

Diplomarbeit

# SIP-Messungen an Sandsteinen

Katrin Breede

2006



Technische Universität Clausthal  
Institut für Geophysik  
Arnold-Sommerfeld-Straße 1  
38678 Clausthal-Zellerfeld



## Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. A. Weller (Institut für Geophysik, Abteilung Petrophysik und Bohrlochgeophysik) für die Vergabe des Themas dieser Diplomarbeit bedanken und für die vielen Anregungen, die gute Betreuung und Begutachtung der Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. Dr. Blendinger (Institut für Geologie und Paläontologie, Abteilung Erdölgeologie) für die Übernahme des Koreferates.

Bei Herrn Dr. C.D. Sattler möchte ich mich ganz besonders für die langen Diskussionen und Gespräche bzgl. der Proben-Mineralogie und auch für die Erstellung der Dünnschliffaufnahmen bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. van Berk (Institut für Geologie und Paläontologie, Abteilung Hydrogeologie) für wertvolle Informationen zu den in den Proben ablaufenden chemischen Reaktionen und für die hilfreichen Anregungen.

Bei Herrn Dr. W. Debschütz (Institut für Geophysik, Abteilung Petrophysik und Bohrlochgeophysik) möchte ich mich für Diskussionen, Anregungen und die zusätzliche Betreuung bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Kai ter Smitten und Harald Weiß für die hilfreiche und oft recht kurzfristige Unterstützung in der Werkstatt bedanken.

Mein Dank gilt Herrn Dr. K.W. Strauß für die Einführung in die Dünnschliff-Mikroskopie.

Ferner möchte ich mich bei allen Kommilitonen und Mitarbeitern aus der Arbeitsgruppe Petrophysik und Bohrlochgeophysik für nützliche Tipps und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Für den Rückhalt und die freundliche Unterstützung bedanke ich mich ganz herzlich bei meiner Familie und meinen Freunden. Sie gaben mir auch in schwierigen Zeiten die Kraft die Arbeit und das Studium durchzustehen.



Hiermit versichere ich, die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Clausthal-Zellerfeld, den 17.11.2006



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Einführung . . . . .	3
2.2	Elektrische Parameter . . . . .	4
2.3	Messungen im Zeitbereich . . . . .	5
2.4	Messungen im Frequenzbereich . . . . .	6
2.5	Polarisationsursachen . . . . .	6
2.6	Modellvorstellungen . . . . .	13
2.7	Messapparatur und Messzellen . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Mineralogische Untersuchungen</b>	<b>15</b>
3.1	Dünnschliffmikroskopie . . . . .	15
3.1.1	Das Polarisationsmikroskop . . . . .	15
3.2	Rasterelektronenmikroskop . . . . .	17
3.2.1	Probennahme und -präparation . . . . .	17
3.2.2	Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops . . . . .	18
3.2.3	Energy-Dispersive X-Ray . . . . .	20
3.3	Probenauswahl . . . . .	21
3.4	Mineralogie der Proben . . . . .	21
3.4.1	Probe GR . . . . .	21
3.4.2	Probe Bu3 . . . . .	27
3.4.3	Probe Bu12 . . . . .	30
3.4.4	Probe Bk . . . . .	31
3.4.5	Probe BR5 . . . . .	33
3.4.6	Probe Bs4 . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Petrophysikalische Untersuchungen</b>	<b>37</b>
4.1	Porosität . . . . .	37
4.2	Porenradienverteilung . . . . .	40
4.2.1	Messprinzip . . . . .	40

