl/ah-tk-20152016-1684.html> zie beantwoording vraag 8 en 15

Slochteren reservoir is hier aan de bovenzijde gashoudend, met daaronder water (enigszins vergelijkbaar met Stedum in Figuur 1). Injectie vindt plaats in de waterkolom. Het water maakt deel uit van het zogenaamde Rysum aquifer (NAM, 2016; NAM, 2021). Het volume water in dit aquifer is op basis van figuur 2, 23, 29 en 40 uit NAM, 2021 ca. 2 – 5 miljard m³; vele malen groter dan het geïnjecteerde volume water (8,3 miljoen m³ sinds 2004, in de periode 1972 – 2004 max. 1,8 miljoen m³ per jaar). Vanwege het aanwezige gas in het Groningen gasveld, zal het injectiewater waarschijnlijk alleen in de (oostelijke) flank van het veld in contact zijn met de afsluitende laag.

Het Slochteren reservoir is een zandsteen pakket met een dikte van circa 150 m. De zandsteen korrels bestaan met name uit kwarts, veldspaat en klei. In het cement tussen de korrels zit veelal carbonaat (calciet en dolomiet) en anhydriet. Over het algemeen bevat zandsteen met een lage porositeit veel cement. De afsluitende laag is een 50 m dik kleisteen pakket (Laagpakket van Ten Boer) met daarboven anhydriet en enkele honderden meters haliet (Zechstein formatie).



Figuur 1: ZO – NW geologische doorsnede van het Groningen gasveld (NAM, 2016, locatie doorsnede aangegeven op Figuur 2). Borgsweer bevindt zich aan de oostzijde van het gasveld, op ruim 10 km afstand van deze doorsnede. Gas in het Slochteren reservoir (“Rotliegend reservoir” genoemd in dit figuur) is aangegeven met groen, water met blauw.



Figur 2: Top Rotliedend dieptekaart (NAM, sd [2]), met daarop aangegeven het Groningen gasveld, Borgsweer en een benadering van de locatie van de geologische doorsnede van Figuur 1 (rode stippellijn).

1.1.2 Chemische samenstelling formatiewater

Chemische reacties als gevolg van waterinjectie zijn onder andere afhankelijk van de (chemische) samenstelling van de vloeistof die zich al in de formatie bevindt waarin geïnjecteerd wordt. De samenstelling van het formatiewater in het Slochteren reservoir is gegeven in Tabel 1-1, de gascompositie van het Groningen gasveld is gegeven in Tabel 1-2.

De chemische componenten die aanwezig zijn in het injectiewater bevinden zich tevens in het formatiewater, al dan niet met verschillende concentraties (Tabel 1-1). Deze stoffen zijn dan ook niet formatievreemd afgezien van enkele mijnbouwhulpstoffen. Hierbij moet aangetekend worden dat de samenstellingen zoals gegeven in Tabel 1-1 mogelijk niet volledig zijn; zowel formatiewater als injectiewater bevatten waarschijnlijk tevens andere chemische componenten, die niet onderdeel waren van het analysepakket.

Tabel 1-1: Chemische samenstelling formatie- en injectiewater Groningen.

| Component (mg/L) | Formatiewater Groningen | | Injectiewater Groningen | |
|---|--------------------------------|--|---------------------------------|----------------------------|
| | Bron: (Waldmann, et al., 2014) | Bron: (NAM, 1991; Croezen & De Keizer, 2003) | Borgsweer 2002-2005 (NAM, 2005) | Borgsweer 2022 (SGS, 2022) |
| pH | 6,35 | 4,9 | 4,7 | 5,4 |
| Na ⁺ | 80933 | 75900 | 13560 | 33000 |
| K ⁺ | 2233 | 2380 | 400 | 880 |
| Ca ²⁺ | 22097 | 38100 | 3850 | 9500 |
| Mg ²⁺ | 2343 | 2700 | 450 | 1300 |
| Ba ²⁺ | 19 | 24 | 5 | 9 |
| Fe _{totaal} | 323 | 640 | 56 | 110 |
| Sr ²⁺ | 625 | 473 | 130 | 320 |
| Cl ⁻ | 173648 | 199600 | 27900 | 120000 |
| SO ₄ ²⁻ | 203 | 90 | 37 | 170 |
| Alkaliniteit (als HCO ₃ ⁻) | 1400 | 100 | 170 | 68 |
| S ²⁻ | -** | -** | -* | -* |
| Zn | 125 | 106 | 23 | 640 |
| Pb | 28 | 19 | 5 | 18 |
| Temperatuur | 103 | 103 | - | - |

*sulfide concentraties waren onder het detectielimiet van 0.1 mg/L. Het model berekent de concentraties op basis van de gegeven pe van -1, wat resulteerde in sulfideconcentraties rond de $3 \cdot 10^{-32}$ mg/L.

** Niet geanalyseerd (geen onderdeel van analysepakket)

Tabel 1-2: Gascompositie Groningen gasveld.

| | Groningen (BRW) |
|--------------------|-----------------|
| Bron gascompositie | SAP-01, 1964 |
| Waterstof (vol%) | 0,8 |
| Koolzuur (vol%) | 0,0 |
| Stikstof (vol%) | 14,4 |
| Methaan (vol%) | 81,2 |
| Ethaan (vol%) | 3,0 |
| > Ethaan (vol%) | 0,6 |

1.1.3 Chemische samenstelling injectiewater

De chemische samenstelling van het injectiewater is gegeven in Tabel 1-1. Twee verschillende samenstellingen zijn gegeven; een gemiddelde chemische samenstelling van het injectiewater gedurende de periode 2002-2005 en een recente meting uit 2022. De chemische componenten die aanwezig zijn in het injectiewater bevinden zich tevens in het formatiewater. De concentraties van de chemische componenten is wel verschillend; over het algemeen bevat het injectiewater significant minder zouten dan het formatiewater. Een overzicht van de soorten mijnbouwhulpstoffen die volgens de aanvraag van de milieuvergunning in het injectiewater terecht kunnen komen is gegeven in Tabel 1-3. TNO-AGE heeft geen gegevens over de soorten mijnbouwhulpstoffen die recentelijk in het injectiewater terecht kunnen komen.

Tabel 1-3: Mijnbouwhulpstoffen die volgens de aanvraag van de milieuvergunning in het injectiewater aanwezig kunnen zijn. Betreft mijnbouwhulpstoffen die gedurende productie, behandeling, transport en/of injectie worden toegevoegd.

| Mijnbouwhulpstoffen gerapporteerd in vergunningsaanvraag Borgsweer | | |
|--|------------------------|------------------------|
| Ammonium chloride | Natriumacetaat | Zuur |
| Anti-aanslag vloeistof | Neerslagvormer | zuurstofbinder |
| Anticorrosie | Ontvettingsmiddel | Zwavelwaterstof binder |
| Anti-schuimmiddel | Paraffine remmer | |
| Antistatische vloeistof | Schuimmiddel | |
| biocide | Schuimremmers/-brekers | |
| Droogmiddel | Splitser | |
| Hydraatremmer | Verdunner | |

1.1.4 Druk en temperatuur

De chemische reacties die in de ondergrond kunnen plaatsvinden zijn onder andere afhankelijk van de temperatuur en druk. De reservoirtemperatuur in Borgsweer is circa 103°C (NAM, 2005). Rondom de injectieputten zal het koeler zijn omdat de geïnjecteerde vloeistof doorgaans de oppervlaktetemperatuur zal hebben.

De initiële reservoirdruk in Borgsweer was 347 bar (NAM, 2005). Door gasproductie is de hedendaagse reservoirdruk significant lager. In 2018 was de reservoirdruk circa 115 – 140 bar (NAM, sd [1]).

2 Chemische reacties tussen geïnjecteerd productiewater en het reservoir of afsluitende laag

Dit hoofdstuk beschrijft een literatuurstudie naar chemische reacties die mogelijk kunnen plaatsvinden tussen injectiewater, het formatiewater, het formatiegesteente en de afsluitende laag:

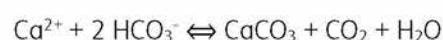
Er is weinig (internationale) literatuur over chemische reacties tussen geïnjecteerd productiewater en de geologische formatie waarin geïnjecteerd wordt. De informatie die er is, behandelt veelal chemische reacties in de context van verhoogde of verlaagde olie- en gasproductie. Uit de bestaande literatuur komt naar voren dat er een grote variëteit aan chemische reacties is die mogelijk kunnen plaatsvinden. Deze zijn sterk afhankelijk van de samenstelling van het geïnjecteerde water (zout/brak/zoet, samenstelling van opgeloste stoffen, temperatuur, pH, etc.), het verschil met de samenstelling van het formatiewater, en het type gesteente waarin geïnjecteerd wordt of waar de afsluitende laag uit bestaat. In dit hoofdstuk worden de algemene chemische reacties besproken die van belang kunnen zijn, zonder in te gaan op de specifieke omstandigheden waaronder in Borgsweer wordt geïnjecteerd. Er zijn drie typen chemische reacties die mogelijk een effect hebben op de integriteit van de afsluitende laag of de porositeit en permeabiliteit van de formatie waarin geïnjecteerd wordt: neerslagreacties, oplossingsreacties en zwellingsreacties.

