

Onderzoek naar ondergrondse chemische effecten van waterinjectie in olie- en gasvelden op het Nederlandse vasteland

TNO2023_R10940 – 23 november 2023
Onderzoek naar ondergrondse chemische
effecten van waterinjectie in olie- en gasvelden
op het Nederlandse vasteland

Auteurs	A.L. (Alwina) Hoving, K. (Kirsten) Brautigam, T.E. (Tano) Kivits, M. (Martin) Wilpshaar, J. (Jasper) Griffioen
Aantal bijlagen	4
Programmanummer	060.56004
Programmanaam	SodM Werkprogramma 2023
Projectnummer	060.56004/01.03.10
Projectnaam	Chemische effecten in injectiewater olie- en gasvelden
Versie	1.4

Samenvatting

In opdracht van SodM heeft TNO-AGE onderzoek gedaan naar de chemische effecten van waterinjectie in olie- en gasvelden op het Nederlandse vasteland. Het onderzoek richt zich op (mogelijke) chemische reacties met het reservoir waarin geïnjecteerd wordt en met de afsluitende laag¹. Het onderzoek is in drie delen opgezet.

In deel 1 wordt een inleiding en overzicht gegeven van de waterinjectie op het Nederlandse vasteland.

Waterinjectie wordt meestal toegepast om zout formatiewater dat vrijkomt bij de winning van koolwaterstoffen af te voeren en te injecteren in een reservoir gesteente van de diepe ondergrond. Dit zogeheten "productiewater" bevat vaak nog kleine hoeveelheden koolwaterstoffen. De chemische componenten die aanwezig zijn in productiewater bevinden zich grotendeels ook in het formatiewater van het ontvangende reservoir, al dan niet met verschillende concentraties. Deze stoffen zijn daarom in principe voor de diepe ondergrond niet formatievreemd. Waterinjectie wordt op sommige locaties tevens toegepast om olieproductie te verbeteren. Het injectiewater wordt dan gebruikt om de druk in het olie reservoir te stimuleren. Om de olieproductie te stimuleren kan ook ander (puur) water worden gebruikt, eventueel in de vorm van stoominjectie². Ter bescherming van de installatie, de put of ten behoeve van productiestimulatie worden geringe hoeveelheden (formatievreemde) mijnbouwhulpstoffen toegevoegd. Het productiewater wordt soms gemengd met kleinere (formatievreemde) waterstromen zoals hemel-, spuit-, spoel- en of waswater.

Waterinjectie in olie- en gasvelden op het Nederlandse vasteland vindt plaats sinds de jaren 70. Momenteel zijn er 9 velden waarin regelmatig wordt geïnjecteerd en het aantal injectieputten bedraagt 37 (op dit moment niet allemaal operationeel). Van deze velden zijn de data verzameld omtrent de geologie (reservoir, afsluitende laag), druk, temperatuur, chemische samenstelling van het injectiewater en aanwezige formatiewater in het ontvangende 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 zwellen 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 kan aantasten. Op basis van zowel de praktijkervaring als wetenschappelijke literatuur is het zeer onwaarschijnlijk dat de mogelijke chemische reacties leiden tot significante aantasting van de afsluitende laag.

¹ Een verklarende woordenlijst is opgenomen op pagina 6.

² In het Rotterdam en Schoonebeek olieveld wordt water geïnjecteerd ten behoeve van de olieproductie. In Schoonebeek is dit in de vorm van stoom om daarmee de viscositeit van de (zware) olie te verlagen en deze gemakkelijker uit het reservoir te winnen.

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 mineralen in de formaties kunnen oplossen of neerslaan. Dit heeft invloed op het volume gesteente en de porositeit. Waar het volumegesteente toeneemt neemt de porositeit af en omgekeerd.

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 en niet alle project- en locatie-specifieke omstandigheden van injectie volledig zijn meegewogen.

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 leiden tot significante aantasting van de integriteit van het reservoir dan wel afsluitende laag.

Inhoudsopgave

Samenvatting	2
Inhoudsopgave	4
Verklarende woordenlijst	6
Inleiding	8
1 Waterinjectie op het Nederlandse vasteland: een overzicht	10
1.1 Injectie omstandigheden	10
1.1.1 Reservoir en afsluitende laag	10
1.1.2 Chemische samenstelling formatiewater	11
1.1.3 Chemische samenstelling injectiewater	11
1.1.4 Druk en temperatuur	12
1.2 Injectievelden	16
1.2.1 Groningen	18
1.2.2 Pernis-West	19
1.2.3 Rotterdam	19
1.2.4 Schoonebeek gas	20
1.2.5 Schoonebeek olie	20
1.2.6 Rossum-Weerselo	20
1.2.7 Bergermeer	20
1.2.8 Starnmeer	21
1.2.9 Nijensleek	21
2 Chemische reacties tussen geïnjecteerd productiewater en het reservoir of afsluitende laag	22
2.1 Neerslag	22
2.2 Oplossing	23
2.3 Zwelling	25
2.4 Mogelijke chemische effecten van mijnbouwstoffen	26
3 Modelberekeningen van chemische interacties tussen injectiewater, formatiewater en reservoirgesteente	29
3.1 Opzet geochemische berekeningen	29
3.2 Data input voor geochemische berekeningen	30
3.3 Resultaten geochemische berekeningen	33
3.3.1 Verhoging druk en temperatuur van injectiewater	33
3.3.2 Formatiewater	34
3.3.3 Menging injectiewater en formatiewater in verschillende verhoudingen	35
3.3.4 Overige chemische effecten waterinjectie	37
3.4 Conclusies modelberekeningen	38
4 Conclusies	39
5 Referenties	40
Ondertekening	45
6 Bijlagen	46
6.1 Database samenstelling formatiewater	46

6.2	Chemische samenstelling injectiewater en formatiewater per veld.....	47
6.3	Gascompositie.....	56
6.4	Details mijnbouwhulpstoffen.....	57

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:	Verzamelnaam 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 vindt plaats in reservoirs in de diepe ondergrond, veelal in producerende of uitgeproduceerde olie- en gasvelden. De reservoirs bestaan uit permeabel gesteente zoals zandsteen of kalksteen met daarboven een afsluitende laag, doorgaans bestaande uit kleisteen, mergel, anhydriet en/of haliet.

Staatstoezicht op de Mijnen (SodM) heeft TNO-AGE gevraagd te onderzoeken of er door waterinjectie 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.

Randvoorwaarden

De studie richt zich op locaties waar recentelijk (2020/2021) waterinjectie heeft plaatsgevonden in de diepe ondergrond van het Nederlandse vasteland. Deze keuze is gemaakt om twee redenen; ten eerste om het onderzoek af te kaderen en ten tweede omdat van deze locaties de meeste data beschikbaar is. In dit onderzoek wordt ervan uitgegaan dat zowel de put als de afdichtende laag integer zijn voordat waterinjectie plaats vindt.

Wat doen we **niet** in dit onderzoek? Dit onderzoek richt zich niet op mogelijke chemische reacties die de integriteit van de boorputten (of bovengrondse installaties) kunnen aantasten. Waterinjectie in de diepe ondergrond van geothermische -, water - en zout projecten is ook geen onderdeel van deze studie. 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. 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) en is daarom hier buiten beschouwing gelaten. Het onderzoek is daarmee zodanig afgekaderd dat het enkel en alleen is gericht op de mogelijke chemische reacties die kunnen plaatsvinden tussen injectiewater, reservoir (inclusief formatiewater) en afsluitende laag.

Opzet onderzoek

Het onderzoek is verdeeld in drie delen. Het eerste deel bestaat uit het verzamelen van data aangaande de mijnbouwlocaties waar momenteel waterinjectie plaatsvindt (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 enkele scenario's voor de reservoirs in het Nederlandse vasteland nader doorgerekend, middels thermodynamische modelberekeningen.

1 Waterinjectie op het Nederlandse vasteland: een overzicht

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 aan SodM van geïnjecteerde stromen, volumes, samenstelling van het injectiewater en toegepaste mijnbouwhulpstoffen. De exacte vereisten 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. Wel is er in 2016 naar aanleiding van Kamervragen³ 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 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, gebaseerd op de bestudeerde injectielocaties (zie hoofdstuk 1.2).

1.1.1 Reservoir en afsluitende laag

Waterinjectie vindt plaats in verschillende reservoirs op een diepte van 0,7 tot 3,0 km (Tabel 1-4). De reservoirs bestaan uit zandsteen (Rijnland Groep en Boven-Rotliegend Groep) dan wel carbonaat (Zechstein Groep). De zandstenen bestaan met name uit kwarts, veldspaat en klei. In het cement (zie verklarende woordenlijst, pagina 6) tussen de korrels zit vaak ook carbonaat (calciet en dolomiet) en anhydriet. Over het algemeen bevat zandsteen met een lage

³ <https://zoek.officielebekendmakingen.nl/ah-tk-20152016-1684.html> zie beantwoording vraag 8 en 15

porositeit veel cement. In de Zechstein Groep wordt geïnjecteerd in carbonaat reservoirs (Z2 en Z3 Carbonaat Laagpakket). Deze reservoirs bestaan voornamelijk uit dolomiet en kalksteen. Daarnaast bevatten de reservoirs vaak klei en anhydriet.

De zandsteen reservoirs worden voornamelijk afgesloten door (mergel-rijke) kleistenen en de carbonaat reservoirs voornamelijk door anhydriet met daarboven haliet. Afsluitende lagen zijn doorgaans enkele tientallen tot honderden meters dik.

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 dit formatiewater van de ontvangende reservoirs verschilt per reservoir en per locatie. In Bijlage 6.2 is de samenstelling van het formatiewater gegeven van de velden waarin recentelijk geïnjecteerd is (zie ook Hoofdstuk 1.2). Deze samenstellingen zijn veelal gebaseerd op analyses van watermonsters genomen tijdens putttesten. Van sommige velden is de watersamenstelling van het formatiewater niet bij TNO-AGE bekend, mogelijk is dit nooit gemeten. Daarnaast wordt vaak alleen, ten behoeve van de olie- en gasopsporingsfase, een kleine selectie aan chemische elementen geanalyseerd, meestal om de saliniteit te kunnen berekenen. Zware metalen (o.a. lood (Pb), zink (Zn), chroom (Cr), cadmium (Cd) en kwik (Hg)) zijn veelal niet geanalyseerd, of met hogere detectielimieten dan die van de analyse van injectiewater (zie Bijlage 6.3). TNO-AGE heeft een database samengesteld van de samenstelling van formatiewater in Nederland (Bijlage 6.1). De database bestaat uit circa 900 metingen van formatiewater uit reservoirs in de diepe ondergrond van Nederland. De kwaliteit en representativiteit van de metingen is niet gecontroleerd; de database geeft dan ook alleen een indicatie van de uiterste concentraties die te verwachten zijn in de diepe ondergrond. Uit de database blijkt dat er een groot aantal chemische elementen detecteerbaar zijn in het formatiewater, met variërende concentraties. De chemische componenten die aanwezig zijn in injectiewater (Bijlage 6.2), bevinden zich grotendeels ook in formatiewater, al dan niet met verschillende concentraties. Deze stoffen zijn dan ook niet formatievreemd afgezien van enkele mijnbouwhulpstoffen.

1.1.3 Chemische samenstelling injectiewater

Injectiewater bestaat meestal voor het grootste deel uit productiewater (formatiewater met eventueel nog geringe hoeveelheden achtergebleven koolwaterstoffen en mijnbouwhulpstoffen), eventueel gemengd met kleinere stromen hemel-, spuit-, spoel- en waswater, en toegevoegde mijnbouwhulpstoffen. Mijnbouwhulpstoffen kunnen worden toegevoegd gedurende het productieproces en gedurende het transport- en -injectieproces. Mijnbouwhulpstoffen die worden toegepast gedurende het productieproces kunnen ondanks het reinigen van productiewater in kleine concentraties voorkomen in het injectiewater. Operators zijn verplicht om de mijnbouwhulpstoffen die worden toegepast, danwel in het injectiewater terecht kunnen zijn gekomen, jaarlijks te documenteren in waterinjectie rapportages. Dit zijn dus de mijnbouwhulpstoffen die zijn toegepast gedurende het transport- en injectieproces. Uitzonderingen zijn de velden die worden geopereerd door de NAM. Van deze velden rapporteert de operator alle mijnbouwhulpstoffen die in het

injectiewater terecht kunnen zijn gekomen, inclusief mijnbouwhulpstoffen afkomstig van het productieproces (zie ook Tabel 1-3).

Een overzicht van de soorten mijnbouwhulpstoffen die in 2020 zijn toegepast is weergegeven in Tabel 1-3. Tevens is aangegeven welke mijnbouwhulpstoffen door de operators zijn genoemd in de aanvraag van de milieuvergunning. Over het algemeen zijn in 2020 aanzienlijk minder soorten mijnbouwhulpstoffen toegepast dan aangegeven in de vergunningsaanvraag. In Bijlage 6.4 zijn chemische samenstellingen van mijnbouwhulpstoffen gegeven.