4.2.2	Messung . . . . .	41
4.2.3	Ergebnisse . . . . .	43
4.3	Innere Oberfläche . . . . .	47
4.3.1	Messprinzip . . . . .	48
4.3.2	Probenvorbereitung und Messung . . . . .	48
4.3.3	Ergebnisse . . . . .	51
4.4	Permeabilität . . . . .	53
4.4.1	Messprinzip . . . . .	53
4.4.2	Messdurchführung . . . . .	58
4.4.3	Auswertung . . . . .	59
4.4.4	Ergebnisse . . . . .	60
<b>5</b>	<b>SIP-Messungen</b>	<b>65</b>
5.1	Probenvorbereitung und Messdurchführung . . . . .	65
5.2	Messergebnisse . . . . .	68
5.2.1	Probe GR . . . . .	69
5.2.2	Probe Bu3 . . . . .	78
5.2.3	Probe Bu12 . . . . .	82
5.2.4	Probe Bk . . . . .	85
5.2.5	Probe BR5 . . . . .	88
5.2.6	Probe Bs4 . . . . .	93
5.3	Vergleich der Proben . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Vergleich SIP - Petrophysik</b>	<b>101</b>
6.1	Gegenüberstellung: Formationsfaktor gegen Porosität . . . . .	101
6.2	Gegenüberstellung: $K * F$ gegen $S_{por}$ . . . . .	103
6.3	Gegenüberstellung: $\sigma''$ gegen $S_{por}$ . . . . .	104
6.4	Gegenüberstellung: $\sigma'_i$ und $\sigma''$ gegen $S_{por}$ . . . . .	105
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>111</b>
<b>A</b>	<b>Vergleich Clausthal - Birmingham</b>	<b>115</b>
<b>B</b>		<b>123</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Über die Anfänge der Induzierten Polarisation (IP) mit den ersten Messungen 1913 von Conrad Schlumberger berichten ALLAUD & MARTIN (1977). Seit Ende der Vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts wurde diese elektrische Methode für Wissenschaft und Erzexploration genutzt. Gemessen werden die komplexen elektrischen Eigenschaften der Gesteine in einem Frequenzbereich von einigen Millihertz bis einige Kilohertz.

Mit zahlreichen Forschungsprojekten arbeitet man daran, die Phänomene, die die Polarisierungseffekte verursachen, besser zu erklären und mit geeigneten Modellen zu beschreiben. Ein Zusammenhang der Polarisationsmechanismen mit der Lithologie der Probe und der chemischen Zusammensetzung des Porenfluids wurde unter anderem von VACQUIER ET AL. (1957) und MARSHALL & MADDEN (1959) festgestellt. So fanden VACQUIER ET AL. (1957) heraus, dass der Abklingvorgang nach Abschalten des elektrischen Stroms für kleinere Korngrößen länger dauert als für größere. Diese Erkenntnis wurde für die Permeabilitätsbestimmung aus IP-Messungen genutzt.

Auch zum Nachweis von tonhaltigen Bereichen (VINEGAR & WAXMAN (1984)) und anorganischen und organischen Kontaminanten wurde die Induzierte Polarisation genutzt ([Olhoeft 1985], [Vanhala et al. 1992] und [Börner et al. 1993]).

Abschätzungen von hydraulischen Parametern aus Messungen der spektralen induzierten Polarisation (SIP) wurden unter anderem von BÖRNER ET AL. (1996), SCOTT & BARKER (2003), BINLEY ET AL. (2005) und TONG ET AL. (2006) durchgeführt. PAPE ET AL. (1987) stellten eine Gleichung auf, die die Permeabilität mit dem Formationsfaktor und der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche in Verbindung bringt. Diese Gleichung verwendeten BÖRNER ET AL. (1996), um aus einer Gegenüberstellung des Produkts von Permeabilität und Formationsfaktor und der inneren Oberfläche bzw. den Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit eine Beziehung zwischen der hydraulischen Leitfähigkeit und diesen Größen aufzustellen.

Das Hauptziel dieser Arbeit besteht in der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den elektrischen Spektren und der chemischen Zusammensetzung des Porenfluids.

Die Motivation für die Aufgabenstellung geht auf ein Projekt zwischen der University of Birmingham und dem Institut für Geophysik der Technischen Universität Clausthal zurück. Im Rahmen des Projektes wurden SIP-Messungen an Sandsteinen durchgeführt. Die Messergebnisse zeigten, dass für die untersuchten Sandsteine sehr unterschiedliche Spektren zu verzeichnen sind. Eine Abhängigkeit der Spektren von der Leitfähigkeit des Porenfluids konnte aufgrund von Messungen mit zwei unterschiedlichen Sättigungsfluiden festgestellt werden. So wurden alle Proben sowohl mit Clausthaler Leitungswasser gesättigt, das nur eine elektrische Leitfähigkeit von ungefähr  $10 \text{ mS/m}$  besitzt, als auch mit einer synthetischen Lösung mit einer Leitfähigkeit von  $70 \text{ mS/m}$ . Für die beiden Porenfluide ergaben sich elektrische Spektren, die sich teils grundlegend voneinander unterschieden. Dabei beschränkten sich die Unterschiede nicht nur auf den spezifischen elektrischen Widerstand der Probe, sondern traten auch bei den Spektren der Phasenverschiebung auf. Ein einheitlicher Trend war anhand der durchgeführten Messungen nicht festzustellen. So traten bei einigen Proben sowohl für die Messungen mit dem Clausthaler Leitungswasser als auch für jene mit der synthetischen Lösung Phasenmaxima auf, allerdings unterschieden sich diese sowohl in ihrer Intensität als auch in der Frequenz. Bei mehreren Proben zeigten die Messungen mit dem Clausthaler Leitungswasser ein größeres Phasenmaximum als diejenigen mit der synthetischen Lösung. Eine Probe hingegen wies ein größeres Maximum bei den Messungen mit der leitfähigeren synthetischen Lösung auf.