2.1 Neerslag

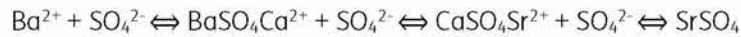
De neerslag van mineralen (ook wel *scaling* genoemd bij technische installaties en *cementatie* bij meer natuurlijke diagenese) is een bekend probleem dat verminderde porositeit veroorzaakt. Bij waterinjectie in een reservoir kunnen mineralen neerslaan door druk en temperatuurveranderingen of wanneer twee typen water gemengd worden die “incompatibel” zijn: de chemische samenstellingen van beide typen water bepalen of neerslag ontstaat. Sulfaatmineralen (CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4) slaan bijvoorbeeld neer wanneer het geïnjecteerde productiewater hoge sulfaatconcentraties bevat en mengt met formatiewater met hogere gehalten aan calcium, barium of strontium (Mackay, et al., 2003; Merdhan & Yassin, 2007; Sorbie & Mackay, 2000).

Voor de vorming van neerslag van mineralen zijn drie hoofdprocessen verantwoordelijk (Merdhan & Yassin, 2007; Keogh, et al., 2017):

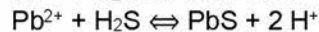
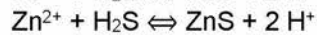
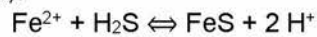
1. Een verlaging van druk leidt tot een verminderde oplosbaarheid van zouten. Daarnaast kunnen temperatuurveranderingen ook sterk van invloed zijn op de oplosbaarheid. Bij een temperatuurverhoging zijn bijvoorbeeld carbonaten minder oplosbaar. Als het geïnjecteerde water hiervan hoge concentraties bevat, zal dit leiden tot de neerslag van bijvoorbeeld CaCO_3 :



2. Het eerder benoemde mengen van injectiewater met een hoge sulfaatconcentratie met formatiewater met hoge barium-, calcium- en/of strontiumconcentraties kan leiden tot de neerslag van sulfaten:



Naast de neerslag van sulfaten is er ook de mogelijkheid van het neerslaan van metaal-sulfiden, dat bijvoorbeeld kan optreden wanneer water met waterstofsulfide wordt gemengd met water met hoge concentraties aan metalen (ijzer, zink en/of lood):

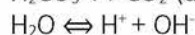
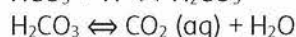
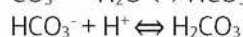
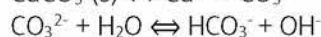
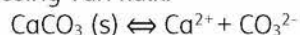


3. In gevallen waar zeer zout water kan mengen met droog gas, bijvoorbeeld in HP/HT reservoirs (High Pressure/High Temperature) kan er verdamping plaatsvinden. Hierdoor kan de zoutconcentratie boven de oplossingslimiet komen en kunnen zouten neerslaan, vooral in de vorm van NaCl.

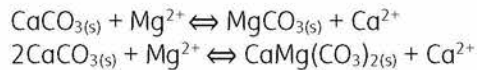
Met name de eerste twee processen kunnen mogelijk optreden bij waterinjectie; het injectiewater is over het algemeen koeler dan het formatiewater en de samenstelling van injectiewater en formatiewater is niet exact hetzelfde. De neerslag van mineralen kan leiden tot een verminderde porositeit in de formatie waar in geïnjecteerd wordt. Een verminderde porositeit kan leiden tot verminderde permeabiliteit en daarmee een lagere injecteerbaarheid van het injectiewater. Bij gelijke injectiedruk kan dit lokaal in de formatie tot drukverhoging leiden. In de literatuur is het effect van verschillende anti-scalingmiddelen uitvoerig onderzocht vanwege het feit dat scaling vaak tot problemen leidt bij de productie van olie en gas. De meeste literatuurstudies over de effecten van toevoegen van anti-scalingmiddelen richten zich vooral op het effect op de productie, (zie bijvoorbeeld Mpelwa & Tang (Mpelwa & Tang, 2019) voor een review over anti-scaling methoden). Mogelijke effecten van anti-scalingmiddelen op het gesteente worden beschreven in Paragraaf 2.4.

2.2 Oplossing

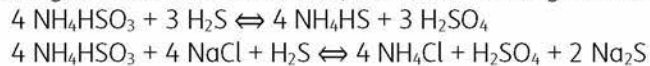
Een ander chemisch proces dat zou kunnen leiden tot ondergrondse effecten is oplossing van mineralen die aanwezig zijn in de formatie waarin geïnjecteerd wordt of die in de afsluitende laag aanwezig zijn. Oplossingsreacties kunnen plaatsvinden als het geïnjecteerde water onverzadigd is met oplosbare mineralen die in het reservoirgesteente aanwezig zijn. De temperatuur van het geïnjecteerde water is hierbij van belang aangezien interacties tussen mineralen en water gevoelig zijn voor temperatuurverschillen (Puntervold & Austad, 2008). Een voorbeeld voor oplossing zijn de volgende reacties behorende tot de oplossing van kalk:



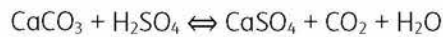
Naast de oplossing van kalk kunnen er, afhankelijk van de hoeveelheid opgeloste mineralen in het formatiewater, ook neerslagreacties plaatsvinden (zie de vorige sectie) en substitutiereacties waarbij Ca^{2+} wordt vervangen door Mg^{2+} :



De toevoeging van zuurstofbinders aan het productiewater kan eventueel ook een effect hebben op de oplossing van kalk. Ammoniumbisulfiet (NH_4HSO_3) wordt bijvoorbeeld aan productiewater toegevoegd om zuurstof te binden, wat de kans op corrosie in de injectieput verkleint. Echter, wanneer ammoniumbisulfiet in contact komt met waterstofsulfide wat aanwezig is in het formatiewater, kan zwavelzuur gevormd worden (Lasebikan, et al., 2011):



De aanwezigheid van zwavelzuur kan verder leiden tot de oplossing van kalk, waarbij calciumsulfaat en koolstofdioxide ontstaan:



Calciumsulfaat is middelmatig goed oplosbaar en zal neerslaan (zie ook de voorgaande paragraaf). Het valt dus te betwijfelen dat de toevoeging van ammoniumbisulfiet zal leiden tot significante porositeitsverschillen.

Voor anhydriet (CaSO_4) geldt dat de oplosbaarheid sterk gevoelig is voor de temperatuur. Bij lagere temperaturen, die kunnen ontstaan bij het injecteren van relatief kouder productiewater, is de oplosbaarheid van anhydriet hoger dan bij hogere temperaturen (Hu & Mackay, 2017). In een modelstudie naar koud zeewaterinjectie in het Gydaveld op de Noordzee concludeert men dat anhydriet langzaam zal oplossen als reactie op het koudwaterfront, welke zich overigens langzamer voortbeweegt dan het formatiewater/injectiewater-mengfront [28]. De schaal waarop oplossing van kalk en anhydriet plaats vindt is dus gevoelig voor wisselende omstandigheden op de plaatsen waar geïnjecteerd wordt.

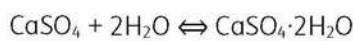
Naar mogelijke oplossing van een afsluitende halietlaag (steenzout) is al veel onderzoek gedaan en is daarom hier verder buiten beschouwing gelaten. Uit deze onderzoeken is gebleken dat het zeer onwaarschijnlijk is dat waterinjectie zal leiden tot (substantiële) bodemdaling door de oplossing van haliet (NAM, 2014 [2]; NAM, 2014 [1]; Hou, 2016 [1]; Hou, 2016 [2]; Hou, 2016 [3]; TNO, 2016).

2.3 Zwelling

Naast oplossing en neerslag heeft eventuele zwelling van mineralen mogelijk impact op de injectiviteit van het productiewater en mogelijk ook lokale drukveranderingen als gevolg. De bekendste vorm in de wetenschappelijke literatuur hiervan is de zwelling van kleimineralen die mogelijk aanwezig zijn in het reservoirgesteente. De belangrijkste kleimineralen in zandsteenreservoirs zijn kaoliniet, smectiet, illiet en chloriet, waarbij vooral smectiet problemen door zwelling veroorzaakt. Binnen de smectietgroep heeft met name montmorilloniet de potentie tot zwelling: als dit mineraal in contact komt met water kan het volume met 60% toenemen (Abbasi, et al., 2011). Wanneer deze kleimineralen in een formatie met een hoog zoutgehalte in contact komen met relatief zoeter injectiewater, kunnen deze mineralen zwellen en daarbij stromingspaden van het water in het gesteente blokkeren. Dit kan tot diep in het reservoir een probleem vormen, aangezien kleimineralen ook los kunnen komen uit het reservoirgesteente en mee worden verplaatst met de waterstroom (Abbasi, et al., 2011; Sharifipour, et al., 2017). Onderzoek door Busch et al.