De verwachte chemische samenstelling van het injectiewater wordt doorgaans beschreven in de aanvragen van de milieuvergunningen van de injectielocaties. De daadwerkelijke samenstelling wordt jaarlijks gerapporteerd in de waterinjectie rapportages (Bijlage 6.2). In de milieuvergunningen is voorgeschreven welke stoffen gemeten dienen te worden in het injectiewater. Over het algemeen zijn deze chemische analyses veel uitgebreider dan die van het oorspronkelijke formatiewater (zie Paragraaf 1.1.2).

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 varieert van circa 30°C in de ondiepe reservoirs tot maximaal 125°C in de diepste reservoirs. Rondom de injectieputten zal het koeler zijn omdat de geïnjecteerde vloeistof doorgaans de oppervlaktetemperatuur zal hebben. Uitzondering hierop is Schoonebeek Olie, waar stoom wordt geïnjecteerd ten behoeve van de olieproductie.

De reservoirdruk in de lagen waarin geïnjecteerd wordt verschilt aanzienlijk (zie Tabel 1-1). In de meeste reservoirs is de hedendaagse druk (door gasproductie) lager dan de initiële reservoirdruk.

Tabel 1-1: Druk- en temperatuurgegevens van de velden waarin geïnjecteerd wordt.

Injectie Veld	Reservoir	Initiële reservoirdruk (bar)	Reservoirdruk (bar)	Temperatuur (°C)	Bron data
Borgsweer (Groningen)	Slochteren Formatie	347	115 – 140 (2018)	103	(NAM, 2005; NAM, sd)
Pernis-West	Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket	207	201 (2020)	80	(NAM, 2011; NAM, 2021 [2])
Rotterdam	Holland Groenzand Laagpakket	143	94 (2020)	58	(NAM, 2007; NAM, 2021 [4])
Rotterdam	Laagpakket van De Lier	158	70 ⁴ (2020)	63	(NAM, 2007; NAM, 2020)
Rotterdam	Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket	162	161 (2020)	68	(NAM, 2007; NAM, 2021 [4])
Schoonebeek – gas	Z2 Carbonaat Laagpakket	358	183 (2020)	123	(NAM, 2006; NAM, 2021 [5])
Schoonebeek – olie	Bentheim Zandsteen Laagpakket	85	-	32 ⁵	(NAM, 2008)
Rossum-Weerselo	Z2 & Z3 Carbonaat Laagpakket	150	32 – 75 (2020)	54	(NAM, 2009 [1]; NAM, 2009 [2]; NAM, 2021 [3])
Bergermeer	Slochteren Formatie	228	113 – 128 ⁶ (2020)	80	(Royal Haskoning DHV, 2014; TAQA, 2021 [2])
Starnmeer	Z3 Carbonaat Laagpakket	206	138 (2004)	75 ⁷	(TAQA, 2010; NLOG, 2004)
Nijensleek	Laagpakket van Friesland	204	65,3 (2020)	74 – 87	(SodM, 2022; Vermilion, 2009; NLOG, 1987)

⁴ In 2020 is een reservoirdruk van 172 bar gemeten in de injectieput (NAM, 2021 [4]). Dit is een lokaal en mogelijk tijdelijk verschijnsel.

⁵ Benadering reservoirtemperatuur op basis van diepte, temperatuur is mogelijk (plaatselijk) hoger ten gevolge van stoominjectie.

⁶ Reservoirdruk varieert omdat Bergermeer als gasopslag fungeert.

⁷ Benadering reservoirtemperatuur op basis van diepte.

Tabel 1-2: Globale (geologische) eigenschappen van de reservoirs waarin waterinjectie plaatsvindt.

Injectie veld	Reservoir	Reservoir-gesteente	Afsluitende laag	Gesteente afsluitende laag	Diepte (km)
Groningen (Borgsweer)	Slochteren Formatie	Zandsteen	Laagpakket van Ten Boer	Kleisteel	3,0
Pernis-West	Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket	Zandsteen	Vlieland Kleisteel Formatie	Kleisteel	2,0
Rotterdam	Holland Groenzand Laagpakket	Zandsteen	Midden-Holland Kleisteel Laagpakket	Kleisteel	1,3
	Laagpakket van De Lier	Zandsteen	Onder-Holland Mergel Laagpakket	Mergel	1,6
	Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket	Zandsteen	Vlieland Kleisteel Formatie	Kleisteel	1,8
Schoonebeek Gas	Z2 Carbonaat Laagpakket	Carbonaat	Z2 Basale Anhydriet Laagpakket	Anhydriet	3,0
Schoonebeek Olie	Bentheim Zandsteen Laagpakket	Zandsteen	Midden-Holland Kleisteel Laagpakket	Kleisteel	0,7
Rossum-Weerselo	Z2 & Z3 Carbonaat Laagpakket	Carbonaat	Z3 Hoofdanhydriet Laagpakket	Anhydriet	1,3
Bergermeer	Slochteren Formatie	Zandsteen	Z1 Onder-Kleisteel Laagpakket	Kleisteel	2,2
Starnmeer	Z3 Carbonaat Laagpakket	Carbonaat	Zechstein Boven-Kleisteel Formatie	Kleisteel	2,1
Nijensleek	Laagpakket van Friesland	Zandsteen	Vlieland Kleisteel Formatie	Kleisteel	1,8

Tabel 1-3: Toegepaste mijnbouwhulpstoffen in 2020 en mijnbouwhulpstoffen volgens de aanvraag van de milieuvergunning.

* Betreft mijnbouwhulpstoffen die gedurende productie, behandeling, transport en/of injectie worden toegevoegd.

** Betreft mijnbouwhulpstoffen die gedurende transport en of injectie worden toegevoegd (onbekend of er ook nog mijnbouwhulpstoffen worden toegepast gedurende productie- of behandelingenproces).

Mijnbouwhulpstoffen geïnjecteerd in 2020:

Injectielocatie	Anti-aanslag vloeelstof	Anti-corrosie	Anti-schuimmiddel	biocide	emulsie breker	Hydraatremmer	Neutralizer	oplosmiddel	Schuimmiddel	Waterreiner	Wax inhibitor	zuurstofbinder	Zwavelwaterstof binder
Borgsweer (Groningen)	Onbekend												
Pernis-West*	x	x	x			x				x	x		
Rotterdam*			x	x				x				x	
Schoonebeek - gas*	x	x	x			x	x	x				x	x
Schoonebeek - olie (stoominjectie)**		x	x	x	x								x
Rossum-Weerselo*	x	x	x	x	x				x			x	x
Bergermeer**		x											
Stammer**		x						x					
Nijensleek**		x											

Mijnbouwhulpstoffen gerapporteerd in vergunningsaanvraag

Injectielocatie	Ammonium chloride	Anti-aanslag vloeelstof	Anti-corrosie	Anti-schuimmiddel	Aniostatische biocide	Droogmiddel	emulsie breker	Glycolen	Hydraatremmer	Ijzerbindmiddel	Methanol	Natriumacetate	Neerslagvormer	Omveringmiddel	pH regulerend	Pour point modifier	Schuimmiddel	Schuimremmer	Splitser	Verdunder	Waterreiner	Zuur	Zuur-neutraliseermiddel	Zuurstofbinder	Zwavelwaterstof binder	
Borgsweer (Groningen)*	x	x	x	x	x	x	x		x		x	x	x	x		x	x	x	x		x		x	x		
Pernis-West*		x	x	x		x	x		x					x	x	x				x		x		x		
Rotterdam*		x	x		x	x	x		x	x														x		
Schoonebeek - gas*		x	x	x		x	x		x					x			x	x	x					x		
Schoonebeek - olie (stoominjectie)	N.v.t.																									
Rossum-Weerselo*	x	x	x	x		x							x		x		x			x	x		x	x		
Bergermeer**			x						x		x															
Stammer*			x						x		x															
Nijensleek*		x	x						x																	

1.2 Injectievelden

Deze studie is gericht op velden in de ondergrond van het Nederlandse vasteland, waar recentelijke waterinjectie heeft plaatsgevonden (2020/2021, zie Tabel 1-4, Figuur 1-1 en Figuur 1-2). In totaal zijn er 9 velden met 37 injectieputten, waarvan niet alle putten operationeel zijn. De velden waarin veruit de grootste volumes water zijn geïnjecteerd zijn Schoonebeek Olie, Groningen, Rossum-Weerselo en Rotterdam. In het Groningen veld (injectielocatie Borgsweer) en Bergermeer is alleen het geïnjecteerde volume vanaf 2004 bij TNO-AGE bekend (NLOG, n.d.). Aangezien waterinjectie hier reeds in de jaren 1970 is begonnen is het totale geïnjecteerde volume waarschijnlijk aanzienlijk groter. In de relatief kleine velden Starnmeer en Nijensleek is het geïnjecteerde volume tevens zeer klein vergeleken met de andere velden.

In Schoonebeek Olie wordt in tegenstelling tot de andere velden geen productiewater geïnjecteerd maar stoom, dat wordt geproduceerd op basis van ultra-puur water met toevoeging van enkele mijnbouwhulpstoffen.

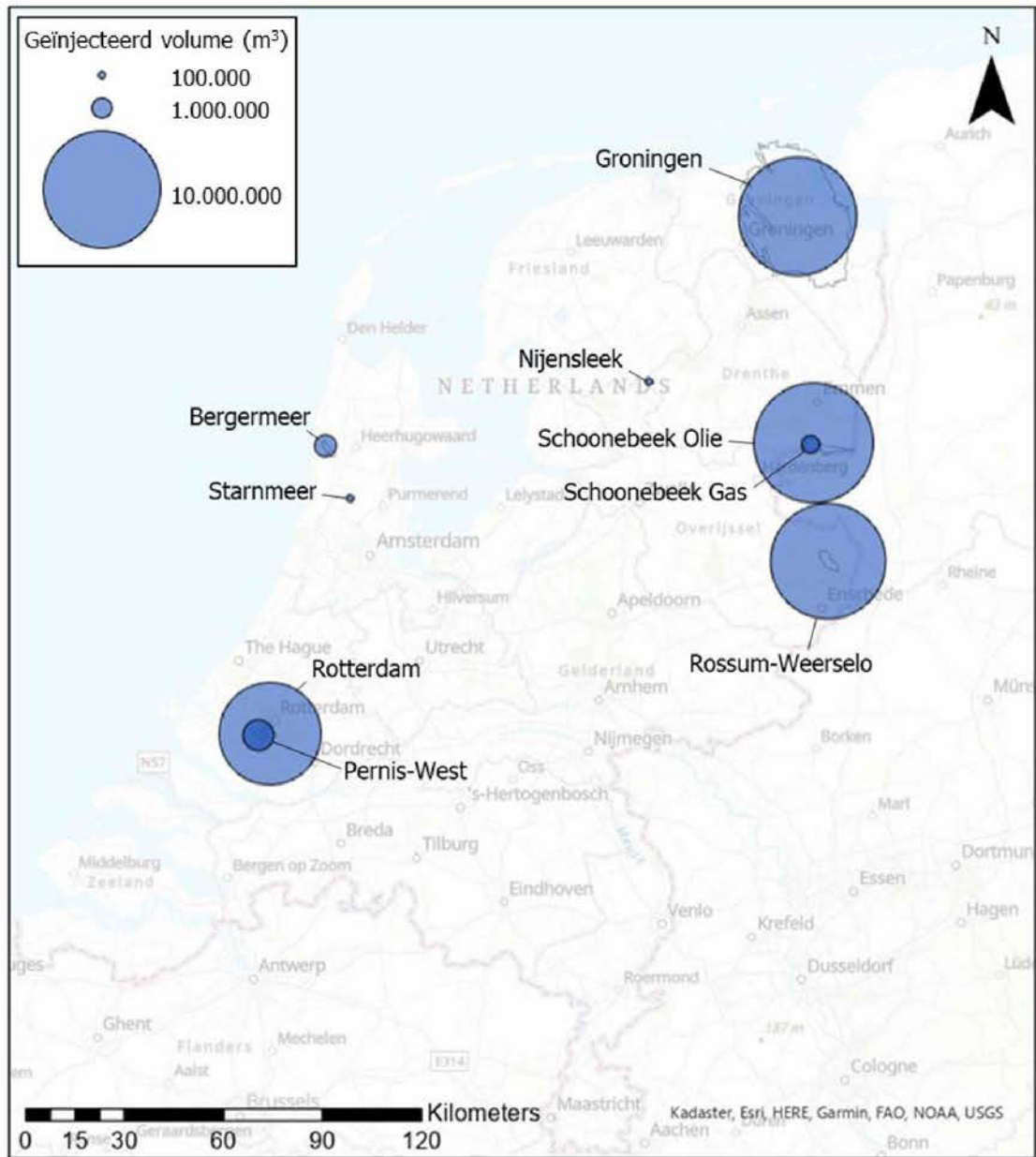
De chemische samenstelling van het formatiewater van de injectiereservoirs en het injectiewater is gegeven in Bijlage 6.2 en afkomstig uit milieuvergunningaanvragen en de waterinjectie jaarrapportages van 2020. De chemische samenstelling van mijnbouwhulpstoffen is gegeven in Bijlage 6.4.