Aufgrund dieser Feststellungen sollten im Rahmen dieser Arbeit systematische Untersuchungen an Sandsteinen durchgeführt werden, die die bestehenden Beziehungen zwischen den elektrischen Spektren und dem Chemismus des Porenfluids und der Probe in ihrer Gesamtheit auffinden sollten. Um eine möglichst breite Basis für die SIP-Messungen zu erhalten, wurden sechs teils aus Deutschland und teils aus Großbritannien stammende Sandsteine anhand der zuvor gemessenen elektrischen Spektren ausgewählt. Für die SIP-Messungen wurden vier verschiedene Salzlösungen in unterschiedlicher Konzentration verwendet: Natrium-, Kalzium-, Kalium- und Aluminiumchlorid-Lösungen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war ein Vergleich der aus den SIP-Messungen gewonnenen elektrischen Parameter mit petrophysikalischen Größen wie Porosität, Innere Oberfläche und Permeabilität.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Einführung

1913 entdeckte Conrad Schlumberger beim Durchführen von elektrischen Messungen das Phänomen, dass nach Abschalten des Stromes die Spannungsanzeige nicht sofort auf Null abfällt, sondern auf einen Restwert. Von diesem Restwert ist ein kontinuierlicher Abfall auf Null festzustellen, der allerdings Sekunden bis Stunden dauern kann. Bei Einschaltvorgängen zeigte sich der gleiche Trend, die gemessene Spannungsdifferenz erreichte ihren maximalen Wert nicht zur gleichen Zeit wie der Speisestrom. Ursache hierfür ist der Übergang von elektrolytischer zu metallischer Leitfähigkeit bzw. umgekehrt – Elektrodenpolarisation – oder die unterschiedlichen Beweglichkeiten von Anionen und Kationen in einem Gestein mit kleinen Poren (Membranpolarisation).

Seit Ende der 40er Jahre wurden IP-Messungen zum Auffinden von Erzkörpern im Untergrund genutzt, da Erze eine sehr starke Polarisation zeigen. Die Entwicklung ging dahingehend weiter, dass mit der Zeit auch sehr viel kleinere Polarisationseffekte gemessen werden konnten, die durch unterschiedliche Beweglichkeiten von Anionen und Kationen in Sedimentiten, Ionenaustauschreaktionen und „Clay-organic-reactions“ entstehen [Olhoeft 1985].

IP-Effekte haben laut SUMNER (1976) einen elektrochemischen Ursprung und werden entweder durch metallische Mineralkörner in einer Gesteinsmatrix mit geringer Leitfähigkeit verursacht, oder durch Unterschiede in der Ionenkonzentration im Porenraum oder an der Grenzschicht zwischen Matrix und Porenraum.

## 2.2 Elektrische Parameter

Elektrische Eigenschaften eines Mediums werden in der Regel durch frequenzabhängige komplexe Parameter charakterisiert. Die drei gebräuchlichsten sind:

- elektrische Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$ ,
- spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho(\omega)$  und
- Dielektrizitätszahl  $\varepsilon(\omega)$ .

Laut JONSCHER (1983) stehen diese Parameter in folgendem Zusammenhang:

$$\sigma(\omega) \equiv \frac{1}{\rho(\omega)} = i\omega\varepsilon(\omega), \quad (2.1)$$

mit  $i = \sqrt{-1}$  und der Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$ .

Als elektrische Spektroskopie ist die Messung eines dieser drei Parameter über einen weiten Frequenzbereich bekannt. Je nach Frequenzbereich wird unterschieden in elektromagnetische Verfahren (kHz- bis MHz-Bereich) und in Widerstands-Verfahren (mHz- bis kHz-Bereich).