(Busch, et al., 2020) bediscussieert breukreactivatie door verandering in stress door kleizwelling. De kleizwelling in die studie is gerelateerd aan CO₂ opslag. Of dit proces ook relevant zou kunnen zijn bij het injecteren van relatief zoet water of bij stoominjectie in een formatie, en bij welke percentages zwellende klei dit zou zijn, ligt buiten de scope van deze studie, en zou nader onderzocht moeten worden. Over het algemeen zijn in de formaties waarin geïnjecteerd wordt niet-zwellende kleimineralen illiet, kaoliniet en chloriet dominant, maar intergestratificeerd illiet-smectiet komt ook voor (Busch, et al., 2020; Waldmann, et al., 2014; Peksa, et al., 2015; Clelland, et al., 1987; Gooday, et al., 1994), zie ook Hoofdstuk 3.

Een andere vorm van zwelling is transformatie van anhydriet (CaSO₄) naar gips (CaSO₄·2H₂O). Anhydriet is over het algemeen zeer slecht doorlaatbaar en niet oplosbaar. Als het in contact komt met water kan het, onder atmosferische druk en met temperaturen tot 58°C, transformeren naar gips:



Bij de vorming van gips uit anhydriet neemt het volume tot 60.8% toe. Boven 58°C zal anhydriet transformeren in een meer stabiele CaSO₄, waarbij geen gips gevormd wordt (Hou, 2016 [1]; Hou, 2016 [2]; Hou, 2016 [3]). Dieper in de ondergrond (> 75 m) zal de druk van bovenliggende lagen de volumetoename van de omzetting van anhydriet naar gips uitbalanceren, waardoor zwelling wordt voorkomen (Klimchouck, 2000). De zwelling van anhydriet naar gips is daarom met name onderzocht voor mogelijke problemen voor tunnelconstructie (Noher, et al., 2010) en heeft ook aandacht gekregen door bodemstijging in het plaatsje Staufen (Duitsland) en Lochwiller (Frankrijk), na ondiepe boringen voor koude/warmte opslag (Sass & Burbaum, 2010; Lubitz, et al., 2013; Hu & Mackay, 2017). Een onderzoek naar injectie van koud water in een reservoir wees uit dat omzetting van anhydriet naar gips kon plaatsvinden bij een verlaging van de temperatuur in het reservoir. Deze reactie had echter een complexe samenhang met o.a. de opgeloste Ca concentratie (Hu & Mackay, 2017). Aangezien anhydriet niet de eerste afsluitende laag van Borgsweer vormt en bovenal de diepte van injectie, ca. 3 km, substantieel dieper is dan bovengenoemde 75 m, wordt zwelling door een eventuele omzetting van anhydriet naar gips niet verwacht.

2.4 Mogelijke chemische effecten van mijnbouwhulpstoffen

Er is weinig literatuur te vinden over de mogelijke chemische effecten van de toegevoegde mijnbouwhulpstoffen op de integriteit van de formatie waar in geïnjecteerd wordt en die van de bovenliggende afsluitende laag. Een aantal van de stoffen die worden toegevoegd zijn ook juist bedoeld om door waterinjectie ontstane chemische effecten op de formatie tegen te gaan. Zo worden biocides toegevoegd om o.a. sulfaat reducerende bacteriën aanwezig in het injectiewater uit te schakelen, waardoor vorming van corrosieve gassen als H₂S en neerslag van metaalsulfiden voorkomen wordt. Scale inhibitors en zuurstofbinders worden toegevoegd om neerslag van mineralen tegen te gaan, wat een vermindering van de porositeit van het reservoir voorkomt. Aan de andere kant kan de toevoeging van zuurstofbinder (ammoniumbisulfiet) in een zuur-gas reservoir (van nature rijk aan H₂S) leiden tot het ontstaan van zwavelzuur, wat op zijn beurt weer kan zorgen voor de oplossing van kalk en de neerslag van calciumsulfaat. De uitgebreide lijst van mijnbouwhulpstoffen die zich volgens de aanvraag van de milieuvergunning mogelijk in het injectiewater bevinden is

gegeven in Tabel 1-3. Hieronder wordt kort de functie, het mechanisme en mogelijke effecten op het reservoirgesteente per mijnbouwhulpstof beschreven.

Corrosieremmers (anti-corrosie)

Om corrosie van de buizen in de boorput tegen te gaan worden corrosieremmers toegevoegd aan het geïnjecteerde water. Het type corrosieremmers dat toegevoegd wordt vormt een beschermende laag op de buizen ('film') die verhindert dat corrosieve stoffen, zoals H_2S en CO_2 , het metaaloppervlak aantasten. De meest voorkomende organische corrosieremmers bevatten hydrofobe alkylgroepen die zijn verbonden met hydrofiele functionele stikstof- of ammoniumgroepen. Voorbeelden van dergelijke stoffen zijn imidazolines, quaternaire aminen en gepolyoxyleerde aminen. De hydrofiele stikstofgroepen hechten zich dankzij hun positieve lading aan de negatief geladen metalen oppervlakken. De hydrofobe delen stoten de corrosieve stoffen af en beschermen zo de metalen buizen. De corrosieremmers worden opgelost in koolwaterstoffen en ter bevordering van de functionaliteit kunnen dispergeermiddelen (i.e. alkylsulfonzuur) en oppervlakte-actieve stoffen (surfactants) toegevoegd worden. (Askari et al., 2021; Fink, 2003)

Overmatig gebruik van corrosieremmers kan echter bepaalde eigenschappen van het reservoirgesteente veranderen (Kudrashou & Nasr-El-Din, 2019). Als de corrosieremmer doordringt in de formatie zullen deze positief geladen corrosieremmers aan kleimineralen adsorberen. Hierdoor verandert het gesteenteoppervlak van 'water-nat' naar 'olie-nat' (Gulbrandsen & Pedersen, 2007). Transformatie naar een 'olie-nat' oppervlak maakt kleihoudende zandsteen waterafstotend. Dit beïnvloedt het gedrag van kleideeltjes en kan migratie van fijne deeltjes en verstopping van de poriën veroorzaken. Carbonaatgesteenten hebben doorgaans een positieve lading en zijn daardoor minder vatbaar voor adsorptie van corrosieremmers (Kudrashou & Nasr-El-Din, 2019). Sommige corrosieremmers vormen een zeer viskeuze emulsie wat ook tot verstopping van poriën kan leiden (Potter, 1984). Om dit te voorkomen kunnen emulsiebrekers toegevoegd worden. De hoeveelheid mijnbouwhulpstoffen zijn volgens de vergunningsaanvragen zo goed mogelijk afgestemd, zodat slechts kleine hoeveelheden en lage concentraties in het injectiewater aanwezig zijn en van overmatig gebruik geen sprake is. Van voorgenoemde reacties in het reservoir wordt niet verwacht dat deze tot effecten buiten het reservoir zullen leiden (uitgaande van geen putlekkage).

Neerslagremmers (anti-scaling)

Bij injectie van water met een incompatibele samenstelling ten opzichte van het formatiewater, alsmede door veranderingen van temperatuur en druk, kunnen mineralen neerslaan waardoor de poriën in het reservoirgesteente verstopt kunnen raken en de permeabiliteit verlaagd wordt. Om dit tegen te gaan, worden neerslagremmers toegevoegd aan het geïnjecteerde water om neerslag van carbonaten (bijv. $CaCO_3$) en sulfaten (bijv. $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$) te voorkomen of te vertragen. De meest voorkomende neerslagremmers, tevens gebruikt in Nederland, bestaan uit verschillende vormen van fosfonaten, fosfaatesters en kleine polymeren met carboxylfunctiegroepen (Mpelwa et al., 2019). Deze stoffen, zogenaamde threshold scale inhibitors (TSI), remmen de mineraalnucleatie, vertragen de mineraalgroei en wijzigen van de mineraalstructuur (Wang & Chen, 2020; Mpelwa et al., 2019).