Tabel 1-4: Overzicht van de velden waar in 2020 en/of 2021 waterinjectie heeft plaatsgevonden (bron: injectiecijfers NLOG).

Veld	Operator	# actieve injectieputten	Start injectie	Geïnjecteerd volume water 2020 (m ³)	Totaal geïnjecteerd volume water t/m mei 2021 (mln m ³)
Groningen (Borgsweer)	NAM	2	1972	308.251	8,3 (sinds 2004)
Pernis-West	NAM	1	1998	34.489	1,7
Rotterdam	NAM	5	1992	334.819	7,1
Schoonebeek gas	NAM	1	2010	32.867	0,8
Schoonebeek olie (stoominjectie)	NAM	22	2011	921.764	8,5
Rossum-Weerselo (Twente)	NAM	3	2011	994.976	8,1
Bergermeer	TAQA	1	1974	1.750	1,1 (sinds 2004)
Starnmeer	TAQA	1	2011	2.124	0,04
Nijensleek	Vermilion	1	2011	6.038	0,06



Figuur 1-1: Ligging van de velden waar in 2020 en/of 2021 waterinjectie heeft plaatsgevonden.



Figuur 1-2: Totale geïnjecteerde volumes in de bestudeerde velden (zie ook Tabel 1-4), vanaf start waterinjectie t/m mei 2021. Voor de velden Groningen en Bergermeer is het geïnjecteerde volume in de periode tot 2004 onbekend.

1.2.1 Groningen

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. Put BRW-04 is sinds 2015 buiten werking. De maximale historische injectiehoeveelheid is 1,8 miljoen m³ water per jaar. Injectie vindt plaats in het Slochteren reservoir op een diepte van circa 3 kilometer, onder het gas-water contact, in de aquifer van het veld. Het reservoir is de Slochteren Formatie; een zandsteen pakket met een dikte van

circa 150 m. De afsluitende laag is een 50 m dik kleisteen pakket (Laagpakket van Ten Boer) met daarboven anhydriet en enkele honderden meters haliet (Zechstein formatie).

TNO-AGE heeft van het injectiewater twee recente chemische analyserapporten gebruikt (NAM, 2021 [6]; NAM, 2021 [7]), de details zijn opgenomen in Bijlage 6.2. TNO-AGE heeft geen (recente) informatie aangaande de hoeveelheden en soorten mijnbouwhulpstoffen.

1.2.2 Pernis-West

In Pernis-West wordt door de NAM gas gewonnen uit de Bontzandsteen (Trias). Productiewater wordt sinds 1998 geïnjecteerd in het ondieper gelegen watervoerende Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket. Tevens wordt hier productiewater uit Middellie en diverse gasvelden in Zuid-Holland geïnjecteerd. In totaal is ruim 1,7 miljoen m³ water geïnjecteerd via één injectieput; PRW-01. Operator geeft in de vergunningaanvraag aan een maximale injectiehoeveelheid van 175.050 m³ per jaar te verwachten (NAM, 2011). Het Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket is circa 135 m dik, ligt op een diepte van ongeveer 2,0 km en wordt afgesloten door de Vlieland Kleisteen Formatie.

1.2.3 Rotterdam

Het Rotterdam veld bevat olie en gas in drie zandsteenlagen die worden gescheiden door klei- en (kleirijke) mergellagen. Winning vindt plaats door de NAM uit de drie reservoirs: het Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket, de Lier Zandsteen Laagpakket en het Holland Groenzand Laagpakket. Het water dat bij productie vrijkomt wordt sinds 1992 terug geïnjecteerd in de drie reservoirs. Het productiewater wordt gezamenlijk geïnjecteerd met effluent water afkomstig van de rioolwaterzuiveringsinstallatie in de Dokhaven. Er is tot op heden ruim 7 miljoen m³ water geïnjecteerd. Het maximale vergunde injectievolume is 0,8 miljoen m³ per jaar (NAM, 2007). Het doel van de waterinjectie is tweeledig, enerzijds dient het ter afvoer van het productiewater en anderzijds om de oliewinning te stimuleren voor allereerst druk ondersteuning. Injectie in het Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket vindt plaats via matrix injectie (lage injectiedruk) (NAM, 2021 [4]). In zowel het Laagpakket de Lier als het Holland Groenzand Laagpakket wordt onder 'fracture condities' geïnjecteerd (hoge injectiedruk) om de doorstroming in het reservoir te stimuleren en daarmee de oliewinning te bevorderen. In het Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket wordt het injectiewater in de watervoerende laag (aquifer) onder de oliekolom geïnjecteerd, in het Laagpakket de Lier en het Holland Groenzand Laagpakket vindt de injectie plaats in de flanken van de structuur, veelal net boven het olie-water contact.

Het Holland Groenzand Laagpakket en het Laagpakket De Lier hebben een (netto) dikte van circa 40 meter, het Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket is circa 80 meter dik (NAM, 2007). Boven het Ijsselmonde Zandsteen Laagpakket ligt een circa 13 meter dik kleipakket (Vlieland Kleisteen Formatie), daarboven bevindt zich het Laagpakket De Lier. Het Laagpakket De Lier wordt bedekt door 135 meter mergel-en-kleimengsel (Onder-Holland Mergel Laagpakket) en daarboven het Holland Groenzand Laagpakket. De afsluitende laag van het Holland Groenzand Laagpakket is een mergelrijke kleilaag van circa 57 meter dikte (Midden-Holland Kleisteen Laagpakket) en daarboven een 73 meter dikke mergellaag (Boven-Holland Mergel Laagpakket) (NAM, 2020).

1.2.4 Schoonebeek gas

In het Schoonebeek gasveld injecteert de NAM sinds 2010 productiewater in het Z2 Carbonaat Laagpakket op een diepte van circa 3,0 km. Op de injectielocatie SCH-447 was in 2021 nog één put actief; SCH-597). Jaarlijks mag maximaal 0,3 miljoen m³ water worden geïnjecteerd (NAM, 2006), in totaal is circa 0,8 miljoen m³ water geïnjecteerd. Het water is afkomstig van de gasvelden Oosterhesselen, Dalen Schoonebeek en Coevorden.

Het Z2 Carbonaat Laagpakket in Schoonebeek is circa 70 m dik en bestaat hoofdzakelijk uit dolomiet. Het gesteente heeft een zeer lage porositeit en lage permeabiliteit, de van nature aanwezige breukjes in het gesteente verhogen de permeabiliteit tot circa 10mD. Put SCH-597 is geperforeerd over het gehele reservoir boven het gas-water-contact. Een circa 30 m dikke laag van anhydriet en haliet vormt de afsluitende laag. Het aardgas van het Schoonebeek gasveld is zwavelhoudend (Bijlage 6.3).

1.2.5 Schoonebeek olie

In het Schoonebeek olieveld wordt sinds 2011 stoom geïnjecteerd ten behoeve van de productie van olie (Herontwikkeling Olieveld Schoonebeek). In totaal is circa 8,5 miljoen m³ water geïnjecteerd; in 2021 waren circa 22 putten actief. De stoom wordt in het olievoerende reservoir geïnjecteerd waardoor de olie opwarmt en de viscositeit afneemt. Het water dat voor de stoomproductie gebruikt wordt is ultra-puur water waaraan enkele mijnbouw hulpstoffen worden toegevoegd (Bijlage 6.4). Het oliehoudende reservoir is het Bentheim Zandsteen Laagpakket op een diepte van circa 800 meter. Deze zandsteenlaag is circa 10 tot 15 m dik en wordt bedekt door het Midden Holland Kleisteen Laagpakket.

1.2.6 Rossum-Weerselo

In het uitgeproduceerde Rossum-Weerselo gasveld wordt sinds 2011 productiewater geïnjecteerd afkomstig van het Schoonebeek olieveld. Het productiewater wordt via een pijpleiding naar Twente getransporteerd. Deze pijpleiding was van oorsprong een gaspijpleiding en is aangepast ten behoeve van transport van injectiewater. Tot 2015/2016 werd het productiewater tevens geïnjecteerd in de uitgeproduceerde Twentse gasvelden Tubbergen en Tubbergen-Mander. In Rossum-Weerselo is ruim 8 miljoen m³ water geïnjecteerd, in Tubbergen en Tubbergen-Mander in totaal circa 2 miljoen m³ water. Het cumulatieve vergunde injectievolume bedraagt ruim 48 miljoen m³ water (NAM, 2009 [1]; NAM, 2009 [2]).

In Rossum-Weerselo waren in 2021 drie injectieputten in gebruik: ROW-04, ROW-05 en ROW-07. Waterinjectie vindt plaats in het Z2 en Z3 Carbonaat Laagpakket op een diepte van circa 1,2 tot 1,3 km. Beide reservoirs bestaan hoofdzakelijk uit een mengsel van calciet en met name dolomiet en hebben een dikte van enkele tientallen meters. De afsluitende laag is het Z3 Anhydriet Laagpakket, daarboven bevindt zich haliet. Het aardgas dat in Rossum-Weerselo uit de Zechstein is gewonnen en nu residueel aanwezig is, is zwavelhoudend (Bijlage 6.3).

1.2.7 Bergermeer

In Bergermeer wordt door TAQA productiewater afkomstig van de Bergermeer gasopslag en Alkmaar Piekgasinstallatie geïnjecteerd. Momenteel is er één actieve injectieput; BGM-03B. Waterinjectie gebeurt al sinds 1974, het geïnjecteerde volume sinds 2004 is circa 1,1 miljoen

m³ water. De maximale injectiehoeveelheid is 811 m³/dag, in de periode voor 2014 was dit 200 m³/dag (TAQA, 2010; Ministerie van Economische Zaken, 2011).

Waterinjectie vindt plaats in de Formatie van Slochteren onder het gas-water contact op een diepte van 2,2 km. Het reservoir heeft een dikte van ruim 200 m. Het Koperschalie Laagpakket, Z1 Onder-Kleisteel Laagpakket en het direct daarboven liggende Zechstein zout vormen de afsluitende laag. De chemische samenstelling van het formatiewater in Bergermeer is onbekend bij TNO-AGE.

1.2.8 Starnmeer

In het uitgeproduceerde gasveld Starnmeer wordt sinds 2011 via de injectielocatie Zuid-Schermer water geïnjecteerd afkomstig van gasvelden Groet, Bergen, Alkmaar en Schermer. Er is één actieve injectieput; STM-02-S1. Tot op heden is circa 41.000 m³ water geïnjecteerd; het maximale, totale vergunde volume is 460.000 m³ water.

Injectie vindt plaats in het Z3 Carbonaat Laagpakket op een diepte van 2,1 km. Het Z3 Hoofdanhydriet Laagpakket van 2 m dik en daarboven Z4 Zout Laagpakket vormen de afsluitende laag. Het reservoir bestaat voornamelijk uit dolomiet en kalksteen en is circa 40 m dik. De chemische samenstelling van het formatiewater in Starnmeer is onbekend bij TNO-AGE.

1.2.9 Nijensleek

In het uitgeproduceerde Nijensleek gasveld is in de periode 2011 – 2020 door Vermilion bijna 60.000 m³ productiewater geïnjecteerd via put NSL-01. Het productiewater is afkomstig van diverse gaswinningsinstallaties van Vermilion. De maximaal toegestane totale injectie bedraagt 240.000 m³ water (Vermilion, 2009).

De injectie vindt plaats in het Laagpakket van Friesland op een diepte van circa 1,8 km. De zandsteen laag heeft een dikte van circa 18 m en injectie vindt plaats in de bovenste 10 m. De circa 15 m dikke Vlieland Kleisteel Formatie met daarboven mergel vormt de afdichtende laag. De chemische samenstelling van het formatiewater in Nijensleek is onbekend bij TNO-AGE.

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 van de verschillende locaties waar water wordt geïnjecteerd. Hierbij wordt gekeken naar drie groepen aan 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. In Hoofdstuk 3 wordt de relevantie van deze chemische reacties voor de verschillende injectie-locaties verder bekeken aan de hand van geochemische modellering.

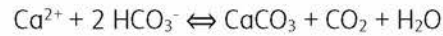
2.1 Neerslag

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; Merdhah & Yassin, 2007; Sorbie & Mackay, 2000).