Die sowohl Leitfähigkeits- als auch Polarisations-Effekte beinhaltende elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  kann als komplexe Größe geschrieben werden:

$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega). \quad (2.2)$$

Wie anhand der Gleichung zu erkennen ist, zeigt sowohl der Real- ( $\sigma'$ ), als auch der Imaginärteil ( $\sigma''$ ) eine Abhängigkeit von  $\omega$ . Der Realteil korreliert mit der ohmschen Leitfähigkeit, während der Imaginärteil Polarisations-Effekte aufzeigt.

Eine andere Darstellung in der Induzierten Polarisation sind die Amplitude

$$|\sigma(\omega)| = \sqrt{[\sigma'(\omega)]^2 + [\sigma''(\omega)]^2} \quad (2.3)$$

und der Phasenwinkel

$$\varphi(\omega) = \arctan\left(\frac{\sigma''(\omega)}{\sigma'(\omega)}\right). \quad (2.4)$$

Der Phasenwinkel entspricht der durch Polarisierung verursachten Phasenverschiebung zwischen eingespeistem Stromsignal und gemessenem Spannungssignal.

Bei höheren Frequenzen kann eine zusätzliche Phasenverschiebung durch elektromagnetische Kopplung entstehen. Aus diesem Grund sind alle Messergebnisse dieser Arbeit nur bis zu einer Frequenz von 100 Hz dargestellt.

## 2.3 Messungen im Zeitbereich

Voraussetzung für eine Messung der Induzierten Polarisation (IP) ist die kontinuierliche oder punktweise Aufnahme der Abklingkurve (decay-curve) [Schön 1983]. Die Primärspannung  $U_E$  ruft den Polarisierungseffekt hervor. Wird diese Spannung – die ein Gleichspannungspuls ist – abgeschaltet, stellt sich ein zeitlicher Verlauf der Polarisationsspannung  $U_{IP}(t)$  in Form einer Abklingkurve ein (Abb. 2.1).

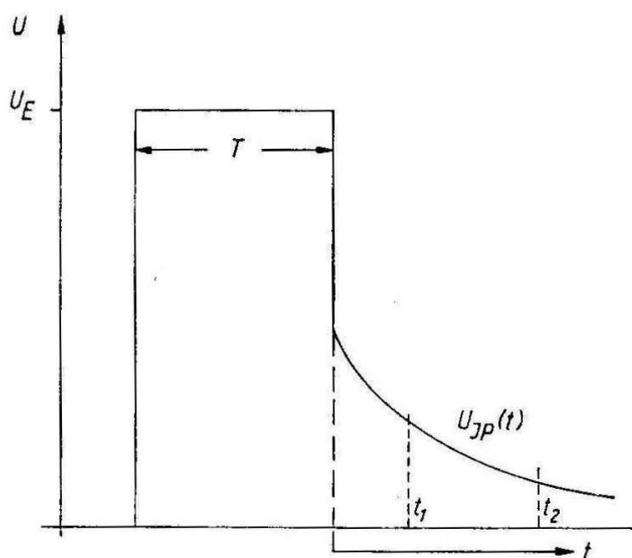


Abbildung 2.1:  
Schematische Darstellung  
der sich bei IP-Effekten  
ergebenden Abklingkurve  
aus [Schön 1983].

Da die Abklingkurve keine Funktion ist, die sich mit Hilfe einer einfachen mathematischen Beziehung darstellen lässt, werden zu ihrer Charakterisierung im Zeitbereich folgende Maßzahlen verwendet [Schön 1983]:

- Quotient aus der zu einer bestimmten Zeit  $t$  vorhandenen Polarisationsspannung und der Primärspannung:

$$P(t) = \frac{U_{IP}(t)}{U_E} \quad [mV/V] \text{ oder } [\%], \quad (2.5)$$

- Quotient aus dem Flächeninhalt unter der gesamten Abklingkurve und der Primärspannung (decay-time integral):

$$M_{t_0}^{t_\infty} = U_{E-1} \int_{t_0}^{t_\infty} U_{IP}(t) dt \quad [ms], \quad (2.6)$$

- Quotient aus dem Integral einer begrenzten Teilfläche unter der Abklingkurve und der Primärspannung („chargeability“):

$$M_{t_2}^{t_1} = U_{E-1} \int_{t_1}^{t_2} U_{IP}(t) dt \quad [ms]. \quad (2.7)$$