Afhankelijk van het type reservoirgesteente zal de neerslagremmer een slecht oplosbaar calcium-fosfonaat vormen (carbonaat reservoir), of adsorberen (zandsteen reservoir). In het eerste geval lost de neerslagremmer het carbonaatgesteente enigszins op om vervolgens direct neer te slaan als calcium-fosfonaatzout. Dit zout lost weer langzaam op en de fosfonaten houden neerslag van carbonaten of sulfaten uit oplossing tegen. Echter, bij hoge

calciumconcentraties of te hoge neerslagremmerconcentraties kunnen de slecht oplosbare Ca-fosfonaatprecipitaten verstopping van de poriën veroorzaken waardoor de permeabiliteit vermindert (Browning en Fogler 1996; Zhang et al. 2010, 2016c; Jordan et al. 1994, 1995; Przybylinski 1989). In het geval van adsorptie aan zandsteen verandert de bevochtigbaarheid (wettability). Ook van deze reacties wordt niet verwacht dat deze tot effecten buiten het reservoir zullen leiden.

Biocide, waterstofsulfidebinder en zuurstofbinder

Waterstofsulfide en zuurstofbinders verwijderen de agressieve gassen uit de omgeving, en pH-middelen beheersen corrosie door de zuurgraad van media te verminderen. Omdat de zuurstofbinders niet goed werken in zure omgevingen, worden ze meestal gebruikt in combinatie met een zuur-neutraliseerder (NaOH en melkzuur). Gebruikelijke commerciële zuurstofvangers zijn natriumsulfiet, ammoniumbisulfiet, zwaveldioxide, kobalt-dichloride en kobalt(II)acetaat tetrahydraat. In paragraaf 2.2 wordt de mogelijkheid van oplossing van de carbonaten genoemd bij het in aanraking komen van ammoniumbisulfiet met waterstofsulfide wat aanwezig kan zijn in het formatiewater. Door de lage H₂S concentratie in het reservoir, niet verwacht dat deze reactie in substantiële mate plaatsvindt.

Om populaties van sulfaatreducerende bacteriën (SRB) onder controle te houden en operationele problemen door H₂S vorming in de injectieputten tot een minimum te beperken, wordt vaak een biocide/corrosie-inhibitor-squeeze-programma toegepast (bv. tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfaat, organisch ammonium fosfonaat en natrium chloriet). Uit literatuur blijkt dat biocide toevoeging aan het reservoirgesteenten kan leiden tot swelling van het kleimineraal montmorilloniet en precipitatie van calciumsulfaat (Nasr-El-Din et al., 2000). Het laatstgenoemde vond plaats doordat de zure biocide de aanwezige kalk oploste op waarna het vrijgekomen Ca reageerde met de sulfaat in de biocide.

Overige hulpstoffen die mogelijk toegevoegd worden aan het productiewater zijn: anti-schuimmiddel, schuimmiddel en oplosmiddelen (methanol, glycol e.a.). Schuimmiddel heeft surfactant eigenschappen en kan de bevochtigbaarheid van het gesteente veranderen (Jamaloei et al, 2007). De oplosmiddelen kunnen restanten organisch materiaal oplossen en de oppervlakte-eigenschappen van de mineralen (o.a. wettability) veranderen (Keshavarz et al., 2019). Van aanwezigheid van de kleine hoeveelheden middelen in het injectiewater wordt niet verwacht dat deze tot effecten buiten het reservoir zullen leiden.

De grote variëteit aan chemische middelen die wordt toegevoegd aan het productiewater en de afhankelijkheid van locatie-specifieke omstandigheden zoals temperatuur, druk, pH, en de samenstelling van het productiewater, het formatiewater en het reservoir- en afsluitingsgesteente maken het lastig alle chemische interacties en hun omvang te voorspellen. De belangrijkste reacties van mijnbouwhulpstoffen in de context van dit rapport, zijn oplossingsreacties van reservoirgesteente of afsluitende laag en het al dan niet plaatsvinden van secundaire mineraalprecipitatie.

3 Modelberekeningen van chemische interacties tussen injectiewater, formatiewater en reservoirgesteente

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de relevantie van de chemische reacties zoals beschreven in Hoofdstuk 2 op Borgsweer aan de hand van modelberekeningen.

3.1 Opzet geochemische berekeningen

In aanvulling op de beschrijvingen van de chemische reacties die mogelijk plaatsvinden tussen geïnjecteerd productiewater, het formatiewater en het gesteente (reservoir en afsluitende laag) waarin geïnjecteerd wordt (hoofdstuk 2), zijn geochemische modelberekeningen verricht op basis van de chemische samenstelling van formatiewater en injectiewater in Borgsweer. Hiervoor is gebruik gemaakt van de hydrogeochemische software PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 2013). De berekeningen omvatten thermodynamisch evenwichtsberekeningen gebaseerd op verzadigingsindices (SI) van verschillende mineralen bij verschillende mengverhoudingen van de twee watertypen, temperaturen en drukken. Er worden geen gedetailleerde reactief-transport modellen gebruikt voor de specifieke locaties en kinetiek wordt ook buiten beschouwing gelaten. Voor dit rapport is geen onderzoek gedaan naar stroombanen van geïnjecteerd water, lokale temperatuurgradiënten, of druk- en spanningsverloop bij de specifieke injectieputten. In deze studie is niet onderzocht in hoeverre het injectiewater op de verschillende injectielocaties daadwerkelijk direct in verbinding zal staan met de afsluitende laag.

De meest relevante chemische reacties voor (potentiële aantasting van) integriteit van reservoirs en afsluitende lagen zijn oplos- en neerslagreacties (Hoofdstuk 2). Het oplossen en neerslaan van mineralen in het reservoir zelf zal vooral invloed hebben op de injecteerbaarheid van het productiewater; injectiviteit neemt toe bij oplossing van mineralen, en neemt af bij neerslag of zwelling van mineralen. Bij het oplossen van de afsluitende laag hangt het af van de omvang van het oplossen wat de gevolgen zullen zijn ten aanzien van de integriteit van de afsluitende laag. Mogelijke oplossingsreacties in zandsteen reservoirs betreffen het oplossen van carbonaatcement. In afsluitende lagen bestaande uit anhydriet kan anhydriet oplossen. Het oplossen van een afsluitende laag bestaande uit haliet (steenzout) is, zoals in de inleiding benoemd, al in andere studies uitgebreid onderzocht (NAM, 2014 [2]; NAM, 2014 [1]; Hou, 2016 [1]; Hou, 2016 [2]; Hou, 2016 [3]; TNO, 2016) en valt buiten de scope van dit onderzoek. Oplossingsreacties zullen plaatsvinden als het geïnjecteerde water onderverzadigd is met oplosbare mineralen die in het reservoirgesteente aanwezig zijn. Ook bij een drukverhoging of temperatuurverlaging wordt de oplosbaarheid van anhydriet en carbonaten hoger en kan oplossing plaats vinden. Temperatuurverlaging kan lokaal rond de injectieput plaatsvinden door injectie van koeler

water in het warme reservoir en een toenemende druk vindt plaats door injectie van het water in het 'lege' reservoir. Neerslagreacties van o.a. calciumcarbonaten, barium- of calciumsulfaten, en metaalsulfiden, kunnen plaatsvinden bij menging van zogenaamd 'incompatibel' injectiewater en reservoirwater en bij opwarming van het geïnjecteerde water. Aangezien in de meeste injectieputten gebruik wordt gemaakt van anti-scalingproducten zijn neerslagreacties in de buurt van de put waarschijnlijk erg beperkt.

Om te duiden of de voorgenoemde reacties überhaupt plaats zouden vinden bij de specifieke ionenconcentraties, temperatuur- en drukveranderingen bij de putten waar geïnjecteerd wordt, worden hieronder enkele scenario's uitgewerkt:

1. Temperatuur- en drukverhoging van injectiewater (IW) bij injectie in de formatie
2. Menging van IW en formatiewater (FW) in het reservoir waarin geïnjecteerd wordt in verhoudingen 80%:20%, 50%:50% en 20%:80%.

Verder wordt de reactie tussen ammoniumbisulfiet en H_2S in zure reservoirs in meer detail besproken.

3.2 Data input voor geochemische berekeningen

Voor de geochemische berekeningen zijn verschillende chemische samenstellingen van het injectiewater gebruikt; 1) de gemiddelde samenstelling zoals gemeten in de periode 2002-2005 (NAM, 2005) en 2) de chemische samenstelling zoals gemeten in 2022 (SGS, 2022). HCO_3^- metingen zijn volledig afwezig voor IW bij Groningen in de periode 2002-2005. Er is geen lineaire relatie tussen HCO_3^- en andere elementen voor de FW en IW dataset waardoor deze parameter lastig te schatten is. Bepaling d.m.v. ionenbalans was ook niet mogelijk voor deze locatie aangezien de data bestaat uit gemiddelde waarden en dit leidde tot extreem hoge, onrealistische HCO_3^- waarden. Uiteindelijk is gekozen voor 170 mg/L, de mediane concentratie van HCO_3^- van injectiewater in Nederland. Een laatste belangrijke parameter is de redoxpotentiaal, pe. IW kan in eerste instantie oxidisch zijn door menging met o.a. hemelwater, maar door toevoeging van zuurstofbinder bisulfiet wordt weer een reducerend milieu gecreëerd, welke hier op een pe van 0 geschat is (Lasebikan, et al., 2011). Een overzicht van de IW concentraties die gebruikt zijn voor de geochemische berekeningen staat in Tabel 3-1.