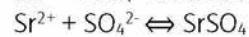
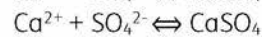
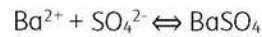
Voor de vorming van neerslag van mineralen zijn drie hoofdprocessen verantwoordelijk (Merdhah & Yassin, 2007; Keogh, et al., 2017):

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.

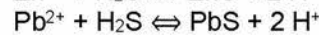
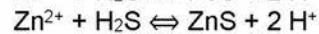
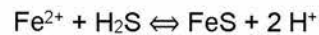
Als het geïnjecteerde water hiervan hoge concentraties bevat, zal dit leiden tot de neerslag van bijvoorbeeld CaCO_3 :



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):

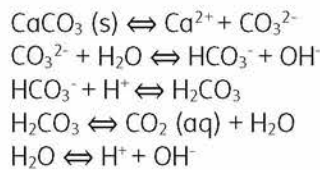


3. In gevallen waar zeer zout water kan mengen met droog gas, bijvoorbeeld in HP/HT reservoirs (High Pressure/High Temperature) kan er verdamping plaatsvinden. Hierdoor kan de zoutconcentratie boven de oplosingslimiet komen en kunnen zouten neerslaan, vooral in de vorm van NaCl.

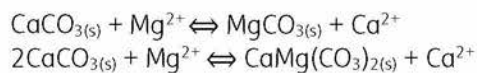
Met name de eerste twee processen kunnen mogelijk optreden bij waterinjectie; het injectiewater is over het algemeen koeler dan het formatiewater (stoominjectie uitgezonderd) en de samenstelling van injectiewater en formatiewater is veelal niet exact hetzelfde. De neerslag van mineralen kan leiden tot 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

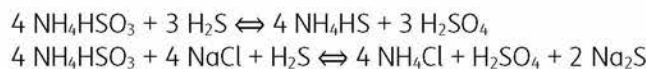
Een ander chemisch proces dat zou kunnen leiden tot ondergrondse effecten is oplossing van mineralen die aanwezig zijn in de formatie waarin geïnjecteerd wordt of die in de afsluitende laag aanwezig zijn. Oplossingsreacties kunnen plaatsvinden als het geïnjecteerde water onverzadigd is met oplosbare 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 (Punternold & Austad, 2008). Een voorbeeld voor oplossing zijn de volgende reacties behorende tot de oplossing van kalk:



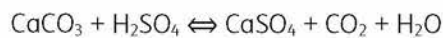
Naast de oplossing van kalk kunnen er, afhankelijk van de hoeveelheid opgeloste mineralen in het formatiewater, ook neerslagreacties plaatsvinden (zie de vorige sectie) en substitutiereacties waarbij Ca^{2+} wordt vervangen door Mg^{2+} :



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.

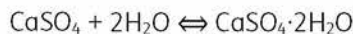
Voor anhydriet (CaSO_4) geldt dat de oplosbaarheid sterk gevoelig is voor de temperatuur. Bij lagere temperaturen, die kunnen ontstaan bij het injecteren van relatief kouder productiewater, is de oplosbaarheid van anhydriet hoger dan bij hogere temperaturen (Hu & Mackay, 2017). In een modelstudie naar 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). Van de Nederlandse injectieputten hebben Schoonenbeek Gas en Rossum-Weerselo anhydriet als afsluitende laag. Gezien de diepte van injectie, 1,3 en 3 km (Tabel 1-4), wat 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 H_2S 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 H_2S) leiden tot het ontstaan van zwavelzuur, wat op zijn beurt weer kan zorgen voor de oplossing van kalk en de neerslag van calciumsulfaat. Een uitgebreide lijst van mijnbouwhulpstoffen, inclusief chemische samenstelling is gegeven bijlagen 6.4. 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 in Nederlandse putten 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 & Tang, 2019). Deze stoffen, zogenaamde threshold scale inhibitors (TSI), remmen de mineraalnucleatie, vertragen de mineraalgroei en wijzigen van de mineraalstructuur (Wang & Chen, 2020; Mpelwa & Tang, 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 & Fogler, 1996; Zhang, et al., 2010; Zhang, et al., 2016; Jordan, et al., 1994; Jordan, et al., 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

Zuurstof in injectiewater kan leiden tot corrosie van staal in leidingen/buizen en waterstofsulfide is een giftig gas dat ook voor corrosie van buizen/liners kan zorgen en tevens neerslag van onoplosbare metaalsulfide kan vormen. Waterstofsulfide en zuurstofbinders verwijderen deze corrosieve gassen uit de omgeving. 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 veelal lage H_2S concentraties aanwezig in de formaties wordt, ondanks de flinke hoeveelheden toegevoegde ammoniumbisulfiet, niet verwacht dat deze reactie in substantiële mate plaatsvindt.

Sulfaatreducerende bacteriën (SRB) kunnen voorkomen in de injectieput, injectiewater en/of het aangevoerde hemelwater. Indien het injectiewater sulfaathoudend is, kunnen deze SRB's actief worden en het sulfaat omzetten naar het corrosieve waterstofsulfide. Om populaties van sulfaatreducerende bacteriën (SRB) onder controle te houden en operationele problemen door H_2S vorming in de injectieputten tot een minimum te beperken, wordt vaak een biocide/corrosie-inhibitor-squeeze-programma toegepast. In de Nederlandse putten worden tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfaat, organisch

ammonium fosfonaat gebruikt en natrium chloriet gebruikt (Bijlage 6.4). Uit literatuur blijkt dat biocide toevoeging aan het reservoirgesteenten kan leiden tot zwelling 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 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., 2011). 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 worden 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 specifieke injectielocaties 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 enkele scenario's voor de Nederlandse reservoirs nader doorgerekend. 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 reservoirs betreffen het oplossen van carbonaten in carbonaatreservoirs en zandsteenreservoirs met carbonaatcement. In afsluitende lagen bestaande uit anhydriet of mergel kan respectievelijk anhydriet of kalk 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 de injectiewatersamenstellingen gebruikt van de velden Groningen, Pernis-West, Rotterdam (allen zandsteenreservoirs met afsluitende laag van kleisteen of kleirijke mergel), Schoonebeek-Gas en Rossum-Weerselo (beide carbonaatreservoir met afsluitende laag van anhydriet). Voor locaties Nijensleek, Bergermeer en Starnmeer waren de samenstellingen van het formatiewater onbekend en zodoende zijn er geen berekeningen verricht voor deze locaties. Er is voor de chemische samenstelling van IW zoveel mogelijk gebruik gemaakt van de meest recente gegevens en waar mogelijk geen gemiddelden, omdat dit onderlinge relaties tussen evenwichtsgecontroleerde concentraties kan verstoren. In enkele gevallen ontbraken de meetgegevens van belangrijke ionen, zoals Na, K, Ca, Mg en HCO_3 . Hardheidmetingen waren wel aanwezig en met behulp van de verhouding Ca-Mg uit oudere IW analyses en de FW samenstelling konden Ca en Mg concentraties berekend worden. HCO_3 metingen zijn volledig afwezig voor IW bij Groningen en Schoonebeek Gas. 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 de mediane concentratie van alle IW's, namelijk 170 mg/L HCO_3 . Een laatste belangrijke parameter is de redoxpotentiaal, pe. IW kan in eerste instantie oxisch 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 samenstellingen van formatiewater (FW) in reservoirs waarin geïnjecteerd wordt staan in de vergunningsaanvragen vermeld als gemiddelde waarden. Tevens zijn deze formatiewatersamenstellingen niet altijd lokaal bij de betreffende injectieput gemeten, maar in putten verspreid over een groter gebied. Daarnaast ontbreken in enkele gevallen HCO_3 concentraties (Schoonebeek Gas) en zijn sulfide- en zware metalenconcentraties vaak

ook niet gemeten (zie details in Paragraaf 1.1.2 en Bijlage 6.2). Omdat voor de geochemische berekeningen liever geen gemiddelde waarden gebruikt worden en sulfide- en metaalconcentraties nodig zijn, zijn er ook enkele formatiewatersamenstellingen uit de literatuur meegenomen in de berekeningen (zie Tabel 3-2). De pH heeft een grote invloed op de oplosbaarheid van carbonaten maar de pH-waarden van diepe FW's zijn over het algemeen zeer moeilijk te meten gezien het temperatuurverschil tussen de formatie en het aardoppervlak waar gemeten wordt (een verlaging in temperatuur resulteert in een hogere pH) en door het feit dat er CO₂ ontgassing plaatsvindt bij het naar boven pompen van het formatiewater (wat ook resulteert in een hogere pH). Door de CO₂ 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 (BaSO₄), celestiet (SrSO₄), haliet (NaCl), gips (CaSO₄ · 2H₂O) en sideriet (FeCO₃, toegevoegd aan de database zoals in Hörbrand et al., 2018). Pyriet (FeS₂), sfaleriet (ZnS), strontianiet (SrCO₃) en hematiet (Fe₂O₃) zijn afwezig in de pitzer database en hiervoor is de phreeqc database gebruikt voor de oplosbaarheidsberekeningen. Voor calciet (CaCO₃) 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_{CO2} drukken boven 2 bar de oplosbaarheid onderschat wordt (Hörbrand, et al., 2018). De oplosbaarheid van dolomiet (CaMg(CO₃)₂) wordt bij gebruik van de phreeqc/pitzer database overschat boven de 50°C (Hörbrand, et al., 2018; Lu, et al., 2022). Voor anhydriet (CaSO₄) 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 de verschillende velden, zoals gebruikt voor de geochemische berekeningen. De bron van deze data staat gegeven in Bijlage 6.2. Informatie over berekende of geschatte concentraties staat in Paragraaf 3.2.

Component (mg/L)	Groningen (BRW) - 2021	Pernis-West (PNW) - 2011, metalen 2020	Rotterdam (RTD) - 2007	Schoonebeek Gas (SCH-G) - 2004, metalen 2020	Rossum-Weerselo (ROW) - 2020
pH	4,7	5,5 – 6,5	7,3	6	5,9
Na ⁺	13560	30000	14981	34000	8100
K ⁺	400	500	704	950	120
Ca ²⁺	3850	1500	1982	14000	1400
Mg ²⁺	450	875	433	1200	280
Ba ²⁺	5	10	20	20	12
Fe _{totaal}	56	25	12	35	10
Sr ²⁺	130	300	294	600	180
Cl ⁻	27900	30000	29445	80000	16000
SO ₄ ²⁻	37	10	46	150	10
Alkaliniteit (als HCO ₃ ⁻)	170	190	100	170	210
S ²⁻	-*	-*	-*	-*	8
Zn	23	2,1	0,057	16	0,02
Pb	5	0,01	0,012	0,2	0,01
Temperatuur	34	34	34	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 in putten waarin geïnjecteerd wordt. Bronnen voor deze data staan gegeven in de tabellen in Bijlage 6.2 en in de voetnoot. Informatie over berekende of geschatte concentraties staat in Paragraaf 3.2. Sulfideconcentraties waren onder de 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)		Pernis-West (PNW)	Rotterdam (RTD)			Schoonebeek Gas (SCH-G)		Rossum-Weerselo (ROW)
	Artikel ⁸	Rapport ⁹		KNGLG	KNNSY	Rapport ¹⁰	Aanvraag	Rapport ¹¹	
pH	6,35	4,9	5,7	6,04	5,98	6	5,2	4,8	4,3
Na ⁺	80933	75900	60000	26740	31185	27600	60000	66000	92000
K ⁺	2233	2380	5000	239	351	120	1100	1900	990
Ca ²⁺	22097	38100	3000	3007	4004	3550	31000	20800	14000
Mg ²⁺	2343	2700	1200	910	852	840	2400	3820	1900
Ba ²⁺	19	24	20	24	45	21	30	30	7
Fe _{totaal}	323	640	50	25	50	30	40	80	160
Sr ²⁺	625	473	600	588	536	470	1300	3800	490
Cl ⁻	173648	199600	120000	50857	59657	51700	153000	153800	178000
SO ₄ ²⁻	203	90	500	39	8	13	180	105	20
Alkaliniteit (als HCO ₃ ⁻)	1400	100	250	136	107	230	225	225	112
Zn	125	106	0,1	0,1	0,1	0,1	25	25	0,1
Pb	28	19	0,1	0,1	0,1	0,1	2	2	0,1
Temperatuur	103	103	80	58	68	68	123	123	54

⁸ Bron: (Waldmann, et al., 2014)

⁹ Bron: (NAM, 1991 [1]; Croezen & De Keizer, 2003)

¹⁰ Bron: (CMEO (Centrum voor Milieu-Effectonderzoek), 1991)

¹¹ Bron: (CMEO (Centrum voor Milieu-Effectonderzoek), 1991)