## 2.4 Messungen im Frequenzbereich

Sollen IP-Effekte im Frequenzbereich – in der Regel  $10^{-2}$  bis  $10^2$  Hz – untersucht werden, so ist eine Bestimmung des Gesteinswiderstands bei unterschiedlichen Frequenzen erforderlich. Messgröße ist dabei entweder der komplexe elektrische Widerstand oder dessen Realteil. Anhand der Messgrößen lassen sich – genauso wie bei den IP-Messungen im Zeitbereich – unterschiedliche Maßzahlen berechnen [Schön 1983]:

- Frequenz-Effekt (FE):

$$FE_{f_1}^{f_2} = \frac{\varrho_{s,f_1} - \varrho_{s,f_2}}{\varrho_{s,f_2}} = \frac{\varrho_{s,f_1}}{\varrho_{s,f_2}} - 1 \quad [-], \quad (2.8)$$

- Metall-Faktor (MF): Normierung des Frequenz-Effektes auf den scheinbaren spezifischen Widerstand  $\varrho_{s,f_2}$ :

$$MF_{f_2}^{f_1} = A \left( FE_{f_2}^{f_1} \right) \cdot \varrho_{s,f_2}^{-1} = A \cdot \frac{\varrho_{s,f_1} - \varrho_{s,f_2}}{\varrho_{s,f_1} \cdot \varrho_{s,f_2}} = A(\sigma_{s,f_2} - \sigma_{s,f_1}) \quad [1/\Omega m], \quad (2.9)$$

wobei  $\varrho_{s,f_{1,2}}$  der scheinbare spezifische Widerstand bei der Frequenz  $f_1$  bzw.  $f_2$  ist und der Faktor  $A$  meist mit  $2\pi \cdot 10^{-5}$  angesetzt wird.

Auch die durch Polarisierungseffekte verursachte Phasenverschiebung kann als Maßzahl Verwendung finden.

Da die IP-Messungen im Zeit- und Frequenzbereich die gleichen physikalischen Phänomene erfassen, ist theoretisch eine Übertragung – mittels FOURIER-Transformation – ineinander möglich.

## 2.5 Polarisationsursachen

Die bei IP-Messungen im niederfrequenten Bereich beobachtbaren Polarisations-Effekte haben verschiedene Ursachen. Die diesen Effekten zugrunde liegenden Phänomene können – im Gegensatz zu Polarisierungseffekten bei großen Frequenzen – nicht durch atomare oder molekulare Strukturen erklärt werden. Sie laufen viel mehr in einem makroskopischen Maßstab in Materialien ab, die aus Mineralkörnern und einem Elektrolyten aufgebaut sind.

Wichtige zur Induzierten Polarisation beitragende Phänomene sind Elektroden-Reaktionen zwischen metallischen Mineralkörnern in Gesteinen (Erzen) und Elektrolyten und Unterschiede in der Ionenbeweglichkeit in feinkörnigen Gesteinen.

## Elektrodenpolarisation

Ursache für die Polarisierungseffekte bei Erzen ist laut KELLER & FRISCHKNECHT (1966) ein beim Übergang von elektrolytischer zu metallischer Leitung auftretender chemischer Prozess. Als Elektrolyt dient das im Gestein in Poren, Klüften, Mikroklüften und -rissen vorkommende Wasser, während die metallische Leitung über Sulfide und Oxide (z.B. Pyrit, Magnetit, Ilmenit) abläuft. Sofern die metallischen Mineralkörner im Inneren des Gesteins eher verteilt und nicht als kontinuierliches Filament auftreten, muss der Stromfluss teils durch den Elektrolyten und teils durch die metallischen Körner stattfinden. Beim Aneinandergrenzen von elektronisch und elektrolytisch leitenden Bereichen in einem Gestein wird die Ladung durch elektrochemische Reaktionen (Oxidation, Reduktion) weitergegeben (Abb. 2.2).

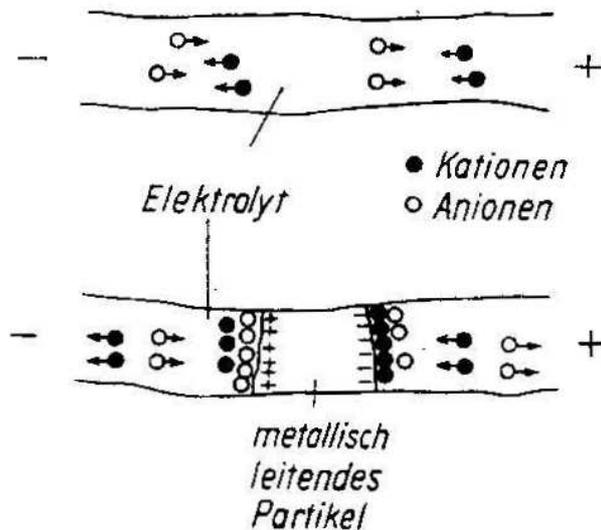


Abbildung 2.2:  
Schematische Darstellung der Elektrodenpolarisation als Ursache der Induzierten Polarisation aus [Schön 1983]: Modellvorstellung der im Porenkanal ablaufenden elektrochemischen Reaktionen.