De gebruikte samenstelling van het formatiewater (FW) in het Groningen reservoir is gegeven in Tabel 3-2. De pH heeft een grote invloed op de oplosbaarheid van carbonaten maar deze waarde is bij diep gelegen reservoirs zoals Groningen over het algemeen zeer moeilijk te meten. Dit komt enerzijds door het temperatuurverschil tussen de formatie en het aardoppervlak waar gemeten wordt (een verlaging in temperatuur resulteert in een hogere pH) en anderzijds door het feit dat er CO_2 ontgassing plaatsvindt bij het naar boven pompen van het formatiewater (wat ook resulteert in een hogere pH). Door de CO_2 ontgassing en daarmee samenhangende pH verhoging kan calciet neerslaan wat weer een lagere Ca concentratie en alkaliniteit kan veroorzaken. Voor deze onzekerheid is verder niet gecorrigeerd, en de data is verder 'as is' gebruikt voor de modellering. Wat betreft redox condities is voor FW in eerste instantie gekozen voor een reducerend milieu met een pe van -2,94 (Waldmann, et al., 2014) wat midden in het stabiliteitsveld van pyriet ligt bij de aanwezige pH waarden.

Om te bepalen of een mineraal zou kunnen neerslaan of oplossen, wordt gekeken naar de verzadigingsindex (SI). Dit is de log-waarde van de verhouding tussen het ionactiviteitsproduct en de oplosbaarheidsconstante voor een mineraal waarbij het ionactiviteitsproduct betrekking heeft op de opgeloste ionen van het mineraal. Als de SI groter is dan nul, dan kan het mineraal neerslaan. Wanneer SI gelijk is aan nul, geeft dit aan dat het mineraal in thermodynamisch evenwicht is met de oplossing. Als de SI kleiner is dan nul en het mineraal aanwezig is, dan kan het mineraal oplossen (Parkhurst & Appelo, 2013). De gebruikte mineraalsamenstellingen zoals aanwezig in de formaties staan in Tabel 3-3.

De voor de geochemische modellering gebruikte thermodynamische databases zijn *pitzer.dat* en *phreeqc.dat* die beide geschikt zijn voor condities met een druk tot 1000 bar en temperaturen tot 200°C (Lu, et al., 2022; Hörbrand, et al., 2018). De *pitzer* database is geschikt voor condities met hoge saliniteit. Het bevat echter geen gegevens over aluminosilicaten (o.a. kleimineralen) en beperkte gegevens van sulfides en carbonaten, waardoor reacties met deze mineralen niet goed gesimuleerd kunnen worden. De *phreeqc* database bevat deze gegevens wel, maar onder- of overschatten de oplosbaarheid van mineralen voor water met hoge saliniteit. Voor de hier gemodelleerde condities is de *pitzer* database het meest geschikt voor de mineralen bariet (BaSO_4), celestiet (SrSO_4), haliet (NaCl), gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en sideriet (FeCO_3 , toegevoegd aan de database zoals in Hörbrand et al., 2018). Pyriet (FeS_2), sfaleriet (ZnS), strontianiet (SrCO_3) en hematiet (Fe_2O_3) zijn afwezig in de *pitzer* database en hiervoor is de *phreeqc* database gebruikt voor de oplosbaarheidsberekeningen. Voor calciet (CaCO_3) is de *phreeqc* database het beste bij zoutgehaltes onder de 1.5 mol/L NaCl en de *pitzer* database voor zoutgehaltes boven 3 mol/L NaCl, hoewel bij P_{CO_2} drukken boven 2 bar de oplosbaarheid onderschat wordt (Hörbrand, et al., 2018). De oplosbaarheid van dolomiet ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) wordt bij gebruik van de *phreeqc/pitzer* database overschat boven de 50°C (Hörbrand, et al., 2018; Lu, et al., 2022). Voor anhydriet (CaSO_4) wordt de oplosbaarheid licht overschat bij temperaturen onder de 90°C met de *phreeqc* database.

Tabel 3-1: Samenstelling van injectiewater dat wordt geïnjecteerd in Borgsweer, zoals gemiddeld gemeten in de periode 2002 – 2005 en een eenmalige meting in 2022.

| Component (mg/L) | Borgsweer 2002-2005 (NAM, 2005) | Borgsweer 2022 (SGS, 2022) |
|---|---------------------------------|----------------------------|
| pH | 4,7 | 5,4 |
| Na ⁺ | 13560 | 33000 |
| K ⁺ | 400 | 880 |
| Ca ²⁺ | 3850 | 9500 |
| Mg ²⁺ | 450 | 1300 |
| Ba ²⁺ | 5 | 9 |
| Fe _{totaal} | 56 | 110 |
| Sr ²⁺ | 130 | 320 |
| Cl ⁻ | 27900 | 120000 |
| SO ₄ ²⁻ | 37 | 170 |
| Alkaliniteit (als HCO ₃ ⁻) | 170 | 68 |
| S ²⁻ | -* | -* |
| Zn | 23 | 640 |
| Pb | 5 | 18 |
| Temperatuur | 34 | 34 |

*sulfide concentraties waren onder het detectielimiet van 0,1 mg/L. Het model berekent de concentraties op basis van de gegeven pe van -1, wat resulteerde in sulfideconcentraties rond de $3 \cdot 10^{-32}$ mg/L.

Tabel 3-2: Voor PHREEQC gebruikte samenstelling van formatiewater bij Borgsweer. Informatie over berekende of geschatte concentraties staat in paragraaf 3.2. Sulfideconcentraties waren onder detectielimiet van 10 mg/L, voor verdere berekeningen zijn sulfideconcentraties gebruikt die door het model berekend zijn op basis van de gegeven pe van -2,94.

| Component (mg/L) | Groningen (BRW) | |
|---|--------------------------------|--|
| | Bron: (Waldmann, et al., 2014) | Bron: (NAM, 1991; Croezen & De Keizer, 2003) |
| pH | 6,35 | 4,9 |
| Na ⁺ | 80933 | 75900 |
| K ⁺ | 2233 | 2380 |
| Ca ²⁺ | 22097 | 38100 |
| Mg ²⁺ | 2343 | 2700 |
| Ba ²⁺ | 19 | 24 |
| Fe _{totaal} | 323 | 640 |
| Sr ²⁺ | 625 | 473 |
| Cl ⁻ | 173648 | 199600 |
| SO ₄ ²⁻ | 203 | 90 |
| Alkaliniteit (als HCO ₃ ⁻) | 1400 | 100 |
| Zn | 125 | 106 |
| Pb | 28 | 19 |
| Temperatuur | 103 | 103 |

Tabel 3-3: Mineralogische samenstelling van de formaties in mol mineraal per liter formatiewater gebruikt voor modellering in PHREEQC. De porositeiten gebruikt voor de berekening van wt% naar mol/L staan vermeld in de onderste regel van de tabel. De gebruikte watersaturatie is 25%. Secundaire mineralen die niet aanwezig zijn in de formatie maar wel onderdeel zijn van het model (in het model kunnen ze neerslaan) staan vermeld met 0 mol/L.

| | Groningen (BRW) Zandsteen (ROSL) (Waldmann, et al., 2014) |
|---|---|
| Mineraal [mol/L] | |
| Anhydriet (CaSO ₄) | 0,3 |
| Ankeriet (CaMg _{0,3} Fe _{0,7} (CO ₃) ₂) | 0,5 |
| Bariet (BaSO ₄) | 0,2 |
| Calciet (CaCO ₃) | 0 |
| Celestiet (SrSO ₄) | 0 |
| Dolomiet (CaMg(CO ₃) ₂) | 1,0 |
| Galena (PbS) | 0,4 |
| Gips (CaSO ₄ · 2H ₂ O) | 0 |
| Haliet (NaCl) | 0 |
| Hematiet (Fe ₂ O ₃) | 0,5 |
| Pyriet (FeS ₂) | 0 |
| Sideriet (FeCO ₃) | 1,1 |
| Sfaleriet (ZnS) | 0 |
| Glaucaniet (Ca _{0,02} K _{0,85} Fe _{1,03} Mg _{1,01} Fe _{0,05} Al _{0,32} Si _{3,735} O ₁₀ (OH) ₂) | - |
| Illiet (K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{1,8} Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂) | 0,1 |
| Kaoliniet (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄) | 0,6 |
| K-Veldspaat (KAlSi ₃ O ₈) | 2,4 |
| Kwarts (SiO ₂)* | 61,6 |
| Strontianiet | 0 |
| Porositeit (%) | 17 |

*Kwarts wordt hier beschouwd als niet-reactief en is niet meegenomen in de PHREEQC modellering.