Tabel 3-3: Mineralogische samenstelling van de formaties gebruikt voor modellering in PHREEQC. Voor de modellering is de mineraalsamenstelling omgerekend naar mol mineraal per liter formatiewater, wat noodzakelijk is in PHREEQC. De porositeiten gebruikt voor de berekening van wt% naar mol mineraal/L FW staan vermeld in de onderste regel van de tabel. 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)	Rotterdam (RTD)	Schoonebeek Gas (SCH-G) en Rossum-Weerselo (ROW)
Mineraal [mol/L]	Zandsteen ²² (ROSL)	Zandsteen ²³ (KNGLG, KNNSL, KNNSY)	Carbonaat ²⁴ (ZEZ2C, ZEZ3C)
Anhydriet (CaSO ₄)	0,3	0	24,5
Ankeriet (CaMg _{0,3} Fe _{0,7} (CO ₃) ₂)	0,5	-	3,2
Bariet (BaSO ₄)	0,2	0	1,4
Calciet (CaCO ₃)	0	1,2	116,6
Celestiet (SrSO ₄)	0	0	1,8
Dolomiet (CaMg(CO ₃) ₂)	1,0	0	66,2
Galena (PbS)	0,4	0	0
Gips (CaSO ₄ · 2H ₂ O)	0	0	1,9
Haliet (NaCl)	0	0	5,7
Hematiet (Fe ₂ O ₃)	0,5	-	-
Pyriet (FeS ₂)	0	0,5	2,8
Sideriet (FeCO ₃)	1,1	8,5	2,9
Sfaleriet (ZnS)	0	0	3,4
Glauconiet (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)	-	0,3	-
Illiet (K _{0,6} Mg _{0,25} Al _{1,8} Al _{0,5} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂)	0,1	0,6	-
Kaoliniet (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	0,6	1,0	-
K-Veldspaat (KAlSi ₃ O ₈)	2,4	0,7	-
Kwarts (SiO ₂)*	61,6	73	22
Strontianiet	0	0	0
Porositeit (%)	17	23	7,5

*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

Injectiewater bij de putten Pernis-West (PRW), Rotterdam (RTD) en Schoonebeek-Gas (SCH-G) was volgens het model oververzadigd wat betreft carbonaten (ankeriet/sideriet/calciet). In het injectiewater van RTD, SCH-G en Rossum-Weerselo (ROW) was bariet oververzadigd. Bij druk- en temperatuurverhoging veranderen de verzadigingsindices slechts minimaal en blijven de oververzadigde mineralen oververzadigd en slaan neer.

Deze gemodelleerde neerslagreacties van mineralen waren ook vermeld in de vergunningsaanvragen met daarbij soms mitigerende maatregelen. Aan het injectiewater van RTD en SCH-G wordt neerslagremmer toegevoegd waardoor de mineraal-neerslag

²² Bron: (Waldmann, et al., 2014)

²³ Bron: (NAM, 1991 [2])

²⁴ Bron: (Fischer, et al., 2006; Slowakiewicz, et al., 2016; Biehl, 2016)

zoveel mogelijk voorkomen wordt. Voor ROW is in het verleden anti-BaSO₄-aanslagvloeistof toegevoegd aan het productiewater.

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 0,1 mg/L ligt, slaat sfaleriet neer. Sulfideconcentraties in injectiewater worden echter bewust laag gehouden door biocide toe te voegen, waardoor sulfaat-reducerende bacteriën (SRB's) het aanwezige sulfaat (in productiewater of door toevoeging van zuurstofbinder) niet kunnen omzetten naar het corrosieve waterstofsulfide. Alleen in IW bij ROW waren in de chemische analyses van 2020 sulfideconcentraties gemeten (8 mg/L) wat volgens modellering resulteert in neerslag van ~15 mg/L metaalsulfiden. Op deze locatie wordt naast biocide ook zwavelwaterstofbinder (hexahydro-1,3,5-trimethyl-s-triazine) toegevoegd om de sulfideconcentraties laag te houden. Zodoende valt te verwachten dat de neerslag van metaalsulfiden beperkt blijft.

3.3.2 Formatiewater

De gemeten chemische samenstellingen van formatiewater (Tabel 3-2) zijn in veel gevallen niet in thermodynamisch evenwicht met de mineraalsamenstellingen van de bijbehorende formaties (Tabel 3-3). In de zandsteenformaties (RTD, PNW, BRW) komen verschillende carbonaatmineralen en sulfaatmineralen (BRW) voor als cement tussen de korrels. De formatiewatersamenstelling in de zandsteenformaties 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 (BRW). In de carbonaatformaties is het FW in evenwicht (ROW), of oververzadigd (SCH-G) met carbonaten. De mineralen anhydriet, bariet, celestiet, gips en pyriet zijn onderverzadigd en galena is oververzadigd in het gemeten formatiewater.

Tabel 3-4: Verzadigingsindices (SI) in formatiewater voor verschillende mineralen, berekend met PHREEQC. 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)		Pernis-West (PNW)	Rotterdam (RTD)			Schoonebeek Gas (SCH-G)		Rossum-Weerselo (ROW)
	Artikel ¹⁵	Rapport ¹⁶		KNGLG	KNNSY	Rapport ¹⁷	aanvraag	Rapport ¹⁸	
Anhydriet	-0,18	-0,83					-0,42	-0,53	-1,18
Bariet	-0,46	-1,51	0,98	0,31	-0,28		-0,69	-0,64	-1,05
Celestiet			0,47				-0,37	0,14	-0,84
Gips							-1,22	-1,33	-1,44
Ankeriet	4,62	-0,65	1,01	0,3	0,54	1,05	0,32	-0,44	-2,8
Calciet	3,63	1,78	0,61	-0,2	-0,17	0,13	1,82	1,14	0,14
Sideriet	3,92	2,24	0,94	-0,34	-0,23	-0,06	1,11	0,88	0,22
Dolomiet	6,27	2,48	1,07	0,02	-0,01	0,56	2,11	1,13	-0,08
Strontianiet	0,52								
Hematiet	14,48	6,36			0,34	0,46			
Pyriet	2,68		-0,26	-0,57	-0,44	0,08	-2,84	-3,71	-5,2
Sfaleriet				1,42	0,93	1,27	-0,12	-0,7	-2,75
Galena	1,18	-0,72	1,81	3	2,54	2,78	1,9	1,29	0,73
Haliet	-0,07	0,14					-0,38	-0,35	0,1

¹⁵ Bron: (Waldmann, et al., 2014)

¹⁶ Bron: (NAM, 1991 [1]; Croezen & De Keizer, 2003)

¹⁷ Bron: (CMEO (Centrum voor Milieu-Effectonderzoek), 1991)

¹⁸ Bron: (CMEO (Centrum voor Milieu-Effectonderzoek), 1991)

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 de 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. Hetzelfde gebeurt voor de mineralogie in de carbonaatformaties, waarbij voornamelijk de kleine hoeveelheid sideriet geheel oplost en ankeriet neerslaat. Verder wordt in de modellering al het gips omgezet naar anhydriet (ROW en SCH-G) en slaan kleine hoeveelheden bariet en celestiet neer. Het model berekent ook dat een deel van het in het reservoir aanwezige haliet¹⁹ in SCH-G oplost in het FW. 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 zijn weergegeven in Figuur 3-1. In de zandsteenreservoirs met klei als afsluitende laag (BRW, PNW en RTD) vinden er veranderingen plaats in de cementmineralogie. Het model berekent dat bij Groningen (Borgsweer, BRW) oplossing plaatsvindt van anhydriet, waarbij in de mix met 80% IW de meeste anhydriet (7%) oplost. Anderzijds slaan bariet/celestiet neer. Bij waterinjectie in Pernis-West en Rotterdam lost 10% van dolomiet (RTD) dan wel 3% van de calciet (PNW) op en slaat omgekeerd calciet dan wel dolomiet weer neer. Verder slaat er een zeer kleine hoeveelheid bariet neer.

Bij menging van IW met FW in de carbonaatreservoirs met een afsluitende laag van anhydriet (ROW en SCH-G) raakt haliet sterk onderverzadigd en lost er 80-90% van het halietcement op in het reservoir. Het reservoirgesteente bevat echter slechts 1% haliet, dus het totale volume dat op zou kunnen lossen is klein.

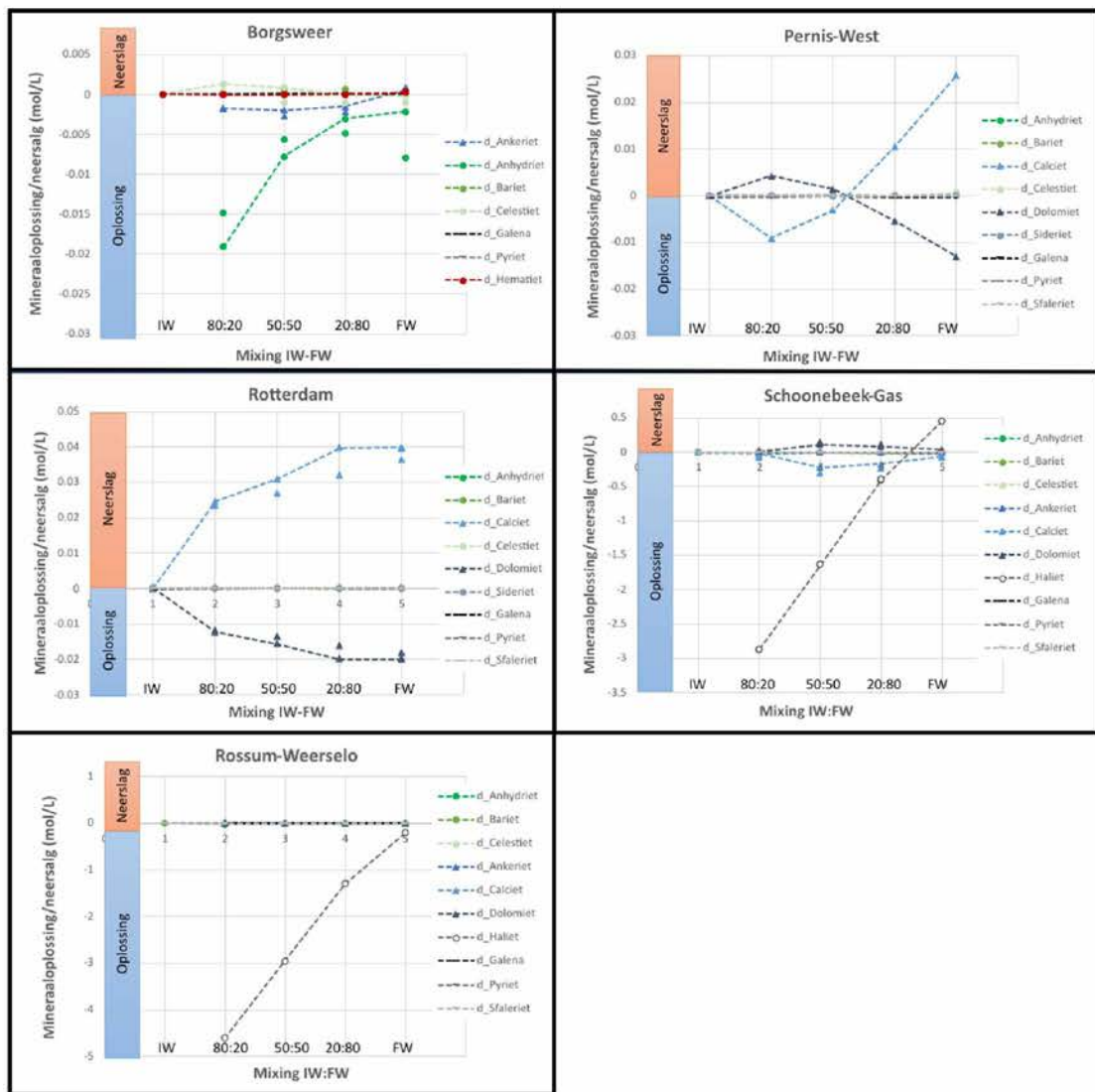
Verder vinden er in het modelresultaat carbonaatomzettingen plaats (calciet-dolomiet-ankeriet) en lost er een zeer klein percentage van het anhydrietcement op (0.03%). Bij ROW, waar het IW steeds zoeter wordt, kan men verwachten dat een grotere hoeveelheid van deze onderverzadigde mineralen in de toekomst oplost. Echter, bij een extreem scenario waarin een afsluitende laag die enkel uit anhydriet bestaat, met een porositeit van 1% volledig gevuld is met zoet water, lost slechts 0.00014% van het aanwezige anhydriet op. Wat betreft de integriteit van de afsluitende laag zal een dergelijk laag oplossingspercentage geen effect hebben.