3.3 Resultaten geochemische berekeningen

In deze paragraaf worden stap voor stap de resultaten van het gemodelleerde injectiewater-traject besproken. Dit begint met verhoging van druk van het injectiewater naar de druk in de formatie waarbij neerslag van mineralen kan plaatsvinden. Vervolgens is er de stap van menging tussen injectiewater en het ontvangende formatiewater in drie verschillende mengverhoudingen.

3.3.1 Verhoging druk en temperatuur van injectiewater

De samenstelling van het injectiewater bij Borgsweer zoals gemeten in 2022 (Tabel 3-1), was volgens het model oververzadigd wat betreft sideriet en bariet. In de periode 2002-2005 was het injectiewater minder zout en bevatte veelal lagere concentraties van de meeste gemeten elementen (Tabel 3-1). Bij deze watersamenstelling was er geen sprake van oververzadiging. Bij de druk- en temperatuurverhoging die plaatsvindt bij injectie veranderen de verzadigingsindices slechts minimaal en blijven de oververzadigde mineralen oververzadigd en slaan neer.

Het model berekent ook oververzadiging en neerslag van metaalsulfiden bij aanwezigheid van zeer lage concentraties sulfide. Al bij 0,001 mg/L sulfide, wat onder de detectielimieten van 0,05 mg/L ligt, slaat sfaleriet neer. In beide IW samenstellingen (2002-2005 en 2022) was de sulfideconcentratie onder het detectielimiet en de hoeveelheid neerslag van metaalsulfiden zal dan ook verwaarloosbaar zijn.

3.3.2 Formatiewater

De gemeten chemische samenstellingen van formatiewater (Tabel 3-2) zijn niet in thermodynamisch evenwicht met de mineraalsamenstellingen van de bijbehorende formaties (Tabel 3-3). In het reservoir komen verschillende carbonaatmineralen en sulfaatmineralen voor als cement tussen de korrels. De formatiewatersamenstelling in het reservoir is oververzadigd aan carbonaten (Tabel 3-4). Hetzelfde geldt voor galena en hematiet. Daarentegen zijn de aanwezige sulfaatmineralen bariet en anhydriet onderverzadigd in het formatiewater.

Tabel 3-4: Verzadigingsindices (SI) in formatiewater voor verschillende mineralen, berekend met PHREEQC. Er is gerekend met twee verschillende formatiewatersamenstellingen (Waldmann, et al., 2014; NAM, 1991; Croezen & De Keizer, 2003). Onderverzadiging van formatiewater ten opzichte mineralen die aanwezig zijn in de formatie is weergegeven in blauw. Oververzadiging met mogelijke secundaire mineralen is weergegeven in geel.

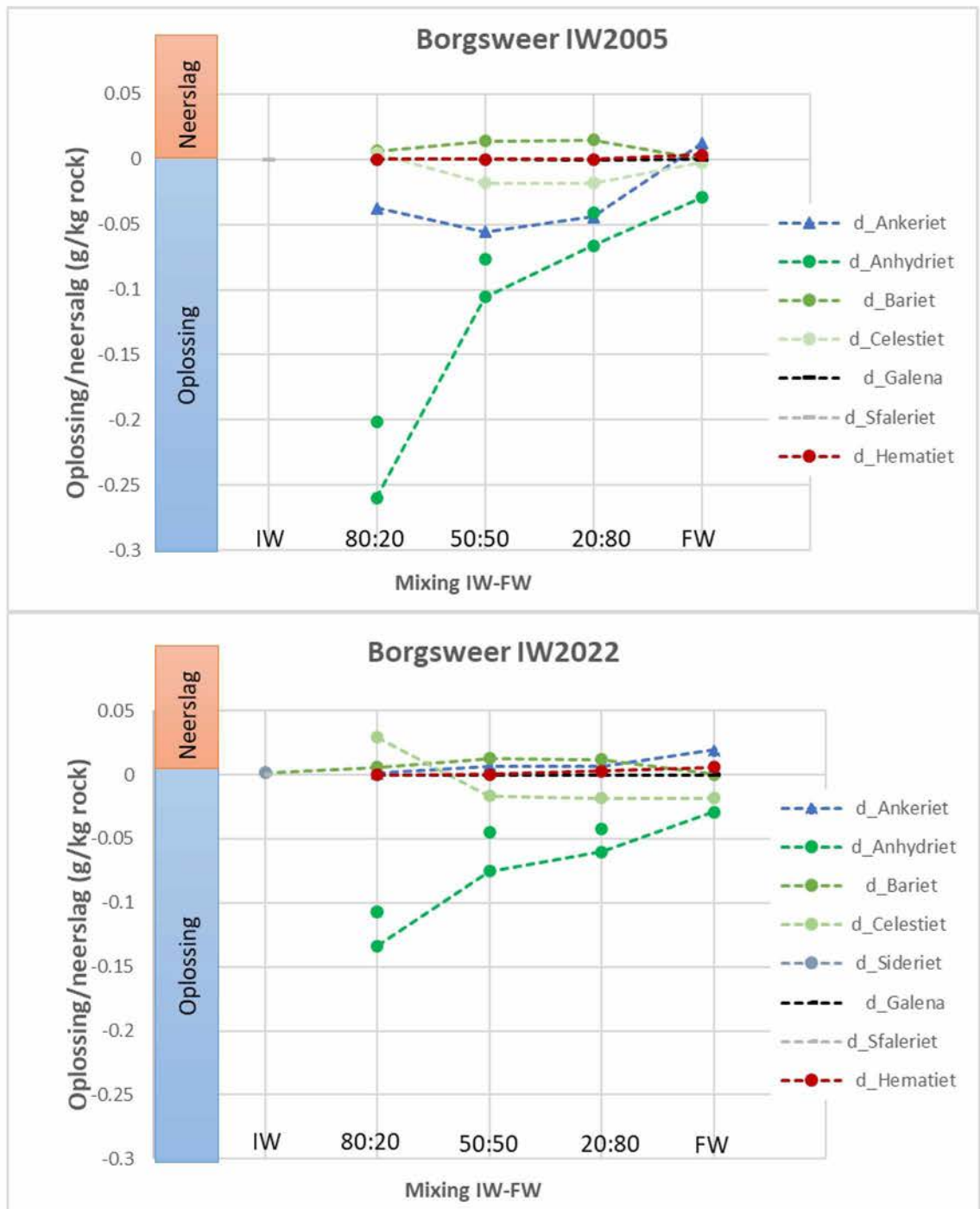
| Mineraal | Groningen (BRW) | |
|--------------|--------------------------------|--|
| | Bron: (Waldmann, et al., 2014) | Bron: (NAM, 1991; Croezen & De Keizer, 2003) |
| Anhydriet | -0,18 | -0,83 |
| Bariet | -0,46 | -1,51 |
| Celestiet | | |
| Gips | | |
| Ankeriet | 4,62 | -0,65 |
| Calciet | 3,63 | 1,78 |
| Sideriet | 3,92 | 2,24 |
| Dolomiet | 6,27 | 2,48 |
| Strontianiet | 0,52 | |
| Hematiet | 14,48 | 6,36 |
| Pyriet | 2,68 | |
| Sfaleriet | | |
| Galena | 1,18 | -0,72 |
| Haliët | -0,07 | 0,14 |

Om de invloed van menging van IW en FW goed te kunnen herleiden, is het belangrijk eerst te weten of er neerslag/oplosreacties plaatsvinden bij de modellering van het evenwicht tussen alleen het FW met het formatiegesteente. In zandsteenformaties vinden er veranderingen plaats in de mineralogie van het carbonaatcement waarbij sideriet, dolomiet en calciet deels, of in zijn geheel, oplossen en ankeriet neerslaat. Verder wordt in de modellering al het gips omgezet naar anhydriet en slaan kleine hoeveelheden bariet en celestiet neer. Wat betreft de sulfidemineralen slaan galena en sfaleriet neer ten koste van pyriet. Het feit dat het gemeten FW niet geheel in thermodynamisch evenwicht is met de mineralogische samenstelling van het formatiegesteente kan onder andere komen doordat sommige mineralen zeer resistent zijn, ze niet direct in contact staan met het poriewater, omdat de kinetiek van sommige reacties zeer langzaam is, of omdat de nucleatie-energie om sommige mineralen te vormen erg hoog is. Ook kan de gemeten samenstelling van het FW veranderd zijn ten opzichte van het FW diep in de ondergrond vanwege het feit dat bij het omhoog pompen van het FW de druk en temperatuur afnemen. Bijbehorende CO₂ ontgassing beïnvloedt de verzadigingsindices voor de carbonaatmineralen. De nieuwe, gemodelleerde formatiewatersamenstelling die in evenwicht is met de mineralogie wordt gebruikt voor de IW-FW mengberekeningen.

3.3.3 Menging injectiewater en formatiewater in verschillende verhoudingen

De gemodelleerde neerslag /oplosreacties van mineralen bij menging van IW en FW in verschillende verhoudingen zijn weergegeven in Figuur 3-1. Bij Borgsweer wordt geïnjecteerd in een zandsteenreservoir met klei als eerste afsluitende laag. Uit het model blijkt dat er kleine veranderingen plaats kunnen vinden in de cementmineralogie van het reservoir. In het reservoir bestaat het cement tussen de kwartskorrels voornamelijk uit carbonaten (ankeriet, sideriet, dolomiet), kwarts, hematiet, kaoliniet en anhydriet. Het model berekent dat bij Borgsweer oplossing plaatsvindt van een deel van het anhydrietcement en verwaarloosbare mate ook ankeriet. In de mix van 80% IW en 20% FW lost het meeste anhydrietcement op, namelijk 3% (IW2022) tot 7% (IW2005). Daarnaast lost 0,07% ankerietcement. Anderzijds slaat bariet neer.

Het totaalvolume mineralen dat oplost of neerslaat bij menging van IW en FW in de verschillende verhoudingen is weergegeven in Tabel 3-5. De berekende hoeveelheid totaal opgeloste mineralen is het hoogst bij een mengverhouding van 80% IW-20% FW. Bij deze mengverhouding is het volumeverlies door oplossing van mineralen <0,02% bij IW2005 en <0,007% bij IW2022. Dit is een verwaarloosbare hoeveelheid porositeitsverhoging.



Figuur 3-1: Berekende hoeveelheid neerslag- en oplossing van mineralen (mol/L) bij injectie van het IW (links) en bij het mengen van IW en FW in verhoudingen 0.8:0.2, 0.5:0.5 en 0.2:0.8. Er is gerekend met twee verschillende FW samenstellingen, deze staan beide geplott.

Tabel 3-5: Totale volumeverandering van het reservoirgesteente (in %, waarbij .- voor toename porositeit en + voor afname porositeit) door het geheel van oplos/neerslagreacties berekend voor de verschillende mengverhoudingen injectiewater (IW) en formatiewater (FW).

| Mengverhouding | Groningen (BRW) IW2005 (NAM, 2005) | Groningen (BRW) IW2022 (SGS, 2022) |
|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| IW 80:20 FW | -0,0183 | -0,0067 |
| IW 50:50 FW | -0,0085 | -0,0050 |
| IW 20:80 FW | -0,0062 | -0,0026 |

3.3.4 Overige chemische effecten waterinjectie

Volgens de vergunningsaanvraag van Borgsweer worden mogelijk aanslagremmers toegepast (NAM, 2005). Hierdoor wordt de aanslag van sulfaten en carbonaten in installatieonderdelen beperkt. Het is niet duidelijk in hoeverre tevens aanslag (van carbonaten) in het reservoir wordt gemitigeerd met de aanslagremmers. Het gebruik van anticorrosiemiddelen en oplosmiddelen kan leiden tot een verandering in 'wettability'. Doordat het watercontact vermindert kunnen onderverzadigde mineralen mogelijk minder goed oplossen.

Het zoutgehalte in injectiewater is lager dan in het formatiewater, maar is alsnog wezenlijk hoog: het water blijft "zout". Mochten er smectiet of intergestratificeerd illiet-smectiet (I-S) kleimineralen aanwezig zijn in het reservoir of in de afsluitende kleilaag dan zou zwelling kunnen plaatsvinden (Tangparitkul, et al., 2020; Ma, et al., 2020; Zhuang, et al., 2018). Hoewel niet-zwellende kleimineralen illiet, kaolinet en chloriet dominant zijn in diepere formaties, kan I-S wel voorkomen (Waldmann, et al., 2014; Clelland, et al., 1987; Peksa, et al., 2015; Gaupp & Okkerman, 2011; Gooday, et al., 1994). Onderzoek door Busch et al. (2020) (Busch, et al., 2020) bediscussieert breukreactivatie door verandering in stress door kleizwelling. De kleizwelling in die studie is gerelateerd aan CO₂ opslag. Of dit ook relevant zou kunnen zijn bij het injecteren van relatief zoet water of stoom en bij welke percentages zwellende klei dit zou zijn, ligt buiten de scope van deze studie, en zou nader onderzocht kunnen worden.

3.4 Conclusies modelberekeningen

Uit de chemische thermodynamisch-evenwichts berekeningen blijkt dat er kleine veranderingen kunnen plaatsvinden in de cementmineralogie van de formatie. Het model berekent dat er geringe oplossing plaatsvindt van het anhydrietcement en in verwaarloosbare mate ook ankeriet. De mate van oplossing is het grootst in de mix van 80% IW en 20% FW. Afhankelijk van gebruikte injectiewater samenstelling (gemiddelde periode 2002-2005 of meting uit 2022) lost dan 3% (IW2022) tot 7% (IW2005) van het anhydrietcement op en 0,07% ankerietcement. Anderzijds slaat bariet neer.

Op basis van de gemodelleerde zeer geringe volumeafnames van cement vallen weinig effecten te verwachten op het reservoir of afsluitende laag. Of preferent voorkomen van sommige soorten mineraalcement in bepaalde lagen of scheuren nog een rol is hier niet onderzocht en zou in meer gedetailleerdere modellen bekeken kunnen worden. Aanvullende kanttekeningen zijn dat de kinetiek van deze chemische reacties en de mate van direct contact tussen mineralen en poriewater (sommige mineralen zitten als een soort schilletje om andere mineralen heen) ook niet in deze modelberekeningen meegenomen zijn.

4 Conclusies

In opdracht van SodM heeft TNO-AGE onderzocht welke chemische reacties kunnen plaatsvinden bij waterinjectie in het reservoir en met de afsluitende laag in Borgsweer (Groningen veld), en wat de effecten hiervan kunnen zijn. Het geïnjecteerde water heeft een andere chemische samenstelling dan het formatiewater in het reservoir waarin geïnjecteerd wordt en bevat ook mijnbouwhulpstoffen. Hierdoor kunnen mogelijk chemische reacties plaatsvinden.

TNO-AGE heeft een dataset samengesteld, bestaande uit: 1) geologie van de ondergrond, 2) fysische omstandigheden gedurende waterinjectie en 3) chemische samenstelling van de relevante vloeistoffen. Op basis van deze gegevens en wetenschappelijke literatuur heeft TNO-AGE relevante chemische reacties geïdentificeerd die kunnen plaatsvinden. Dit betreft oplossing, neerslag en zwelling van mineralen.

TNO-AGE heeft daarnaast thermodynamische berekeningen uitgevoerd van de interactie tussen injectiewater, formatiewater, het reservoirgesteente en afsluitende laag. In de formatie waarin geïnjecteerd wordt geven de berekeningen aan dat er geringe hoeveelheden mineralen in het reservoir kunnen oplossen of neerslaan. Dit heeft invloed op het volume gesteente en de porositeit. Waar het gesteentevolume toeneemt neemt de porositeit af en omgekeerd. Berekeningen geven aan dat aantasting van de afsluitende laag door oplossing geen significante rol speelt.

Op basis van literatuur, praktijkervaring en thermodynamische berekeningen zijn in deze studie geen aanwijzingen dat chemische reacties als gevolg van waterinjectie leiden tot significante aantasting van de integriteit van het reservoir dan wel afsluitende laag.