Cement in het reservoir (anhydriet, haliet) is slechts een klein deel van het totale volume aan gesteente. Mogelijk komt cement preferent voor in bepaalde lagen, scheuren of breuken. In deze studie zijn geen locatie-specifieke stroombanen berekend, en kan dus niet

¹⁹ Het betreft haliet cement in het reservoir, niet te verwarren met een afsluitende laag van haliet waarnaar uitgebreide studies zijn verricht (NAM, 2014 [2]; NAM, 2014 [1]; Hou, 2016 [1]; Hou, 2016 [2]; Hou, 2016 [3]; TNO, 2016) en buiten de scope van dit onderzoek vallen (zie ook Pagina 8)

geconcludeerd worden of het IW ook werkelijk in aanraking zal komen met eventuele hoge sedimentgehalten van cement, en wat de effecten hiervan zouden kunnen zijn. In meer gedetailleerde modellen zou dit nader bestudeerd kunnen worden.

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 in zandsteenformaties <0,02% en in de carbonaatformaties <0,8% (verhoging van porositeit). In RTD is een geringe toename van mineraalvolume berekend waarbij een zeer geringe porositeitsverlaging verwacht zou worden.



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. Bij locaties met verschillende IW of FW samenstellingen staan beide geplot.

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).

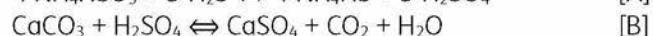
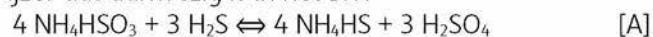
Mengverhouding	Groningen (BRW)	Pernis-West (PRW)	Rotterdam (RTD)	Rossum-Weerselo (ROW)	Schoonebeek-Gas (SCH-G)
IW 80:20 FW	-0,0183	-0,0009	0,0012	-0,6728	-0,4176
IW 50:50 FW	-0,0085	-0,0005	0,0014	-0,4302	-0,2421
IW 20:80 FW	-0,0062	0,0006	0,0018	-0,1902	-0,063

3.3.4 Overige chemische effecten waterinjectie

De toevoeging van antiscaling chemicaliën (RTD, SCH-G) zal de precipitatie van de carbonaten, in ieder geval in nabijheid van de injectieput, vertragen dan wel verhinderen. Door toevoeging van anticorrosiemiddelen (BRW, PNW, SCH-G, ROW) kan de verandering in ‘wettability’ er voor zorgen dat de onderverzadigde mineralen minder goed zullen oplossen aangezien het watercontact minder is.

Bisulfiet

De zuurproducerende reactie tussen ammoniumbisulfiet en H₂S, waarbij carbonaten kunnen oplossen, zou relevant kunnen zijn in zure reservoirs met hoge H₂S concentraties (zie chemische reacties [A] en [B]). Echter, de gemeten sulfide concentraties in het FW zijn allen onder de detectielimiet van 10 mg/L. De gemodelleerde opgeloste H₂S concentraties voor FW bij evenwicht met de mineralogie van de formatie zitten tussen de 2,0 10⁻⁶ en 2,0 10⁻² mg/L. De hoeveelheid additieven zijn volgens de vergunningsaanvragen zo goed mogelijk afgestemd, waardoor verwacht wordt dat de ammoniumbisulfiet niet in grote overmaat ten opzichte van opgelost zuurstof wordt toegevoegd. Zo werd in 2020 bij Schoonebeek-Gas 6003 kg 60% ammoniumbisulfiet toegevoegd (NAM, 2021 [5]) en is 32374 m³ IW geïnjecteerd. Bij de aanname dat 20% van de toegevoegde bisulfiet aanwezig blijft, zou bij SCH-G dan 0,2 * 0,6 * 6003 10³ g = 720 10³ g = 7,26 10³ mol bisulfiet in de formatie komen. Indien er voldoende H₂S beschikbaar is, kan er 5,45 10³ mol calciëtoplossen wat neerkomt op 545 kg (= 0,2 m³) calciëtoplossing per jaar in het reservoir als geheel. Dit is zeer weinig en bovendien kan een deel van de al lage concentraties sulfide in FW ook neerslaan met het opgeloste zink of ijzer dat aanwezig is in het IW.



Kleizwelling

Het zoutgehalte in injectiewater is bij alle injectieputten lager dan in het formatiewater (IW: 0,5 – 3 M, FW: 1,5 – 5 M), 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 zwellen kunnen plaatsvinden (Tangparitkul, et al., 2020; Ma, et al., 2020; Zhuang, et al., 2018). Hoewel niet-zwellende kleimineralen illiet, kaoliniet 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). Zandsteenformaties uit het Vroeg-Krijt, zoals de IJsselmonde en Bentheim Zandsteen bevatten veelal meer illiet/smectiet dan de oudere formaties zoals de Slochteren Formatie. Onderzoek door Busch et al. (2020) bespreekt 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 in dit hoofdstuk blijkt dat bij enkele injectieputten neerslag van carbonaten en bariet verwacht mag worden, en in zeer geringe mate ook metaalsulfiden. Echter, er worden bij al deze locaties mitigerende maatregelen genomen door de operator om deze neerslag te voorkomen, d.m.v toevoeging van anti-scalingmiddelen en zwavelwaterstofbinder waardoor er wat betreft mineraalneerslag weinig effecten verwacht worden voor het reservoir waarin geïnjecteerd wordt.

Verder volgt uit de modelberekeningen dat er verschuivingen binnen het carbonaatsysteem (calciet-dolomiet-ankeriet) kunnen plaatsvinden en in enkele gevallen het oplossen van geringe volumes carbonaten. Voor de locatie Borgsweer (Groningen gasveld) is berekend dat in het zandsteenreservoir een gering volume van het anhydrietcement kan oplossen. De totale toename in porositeit door mineraaloplossing is berekend bij verschillende injectiewater-formatiewatervedhoudingen waarbij in de zandsteenreservoirs maximaal 0,02% volumeafname is door het oplossen van het carbonaat/anhydrietcement, en maximaal 0,7% volumeafname in de carbonaatreservoirs door het oplossen van haliet/anhydriet/calciet. Op basis van de gemodelleerde zeer geringe volumeafnames 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 speelt in bijvoorbeeld de carbonaatformaties, 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, en wat de effecten hiervan kunnen zijn. Hierbij is alleen gekeken naar waterinjectie in de periode 2020/2021 in producerende en uitgeproduceerde olie- en gasvelden op het Nederlandse vasteland. 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 voor alle injectielocaties waar recentelijk (2020/2021) is geïnjecteerd, data verzameld. De dataset omvat: 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. Daar waar de berekeningen mineraal neerslag voorspellen, zijn er door de operators mijnbouwhulpstoffen- toegevoegd om deze neerslag tegen te gaan (anti-scaling). 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, s.n.
- Askari, M. et al., 2021. Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production—a review. *Applied Surface Science Advances*, 6(100128).
- Biehl, B., 2016. *Stratigraphy and diagenesis of the Zechstein 2 in the Southern Permian Basin, onshore northern Netherlands and NW Germany*. PhD Dissertation. s.l.:Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
- Browning, F. & Fogler, H., 1996. Effect of precipitating conditions on the formation of calcium– HEDP precipitates. *Langmuir*, 12(21), pp. 5231-5238.
- 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*. s.l.: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.
- CMEO (Centrum voor Milieu-Effectonderzoek), 1991. *MER NAM Waterinjectie in Zuidoost-Drenthe*, s.l.: TNO-CMEO (Delft).
- 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.
- Fink, J., 2003. *Oil field chemicals*. s.l.:Elsevier.
- Fischer, M. et al., 2006. Origins of CO₂ in permian carbonate reservoir rocks (Zechstein, Ca₂) of the NW-German Basin (Lower Saxony). *Chemical Geology*, 227(3-4), pp. 184-213.
- 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*, s.l.: 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, s.n.
- Hangx, S. J., Spiers, C. J. & Peach, C. J., 2010. Mechanical behavior of anhydrite caprock and implications for CO₂ sealing capacity. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115(B7).

- 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)*. s.l.: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)*. s.l.: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)*. s.l.: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.
- Jamaloei, B., Kharrat, R., Asghari, K. & Torabi, F., 2011. The influence of pore wettability on the microstructure of residual oil in surfactant-enhanced water flooding in heavy oil reservoirs: Implications for pore-scale flow characterization. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77(1), pp. 121-134.
- Jordan, M. et al., 1995. Scale inhibitor adsorption/desorption vs. precipitation: the potential for extending squeeze life while minimising formation damage. In: *SPE European Formation Damage Conference and Exhibition*. s.l.:SPE.
- Jordan, M. et al., 1994. Phosphonate scale inhibitor adsorption/desorption and the potential for formation damage in reconditioned field core. In: *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*. s.l.:SPE.
- 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.
- Keshavarz, V. et al., 2019. Experimental investigation of rock-solvent interaction on the properties of carbonate reservoir rock. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 181.
- 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., Wetzels, 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.
- Ministerie van Economische Zaken, 2011. *Beschikking (Wm) Milieuvergunning Bergermeer*, s.l.: kenmerk ETM/EM/11024348.
- 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 [1]. *Bijlage I-42 Typische analyse formatie water Groningen veld*, Rapport D1401407.STA: s.n.
- NAM, 1991 [2]. *Water afvoer/injectie in West Nederland & Schoonebeek*. s.l.:s.n.
- NAM, 2005. *Aanvraag vergunning ingevolge wet milieubeheer en ontheffing lozingenbesluit bodembescherming waterinjectie locatie Borgsweer*, s.l.: s.n.
- NAM, 2006. *Aanvraag vergunning ingevolge wet milieubeheer en ontheffing lozingenbesluit bodembescherming Waterpompstation Schoonebeek*, s.l.: s.n.
- NAM, 2007. *Aanvraag vergunning ingevolge wet milieubeheer en ontheffing lozingenbesluit bodembescherming inrichting Rotterdam Meetstation-1*, s.l.: s.n.
- NAM, 2008. *Winningsplan Schoonebeek Olieveld*, s.l.: s.n.
- NAM, 2009 [1]. *Aanvraag Wm-vergunning en ontheffing Lozingenbesluit bodembescherming Waterinjectielocatie Rossum-Weerselo 2*, s.l.: s.n.
- NAM, 2009 [2]. *Aanvraag Wm-vergunning en ontheffing Lozingenbesluit bodembescherming Waterinjectielocatie Rossum-Weerselo 3*, s.l.: s.n.
- NAM, 2011. *Aanvraag omgevingsvergunning Pernis West 1*, s.l.: s.n.
- NAM, 2014 [1]. *Halite dissolution modelling of water injection into Carbonate gas reservoirs with a Halite seal, Report no EP201310203080*, s.l.: s.n.
- NAM, 2014 [2]. *Subsidence caused by Halite dissolution due to water injection into depleted Carbonate gas reservoirs encased in Halite, Report no EP201310204177*, s.l.: s.n.
- NAM, 2020. *Aanvraag Instemming Winningsplan Rotterdam*, s.l.: s.n.
- NAM, 2021 [1]. *Groningen long term subsidence forecast*, s.l.: s.n.
- NAM, 2021 [2]. *Jaarrapportage 2020 Waterinjectie Pernis-West-1*, s.l.: s.n.
- NAM, 2021 [3]. *Jaarrapportage 2020 Waterinjectie Twente*, s.l.: s.n.
- NAM, 2021 [4]. *Jaarrapportage 2020, Waterinjectie Rotterdam Meetstation*, s.l.: s.n.
- NAM, 2021 [5]. *Jaarrapportage 2020, Waterinjectie Schoonebeek/Dalen*, s.l.: <https://www.sodm.nl/binaries/staatstoezicht-op-de-mijnen/documenten/wob-verzoek/2021/05/12/openbaarmaking-informatie-injectiewater-twente/2020+-+Jaarrapportage+Schoonebeek+en+Dalen+waterinjectie+%28NAM%29.pdf>.
- NAM, 2021 [6]. *SN-2021-03-0086 analyse injectiewater*, s.l.: s.n.
- NAM, 2021 [7]. *SN-2021-10-0239 analyse injectiewater*, s.l.: s.n.
- NAM, n.d. https://www.nam.nl/feiten-en-cijfers/gasdruk#iframe=L2VtYmVkl2NvbXBvbmVudC8_aWQ9Z2FzZHJ1aw. [Online] [Accessed 9 november 2021].

- Nasr-El-Din, H., Rosser, H. & Al-Jawfi, M., 2000. Formation Damage Resulting from Biocide/Corrosion Inhibitor Squeeze Treatments. In: *SPE International Symposium on Formation Damage Control*. s.l.:OnePetro.
- NLOG, 1987. *boorrapportages op NLOG (8 december 1987)*. [Online]
Available at: <https://www.nlog.nl/nlog-mapviewer/brh/106515157?lang=nl>
[Accessed 2023].
- NLOG, 2003. *Vrijgave jaarrapport 2003 art 113*. [Online]
Available at: <https://www.nlog.nl/gasvelden>
- NLOG, 2004. *Vrijgave jaarrapport 2004 art 113*. [Online]
Available at: <https://www.nlog.nl/gasvelden>
- NLOG, n.d. *Injectiecijfers NLOG*. [Online]
Available at: <https://www.nlog.nl/datacenter/prodfigures/fields>
- NOGEP, 2004. *Convenant Werkgroep injectie productiewater*, s.l.: s.n.
- 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, s.n.
- 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.* s.l.:s.n.
- 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, s.n.
- Przybylinski, J., 1989. Adsorption and Desorption Characteristics of Mineral Scale inhibitors as related to the Design of Squeeze Treatments. In: *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*. s.l.:SPE.
- Punternold, 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.
- Royal Haskoning DHV, 2014. *Uitbreiding waterinjectie Bergermeer*, s.l.: s.n.
- 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).
- 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.
- Slowakiewicz, M., Perri, E. & Tucker, M., 2016. Micro-and nanopores in tight Zechstein 2 carbonate facies from the Southern Permian Basin, NW Europe. *Journal of Petroleum Geology*, 39(2), pp. 149 - 168.
- SodM, 2022. *Inspectie jaarrapportage en kwartaalrapportages waterinjectie NSL-01 2020*, s.l.: s.n.
- 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).
- TAQA, 2010. *WM revisievergunningaanvraag ontheffing lozingenbesluit Starnmeer-2 (locatie Zuid-Schermer)*, s.l.: s.n.
- TAQA, 2021 [1]. *Hoeveelheid en kwaliteit geïnjecteerd productiewater locatie Zuid-Schermer*, s.l.: s.n.
- TAQA, 2021 [2]. *Jaarrapportage 2020 Waterinjectie BGM-03B*, s.l.: s.n.
- TNO, 2016. *Waterinjectie in Twentse gasvelden, kenmerk AGE 16-10.104*, s.l.: s.n.
- Vermilion Energy Netherlands, 2021. *NSL-01 Water Injectie Jaarrapportage 2020, Versie 1*, s.l.: s.n.
- Vermilion, 2009. *Aanvraag Vergunning Wet milieubeheer Ontheffing Lozingenbesluit bodembescherming, Waterinjectie Nijensleek-1*, s.l.: s.n.
- 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.
- Wang, Q. & Chen, T., 2020. Antiscalants and their compatibility with corrosion inhibitors. In: *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry*. s.l.:s.n., pp. 383-406.
- Zhang, P. et al., 2010. Surfactant-assisted synthesis of metal-phosphonate inhibitor nanoparticles and transport in porous media. *SPE Journal*, 15(03), pp. 610-617.
- Zhang, P. et al., 2016. Mechanistic understanding of calcium-phosphonate solid dissolution and scale inhibitor return behavior in oilfield reservoir: formation of middle phase. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(31), pp. 21458-21468.
- 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) Energy & Materials Transition) Utrecht, 23 november 2023

5.12.e



5.12.e



5.12.e



6 Bijlagen

6.1 Database samenstelling formatiewater

Onderstaande tabel bestaat uit circa 900 chemische analyses van formatiewater uit de diepe ondergrond van Nederland. De analyses zijn veelal uitgevoerd door de operators na het nemen van watermonsters tijdens productietesten of drukt testen. De kwaliteit en representativiteit van de metingen is niet door TNO-AGE gecontroleerd; de database geeft dan ook alleen een indicatie van de uiterste concentraties die te verwachten zijn in de diepe ondergrond.

Element		Minimale concentratie (mg/L)	Maximale concentratie (mg/L)	Gemiddelde concentratie (mg/L)	Aantal metingen
Na	Natrium	23	185000	50543	810
K	Kalium	-	90150	5363	643
Ca	Calcium	-	180000	10851	730
Mg	Magnesium	-	178500	4756	706
Ba	Barium	-	6500	117	458
Sr	Strontium	-	3300	280	446
Fe	IJzer	-	19100	424	592
Si	Silicium	4	63	13	28
Cl	Chloride	8	603000	99625	900
SO ₄	Sulfaat	-	28100	1870	556
HCO ₃	Waterstofcarbonaat	-	14520	462	537
CO ₃	Carbonaat	-	3750	72	196
OH	Hydroxide	-	1850	17	36
SiO ₂	Silica	-	82	22	117
Br	Broom	-	5220	363	106
Cd	Cadmium	-	3	0	70
Cr	Chroom	-	16	1	49
Cu	Koper	-	160	12	65
F	Fluor	-	50	4	21
I	Jodium	-	430	95	78
Li	Lithium	-	491	23	59
Mn	Mangaan	-	1150	26	101
Ni	Nikkel	-	53	3	84
NO ₃	Nitraat	-	1640	31	175
Pb	Lood	-	220	8	91
PO ₄	Fosfaat	-	23	4	26
S	Zwavel	100	100	100	1
Zn	Zink	-	3000	72	95
B	Boron	-	28630	513	63
P	Fosfor	-	37	5	43
Al	Aluminium	-	133	6	65
NH ₄	Ammonium	-	3770	143	65
Rb	Rubidium	-	940	309	25
Cs	Cesium	-	57	25	25
Mo	Molybdeen	2	3	2	10

-: concentratie niet meetbaar

6.2 Chemische samenstelling injectiewater en formatiewater per veld

Concentraties in mg/L.

Lege velden tabel = stof is niet geanalyseerd (behoorde niet tot analysepakket)

Component	Groningen		
	Injectiewater	Injectiewater	Formatiewater
	2002 – 2005 (NAM, 2005)	11/10/2021 (NAM, 2021 [7])	01/06/2021 (NAM, 2021 [6])
			Waldmann et al (Waldmann, et al., 2014)
pH	4,7	5,6	6,35
Na ⁺	13560		80933
K ⁺	400		2233
Ca ²⁺	3850		22097
Mg ²⁺	450		2343
Ba ²⁺	5		19
Fe ²⁺ & Fe ³⁺	56	160	323
Mn	7		12
As	0,031		0,04
Sr ²⁺	130		625
Cl ⁻	27900	92000	173648
SO ₄ ²⁻	37	160	203
HCO ₃ ⁻			1400
CO ₃			
OH ⁻			
S ²⁻		<0,1	
Cr	0,007		0,089
Cu	0,042		0,027
Hg	0,101		0,018
Cd	0,068		0,12
Ni	0,031		0,11
Zn	23		40
Pb	5		9,4
TDS			
Minerale olie C7-C40		110	
Benzeen		95	
CxHy, incl. aromaten		230	
Corrosion inhibitor		<40	
Methanol	430		
Glycol (MEG)	230	<800	
Glycol (DEG)	800	<800	
Glycol (TEG)	450	<800	
CG085011		56	

Component	Injectiewater			Formatiewater
	Gemiddelde 2011 (NAM, 2011)	2020 (NAM, 2021 [2])	Max. vergunning (NAM, 2011)	IJsselmonde Laagpakket (NAM, 2011)
pH	5,5 - 6,5		4 - 9	5,0 - 6,5
Na ⁺	30000		90000	60000
K ⁺	500		3000	5000
Ca ²⁺	1500		40000	3000
Mg ²⁺	875		5000	1200
Ba ²⁺	10		250	20
Fe ²⁺ & Fe ³⁺	25		200	50
As			0,025	
Sr ²⁺	300		2500	600
Cl ⁻	30000		200000	120000
SO ₄ ²⁻	10		2500	500
HCO ₃ ⁻	190		1000	250
CO ₂	100		500	100
Cr			1	
Cu			5	
Hg		0,00099	1	
Cd		0,002	1	
Ni		<0,01	0,5	
Zn		2,1	200	
Pb		<0,01	10	
O ₂	<0,01	<0,01	0,05	
H ₂ S	<5		15	<10
TDS	50000		300000	
Olie en vetten	20	88	5000	
Benzeen		59	10	
Ethylbenzeen			5	
Tolueen			5	
Xylenen			5	
Methanol	338		10000	
Glycol (MEG)	200		5000	
Glycol (DEG)	300		5000	
Glycol (TEG)			5000	
Schuimmiddel	2102		4205	
Schuimafbreker	1366		2731	
Emulsiebreker			100	
Anti-schuimmiddel			1	
Anti-corrosievloeistof			500	
Anti-aanslagvloeistof			200	
Anti-bariumsulfaat- aanslagvloeistof			200	
Biocide			1000	
Zwavelwaterstofbinder			500	
Zuurstofbinder			500	
pH- regelaar			10	
Waterreiniger			1000	

Rotterdam Component	Injectiewater		Formatiewater	
	Vergunning 2007 (NAM, 2007)	2020 (NAM, 2021 [4])	Holland Groenzand (NAM, 2007)	IJsselmonde Zandsteen (NAM, 2007)
pH	7,3		6,04	5,98
Na ⁺	14981		26740	31184,58
K ⁺	704		238,67	350,85
Ca ²⁺	1982		3006,67	4004,17
Mg ²⁺	433		910	852,42
Ba ²⁺	20		24	44,69
Fe ²⁺ & Fe ³⁺	12		25,33	50
As	0,001			
Sr ²⁺	294		588	535,75
Cl ⁻	29445	20000 - 56000	50856,67	59657,25
SO ₄ ²⁻	46		39	8
HCO ₃ ⁻	100			
CO ₃			133,33	105,5
Cr	0,002			
Cu	0,004			
Hg	0	<0,0001		
Cd	0,001	<0,001		
Ni	0,003	<0,01		
Zn	0,057	<0,02 - 0,04		
Pb	0,012	<0,01		
O ₂		<0,01 ppm		
TDS	47918		82428,33	96687,7
Molybdeen				
Olie en vetten		0,17 - 430		
Minerale olie C7-C40				
Benzeen	0,747	1,4		
Ethylbenzeen	0,065			
Tolueen	0,419			
Xylenen	0,334			

Component	Injectiewater			Formatiewater
	gemiddelde 2004 (NAM, 2007)	2020 (NAM, 2021 [5])	Max vergunning (NAM, 2021 [5])	Vergunningsaanvraag (NAM, 2006)
pH	6	5,2 - 8	4-9	5,2
Na ⁺	34000			60000
K ⁺	950			1100
Ca ²⁺	14000			31000
Mg ²⁺	1200	81 - 3400	5000	2400
Ba ²⁺	20			30
Fe ²⁺ & Fe ³⁺	35			40
Mn	16			23
Sr ²⁺	600			1300
Cl ⁻	80000			153000
SO ₄ ²⁻	150			180
Co	<0,5	<0,01 - 0,1	1	<0,5
Cr	<0,5	<0,005 - 0,018	1	<0,5
Cu	<0,5	<0,01 - 0,055	5	<0,5
Hg	0,0004	<0,0001 - 0,007	1	<0,1
Cd	<0,5	<0,001 - 0,0048	1	<0,5
Ni	<0,5	<0,01 - 0,019	0,5	<0,5
Zn	5,5	0,07 - 16	200	25
Pb	<0,5	0 - 0,2	10	2
Minerale olie C7-C40		50 - 490	5000	
CxHy, incl. aromaten	60			100
Totaal koolwaterstoffen, incl. aromaten	200			250
Gedispergeerde koolwaterstoffen (excl. Aromaten)				150
Methanol	1000	<20 - 310	32000	0
Glycol (MEG)		<400 - 1900		
Glycol (DEG)		<20 - <1200		
Glycol (TEG)		100 - <1200		
Glycolen			500	0

Schoonebeek Olie Component	Injectiewater	Formatiewater
	-	Vergunningsaanvraag Schoonebeek Gas (NAM, 2006)
pH		6,4
Na ⁺		21000
K ⁺		170
Ca ²⁺		4000
Mg ²⁺		780
Ba ²⁺		60
Fe ²⁺ & Fe ³⁺		<5
Mn		1,5
Sr ²⁺		520
Cl ⁻		43500
SO ₄ ²⁻		22
Co		<1
Cr		<0,1
Cu		<0,5
Hg		<0,1
Cd		<0,1
Ni		<0,1
Zn		<5
Pb		<1
CxHy, incl. aromaten		<5
Totaal koolwaterstoffen, incl. aromaten		50
Gedispergeerde koolwaterstoffen (excl. Aromaten)		50
Methanol		0
Glycolen		0