5 Referenties

- Abbasi, S., Shahrabadi, A. & Golghanddasthi, H., 2011. *Experimental investigation of clay minerals' effects on the permeability reduction in water injection process in the oil fields*. Noordwijk, Nederland, sn
- Busch, A., Hangx, S., Marshall, J. & Wentinck, H., 2020. Swelling clay minerals and containment risk assessment for the storage seal of the Peterhead CCS project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 94(102924).
- Busch, B., Hilgers, C. & Adelman, D., 2020. Reservoir quality controls on Rotliegend fluvioclastic wells in Germany and the Netherlands, Southern Permian Basin–Impact of grain coatings and cements. *Marine and Petroleum Geology*, 112(104075).
- CE, 2003. *Feiten en oplossingen*. sl:CE Delft.
- Clelland, W. et al., 1987. *Pilot study into the diagenesis of the northern Groningen wells: Stedum-1, Uithuizermeeden-1, and Delfzijl-1, onshore Netherlands*, Rijswijk, The Netherlands: Technical Service Report RKTR.87.282. Koninklijke/Shell exploratie en productie laboratorium.
- Croezen, H. & De Keizer, I., 2003. *Feiten en oplossingen - Vergelijking van injectie en andere verwerkingsopties op basis van milieubelasting*, CE, Delft: Publicatienummer 03.5439.18.
- Gaupp, R. & Okkerman, J., 2011. Diagenesis and reservoir quality of Rotliegend sandstones in the northern Netherlands – A review. *SEPM Special Publication*, Volume 98, pp. 193–226.
- Gooday, A., Duncan, A. & Southwood, D., 1994. *Petrography of RTD and BRK Wells – Cemented Streak Study*, sl: NAM-report No. D-547.
- Gulbrandsen, E. & Pedersen, A., 2007. *Alteration of Sand Wettability by Corrosion Inhibitors and Its Effect on Formation of Sand Deposits. Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Houston, Texas, sn
- Hörbrand, T., Baumann, T. & Moog, H., 2018.). Validation of hydrogeochemical databases for problems in deep geothermal energy. *Geothermal Energy*, 6(1), pp. 1–30.
- Hou, M. Z. 1., 2016 [1]. *Review of NAM Reports. 1. Geology description of Twente Gas Fields: Tubbergen-Mander and Rossum-Weerselo (EP201310201845)*. sl:Institute of Petroleum Engineering (ITE), Clausthal-Zellerfeld, Germany.
- Hou, M. Z., 2016 [2]. *Review of NAM Reports. 2. Halite dissolution modelling of water injection into Carbonate gas reservoirs with a Halite seal (EP201310203080)*. sl:Institute of Petroleum Engineering (ITE), Clausthal-Zellerfeld, Germany.
- Hou, M. Z., 2016 [3]. *Review of NAM Reports. 3. Subsidence caused by halite dissolution due to Water injection into depleted Carbonate gas reservoirs incased Halite (EP201310204177)*. sl:Institute of Petroleum Engineering (ITE), Clausthal-Zellerfeld, Germany.
- Hu, Y. & Mackay, E., 2017. Modeling of geochemical reactions occurring in the Gyda field under cold-seawater injection on the basis of produced-water-chemistry data and implications for scale management. *SPE Production & Operations*, 32(04), p. 449 – 468.

- Keogh, W. et al., 2017. Deposition of inorganic carbonate, sulfate and sulfide scales on anti-fouling surfaces in multiphase flow. *Energy and Fuels*, 31(11), pp. 11838-11851.
- Klimchouck, A., 2000. Dissolution and conversions of gypsum and anhydrite. In: *Evolution of Karst Aquifers*. Huntsville, Alabama: National Speleological Society, pp. 160 - 168.
- Kudrashou, V. & Nasr-El-Din, H., 2019. Formation damage and compatibility issues associated with use of corrosion inhibitors in well acidizing-A review. *SPE/ICoTA Well Intervention Conference and Exhibition*.
- Lasebikan, B. A., Akisanya, A. R., Deans, W. F. & Maxphee, D. E., 2011. The effect of hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when used as an oxygen scavenger in aqueous solutions. *Corrosion Science*, 53(12), pp. 4014 - 4025.
- Lubitz, C., Motagh, M., Wetzel, H. U. & Kaufmann, H., 2013. Remarkable urban uplift in Staufen im Breisgau, Germany: Observations from TerraSAR-X InSAR and leveling from 2008 to 2011. *Remote Sensing*, 5(6), pp. 3082 - 3100.
- Lu, P., Zhang, G., Apps, J. & Zhu, C., 2022. Comparison of thermodynamic data files for PHREEQC. *Earth-Science Reviews*, 225(103888).
- Mackay, E. J., Jordan, M. M. & Torabi, F., 2003. Predicting brine mixing deep within the reservoir and its impact on scale control in marginal and deepwater developments. *SPE Prod & Fac*, 18(03), pp. 210 - 220.
- Ma, Q., Li, H. & Li, Y., 2020. The study to improve oil recovery through the clay state change during low salinity water flooding in sandstones. *ACS omega*, 5(46), pp. 29816 - 29829.
- Merdhah, A. B. B. & Yassin, A. A. M., 2007. Scale formation in oil reservoir during water injection at high-salinity formation water. *Journal of Applied Sciences*, 7(21), pp. 3198 - 3207.
- Mpelwa, M. & Tang, S. F., 2019. State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. *Petroleum Science*, Volume 16, pp. 830 - 849.
- NAM, 1991. *Bijlage I-42 Typische analyse formatie water Groningen veld*, Rapport D1401407.STA: sn
- NAM, 2005. *Aanvraag vergunning ingevolge wet milieubeheer en ontheffing lozingenbesluit bodembescherming waterinjectie locatie Borgsweer*, sl: sn
- NAM, 2014 [1]. *Halite dissolution modelling of water injection into Carbonate gas reservoirs with a Halite seal*, Report no EP201310203080, sl: sn
- NAM, 2014 [2]. *Subsidence caused by Halite dissolution due to water injection into depleted Carbonate gas reservoirs encased in Halite*, Report no EP201310204177, sl: sn
- NAM, 2016. *Winningsplan Groningen Gasveld 2016*, <https://nam-feitenencijfers.data-app.nl/download/rapport/c7f20ac1-1818-4f2f-82b0-b347fa2455aa?open=true:EP201604259068>.
- NAM, 2021. *Groningen long term subsidence forecast*, [https://destaatvangroningen.nl/uploads/Groningen%20long%20term%20subsidence%20forecast-versie12-2-2021\(version%20\).pdf](https://destaatvangroningen.nl/uploads/Groningen%20long%20term%20subsidence%20forecast-versie12-2-2021(version%20).pdf): EP202008201822.
- NAM, sd [1]. https://www.nam.nl/feiten-en-cijfers/gasdruk#iframe=L2VtYmVkl2NvbXBvbmVudC8_aWQ9Z2FzZHJ1aw. [Online].
- NAM, sd [2]. *Top Rotliegend Depth Contour Map*. <https://www.nlog.nl/field-web/rest/field/document/637328684>: sn

- Noher, H. P., Meyer, M. & Zeh, R. M., 2010. *The anhydrite surface – cause of problems in tunnel constructions (new results based on measurements and observations)*. Lausanne, Zwitserland, sn
- Parkhurst, D. & Appelo, C., 2013. *Description of input and examples for PHREEQC version 3— A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p.* sl:sn
- Peksa, A., Wolf, K. & Zitha, P., 2015. Bentheimer sandstone revisited for experimental purposes. *Marine and Petroleum Geology*, Volume 67, pp. 701 - 719.
- Potter, G., 1984. *Formation Damage of Brine Corrosion Inhibitors. Presented at the SPE Formation Damage Control Symposium*. Bakersfield, California, sn
- Puntervold, T. & Austad, T., 2008. Injection of seawater and mixtures with produced water into North Sea chalk formation: Impact of fluid-rock interactions on wettability and scale formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 63, pp. 23 - 33.
- Sass, I. & Burbaum, U., 2010. Damage to the historic town of Staufen (Germany) caused by geothermal drillings through anhydrite-bearing formations. *Acta carsologica*, 39(2).
- SGS, 2022. *GP22-04376 Analyserapport*, sl: sn
- Sharifipour, M., Pourafshary, P. & Nakhaee, A., 2017. Study of the effect of clay swelling on the oil recovery factor in porous media using a glass micromodel. *Applied Clay Science*, Volume 141, pp. 125 - 131.
- Sorbie, K. S. & Mackay, E. J., 2000. Mixing of injected, connate and aquifer brines in waterflooding and its relevance to oilfield scaling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 27(1-2), pp. 85 - 106.
- Tangparitkul, S. et al., 2020. Fines migration and permeability decline during reservoir depletion coupled with clay swelling due to low-salinity water injection: An analytical study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 194(107448).
- TNO, 2016. *Waterinjectie in Twentse gasvelden, kenmerk AGE 16-10.104*, sl: sn
- Waldmann, S., Busch, A., Van Ojik, K. & Gaupp, R., 2014. Importance of mineral surface areas in Rotliegend sandstones for modeling CO₂-water-rock interactions. *Chemical Geology*, Volume 378, pp. 89 - 109.
- Zhuang, Y., Liu, X., Xiong, H. & Liang, L., 2018. Microscopic mechanism of clay minerals on reservoir damage during steam injection in unconsolidated sandstone. *Energy & Fuels*, 32(4), pp. 4671 - 4681.

Ondertekening

TNO Advisory group for Economic Affairs, 23 mei 2023



Energy & Materials Transition

Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
www.tno.nl

TNO innovation
for life