Component	Injectiewater			Formatiewater
	2020 (NAM, 2021 [3])	gemiddelde 2020 (NAM, 2021 [3])	Max vergunning (NAM, 2009 [1]; NAM, 2009 [2])	Rossum-Weerselo (NAM, 2009 [1]; NAM, 2009 [2])
pH	5,8 - 6,1	5,9	4 - 9	4,3
Na ⁺	5300 - 10000	8100	40000	92000
K ⁺	96 - 160	120	1000	990
Ca ²⁺	870 - 1800	1400	8000	14000
Mg ²⁺	180 - 380	280	2500	1900
Ba ²⁺	<10 - 18	12	250	7
Fe ²⁺ & Fe ³⁺	5 - 15	10	50	160
As	<0,01	<0,01	0,025	
Sr ²⁺	100 - 240	180	2500	490
Cl ⁻	9900 - 20000	16000	90000	178000
SO ₄ ²⁻	<10 - <20	<10	50	20
HCO ₃ ⁻	120 - 300	210	1000	1
CO ₂	190 - 590	410	500	80
S ²⁻	1 - 8			
Cr	<0,005 - 0,0054	<0,005	0,25	
Cu	<0,01	<0,01	1	
Hg	<0,0001 - 0,00019	<0,001	0,005	
Cd	<0,001	<0,001	0,25	
Ni	<0,01	<0,01	0,5	
Zn	<0,02	<0,02	7,5	
Pb	<0,01	<0,01	2	
O ₂	<0,01 ppm	<0,01	0,05 ppm	
H ₂ S		5	15	<10
TDS	21880 - 40500	28300	200000	
Olie en vetten	13 - 40	22	100	
Benzeen	0,65 - 1,7	1,3	5	
Ethylbenzeen	0,15 - 0,26	0,2	0,5	
Tolueen	0,86 - 1,3	1,1	1	
Xylenen	0,4 - 0,66	0,56	1	
Glycol (MEG)	<100	<100	750	
Glycol (DEG)	<100	<100	750	
Glycol (TEG)	<100	<100	750	
Emulsiebreker	1,08	1,08	21	
Anti-schuimmiddel	0	0	0,13	
Anti-corrosievloeistof	53	53	200	
Anti-aanslagvloeistof		0	0,24	
Anti-bariumsulfaat-aanslagvloeistof	0	0	200	
Biocide	2,2	2,2	2,4	
Zwavelwaterstofbinder	90	90	120	
Zuurstofbinder	0	0	50	
pH- regelaar		0	0,28	
Waterreiniger	0	0	100	

Component	Injectiewater		Formatiewater
	19/05/2020 (TAQA, 2021 [2])	17/12/2020 (TAQA, 2021 [2])	-
Cl-	270		
Hg	0,002	0,0013	
Cd	<0,001	<0,001	
Ni	1,1	0,044	
Zn	0,12	<0,02	
Pb	<0,01	<0,005	
O2	9,9	1,2	
Minerale olie C7-C40	60	350	
Benzeen		1500	
Ethylbenzeen	2,2		
Tolueen	130		
Xylenen	15		
Indamprest	1400	<5	

Component	Injectiewater				Formatiewater
	2007 – 2009 (TAQA, 2010)	19/05/2020 (TAQA, 2021 [1])	16/10/2020 (TAQA, 2021 [1])	14/11/2020 (TAQA, 2021 [1])	
pH	4,1 - 5,9				-
Na ⁺	17000 - 45000				
K ⁺	6 - 820				
Ca ²⁺	69 - 5400				
Mg ²⁺	8,9 - 1300				
Hardheid (CaCO ₃)	53 - 190				
Ba ²⁺	0,2 - 3,4				
Fe ²⁺ & Fe ³⁺	12 - 150				
Mn	0,083 - 7,2				
Sr ²⁺	0,23 - 200				
Cl ⁻	34000 - 110000			130000	
Br ⁻	7,8 - 170				
SO ₄ ²⁻	74 - 460				
HCO ₃ ⁻	<3 - 150				
CO ₃	<6				
Hg	0,00056 - 0,043	0,00087 - 0,0022	0,022		
Cd	0,0015 - 0,07	<0,001 - 0,0031	0,0023		
Ni	<0,05 - 4,4	<0,01 - 1,1	0,13		
Zn	0,0015 - 0,025	0,12 - 0,45	0,5		
Pb	<0,00005 - 0,51	<0,01 - 0,061	0,091		
O ₂		6,8			
Minerale olie C7- C40		60 - 78	24		
Benzeen	34 - 230	46 - 120	95		
Ethylbenzeen	0,029 - 4,6	1,8 - 2,2			
Tolueen	1,2 - 28	6,4 - 130			
Xylenen	0,021 - 6	3,4 - 15			
Naftalenen	<0,015 - <0,15				
Indamprest		220000	240000		
Methanol	3,6 - 2200				
1.2 propyleenglycol	<10				
1.3 propyleenglycol	<10				
Glycol (MEG)	<10				
Glycol (DEG)	<10				
Glycol (TEG)	<10				
Glycol (TPG)	<100				
sulfietreducerende anaerobes (37°C)/ml		<1			

Component	Injectiewater		Formatiewater
	2006* (Vermilion, 2009)	2020* (Vermilion Energy Netherlands, 2021)	
pH	6,3	5,9 - 6,3	-
Na ⁺			
K ⁺	446 - 1532		
Ca ²⁺	9779 - >20000		
Mg ²⁺	1551 - 2264		
Hardheid (CaCO ₃)		7450 - 28450	
Ba ²⁺	6,4 - 0,47		
Fe ²⁺ & Fe ³⁺	33 - 53	0,071 - 44	
As	<0,025 - 0,03	<0,01 - 0,015	
Sr ²⁺	755 - 341		
Cl ⁻	81000 - 151000	61000 - 106100	
SO ₄ ²⁻	743 - 794	130 - 240	
HCO ₃ ⁻		120 - 170	
CO ₃		<2,5	
OH ⁻			
S ²⁻		<0,1	
Cr	<0,007 - <0,013	<0,005 - 0,0052	
Cu	<0,004 - <0,007	<0,01 - 0,023	
Hg	<0,007 - <0,013	0,00026 - 0,0023	
Cd	<0,007 - 0,21	<0,001 - 0,0015	
Ni	<0,007 - <0,013	0,015 - 0,023	
Zn	0,051 - >15	0,052 - 1,8	
Pb	<0,013 - 1,11	0,014 - 0,11	
TDS			
Molybdeen	<0,005 - <0,01		
Minerale olie C7-C40		1,1 - 8,9	
Benzeen		6,2 - 8,9	
Ethylbenzeen		0,015 - 0,22	
Tolueen		0,57 - 2,6	
Xylenen		0,078 - 1,11	
Naftalenen		0,0026 - 0,092	
PAH		<0,0045 - 0,093	
1.2 propyleenglycol		<2,5 - <12	
1.3 propyleenglycol		<25	
Glycol (MEG)		310 - 570	
Glycol (DEG)		<2,5 - 140	
Glycol (TEG)		<2,5 - 660	

*Niet gewogen gemiddelde van diverse injectiestromen

6.3 Gascompositie

Beschikbare data gascompositie van de gasvelden waarin geïnjecteerd wordt:

	Groningen	Schoonebeek Gas	Rossum-Weerselo
Bron gascompositie	<i>SAP-01, 1964</i>	<i>SCH-313, jaar onbekend</i>	<i>ROW-02, 1971</i>
Waterstof (vol%)	0,8	niet gemeten	niet gemeten
Koolzuur (vol%)	0,0	6,1	2,0
Stikstof (vol%)	14,4	5,1	2,7
Zuurstof (vol%)	niet gemeten	niet gemeten	0,0
Helium (vol%)	niet gemeten	niet gemeten	0,1
Methaan (vol%)	81,2	88,2	91,5
Ethaan (vol%)	3,0	0,4	2,6
> Ethaan (vol%)	0,6	0,1	1,2
Zwavelwaterstof	niet gemeten	0,01%	2150 mg/nm ³
Mercaptanen (vol%)	niet gemeten	niet gemeten	niet gemeten

	Bergermeer	Starnmeer	Nijensleek
Bron gascompositie	<i>BGM-02, 1970</i>	<i>Compositie onbekend</i>	<i>Winningsplan 2003</i>
Waterstof (vol%)	niet gemeten		niet gemeten
Koolzuur (vol%)	0,6		0,3
Stikstof (vol%)	1,0		1,8
Zuurstof (vol%)	0,0		niet gemeten
Helium (vol%)	0,0		niet gemeten
Methaan (vol%)	94,3		94,3
Ethaan (vol%)	3,1		2,6
> Ethaan (vol%)	1,0		1,0
Zwavelwaterstof	< 0,005 ppm		niet gemeten
Mercaptanen (vol%)	niet gemeten		niet gemeten

6.4 Details mijnbouwhulpstoffen

Er zijn verschillende werkzame stoffen en hulpmiddelen die gebruikt kunnen worden voor dezelfde toepassing (bijvoorbeeld tegen corrosie). Deze kunnen in verschillende combinaties of los worden toegepast. In de lijst hieronder staan mijnbouwhulpstoffen die gebruikt zijn op, of in de vergunningsaanvraag stonden van enkele of meerdere locaties.

Mijnbouwhulpstof	Samenstelling
Biociden	Tetrakis(hydroxymethyl)fosfoniumsulfaat 1,2-ethaandiamine, N1,N1,N2,N2-tetramethyl-polymeer met 1,1'-oxybis[2-chloroethaan] 1,2-ethaandiol quaternaire ammonium verbindingen benzyl-C12-C16-alkyldimethyl chloriden (bijv. benzalkoniumchloride) methanol glutaaraldehyde Organische ammonium fosfonaat
Anticorrosiemiddelen	Imidazolines, Koolwaterstoffen, C10, aromaten, naftaleen, 1H-imidazool-1-ethaanamine, 4,5-dihydro-, 2-nor-tall-olie-alkylderivaten, naftaleen, C18 onverzadigd, tall-olie, reactieproducten met diethyleentriamine, vetzuren, isotridecyl alcohol, 2-butoxyethanol 1,2-ethaandiol; ethyleen glycol, C9-11 alcoholen, geëthoxyleerd fosforzuur ester geneutraliseerd met imidazoline, natriumthiosulfaatpentahydraat, acetaatzouten, azijnzuur, quaternaire ammonium verbindingen, benzyl C12-14-16-alkyldimethyl chlorides, (2-methoxymethylethoxy)propanol, geëthoxyleerd tallow alkylamines, Coco alkyl and β-Alanine, N-(2-carboxyethyl)-, N-coco alkyl derivaten en β-alanine, mono-coco alkyl-amine, ethyleenglycol, natriumthiosulfaat pentahydraat, amines, coconitriles, geëthoxyleerd cocoalkylamine 1,2,4-trimethylbenzeen, 2-mercaptoethanol
Emulsiebrekers	Koolwaterstoffen, C10-C13, aromaten, naftaleen n-alkanenen, isoalkanen, cyclics, 2-ethylhexanol, 2-butoxyethanol, fosforzuur, 2-ethylhexyl ester, benzeensolfonzuur, 4-C10-13-sec-alkylderivaten, 2-propaanamine verbindingen, O-PO copolymeer, ether met trimethylpropan, xyleen.
Oplosmiddelen / gas hydraat inhibitor:	methanol 2-butoxyethanol koolwaterstoffen, C10, aromatische verbindingen, naftaleen
Wax inhibitor	2-ethylhexanol, geëthoxyleerd oleic monoethanolamide, diethyleenglycol
Waterstofsulfidebinders	N-phenyl-diethanolamine, reactieproducten met formaldehyde, isopropanol, methanol, 2-butoxyethanol hexahydro-1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazine, 1,2-ethaandiol, [[(2-hydroxyethyl)imino] dimethyleen]bisfosfonzuur, natriumzout, methanol Alkyl cyclisch tertiair amine
Zuurstofbinders	Ammoniumbisulfiet kobalt dichloride kobalt (II) acetaat tetrahydraat
Schuimmiddelen	ethyleenglycol, lauramidopropyl betaine D-Glucopyranose, oligomerisch, decyl octyl glycosides 1,2-ethaandiol, (carboxymethyl)dimethyl-3-[(1-oxododecyl)amino] propylammoniumhydroxide, vetzuren, C18-onverzadigde, reactieproducten met acrylzuur en polyethyleenpolyaminen
Anti-aanslag vloeistoffen	[[[(fosfonomethyl)imino]bis [ethyleennitrolobis(methyleen)]] tetrakisfosfonzuur, ammoniumzout 1,2-ethaandiol, reactiemassa van [[(2-hydroxyethyl)imino]dimethyleen] bisfosfonzuur, natriumzout en 4- (fosfonomethyl)-2-hydroxy-2-oxo-1,4,2-oxazafosforinaan, natriumzout Phosphinocarboxylic acid
Neutraliseerders	Loog: natriumhydroxide, 1,2-ethaandiol Zuur: l-(+)melkzuur, 1,2-ethaandiol
Ontschuimer	Alifatische koolwaterstof, Poly(Dimethylsiloxane)

Gasdroging, hydraat inhibitor	1,2-ethaandiol
Smeerolie	Smeervet, Calciumfluoride, Talk, Titaandioxide, Cellulosepulp
Stankverrijver	Natrium Chloriet
Aardgasproductie hulpmiddel	Triethyleenglycol
Tandwielolie	
Hydraulische olie	
Stikstof	

Energy & Materials Transition

Princetonlaan 6
3584 CB Utrecht
www.tno.nl

TNO innovation
for life