Die wichtigsten bei der Elektrodenpolarisation beteiligten Größen sind laut SCHÖN (1983):

- elektrochemische Eigenschaften von Elektrolyt und elektronisch leitenden Partikeln,
- Volumenanteil und Korngröße der Partikel,
- Struktur, Porosität und Klüftigkeit der Gesteine,
- Wassergehalt bzw. Sättigungsgrad und
- Stromdichte.

## Membranpolarisation

Eine weitere Ursache der Induzierten Polarisation ist die Membranpolarisation, der im Rahmen dieser Arbeit – als Hauptursache – die größte Bedeutung zukommt.

Diese Art der Polarisation tritt hauptsächlich bei tonhaltigen porösen Gesteinen auf und beruht auf unterschiedlicher – aus der negativen Oberflächenladung der Tonminerale hervorgehende – Ionen-Beweglichkeit. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes resultieren diese verschiedenen Beweglichkeiten der An- und Kationen im Porenelektrolyten in einer – von der Polarität abhängigen – Ladungsverschiebung [Schön 1983].

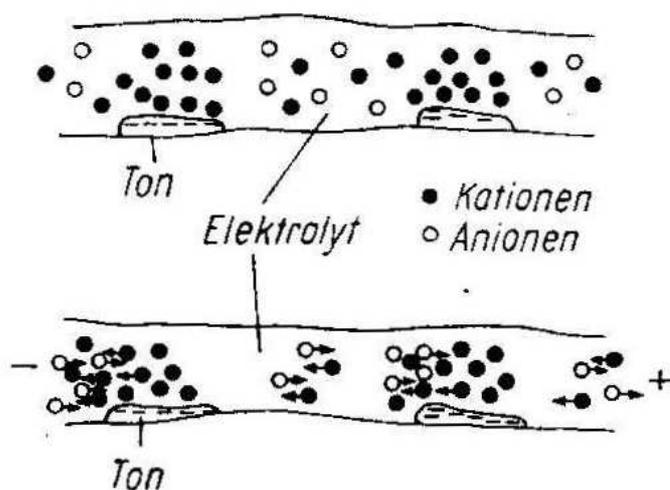


Abbildung 2.3:

Modellvorstellung der Membranpolarisation als Ursache der Induzierten Polarisation aus [Schön 1983].

Oben: ohne elektrisches Feld.  
Unten: Mit dazugeschaltetem elektrischen Feld.

Abb. 2.3 zeigt die Modellvorstellung der Membranpolarisation. Die negative Oberflächenladung der Tonminerale führt zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht EDL (electrical double layer). Die Größenordnung der Doppelschicht liegt zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$  cm im Bereich enger Poren. Die durch Auftreten von Tonmineralen verursachte unterschiedliche Ionen-Beweglichkeit führt dazu, dass Kationen den Porenkanal gut passieren können, während Anionen blockiert werden. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes werden von der Polarität abhängige Ladungsanhäufungen und -verschiebungen erzeugt. Wird das elektrische Feld wieder abgeschaltet, bildet sich ein Abklingvorgang aus. Damit die durch Membranpolarisation hervorgerufenen Polarisationseffekte mit IP-Messungen aufgenommen werden können, muss ein Wechsel von membranaktiven und -inaktiven Bereichen in den Porenkanälen vorhanden sein. Membranaktiv sind solche Porenbereiche, die frei von Tonmineralen sind oder deren Porendurchmesser die Doppelschichtdicke weit übersteigt. Maximale IP-Effekte durch Membranpolarisation konnten bei Tongehalten von 3...8% nachgewiesen werden. Der optimale Tongehalt hängt jedoch von der Tonart ab. So ist er bei Montmorilloniten deutlich kleiner als bei Illiten und Kaoliniten (Abb. 2.4). Laut SCHÖN (1983) nimmt die Wirksamkeit der Membranpolarisation mit zunehmender Porenwassermineralisation ab.

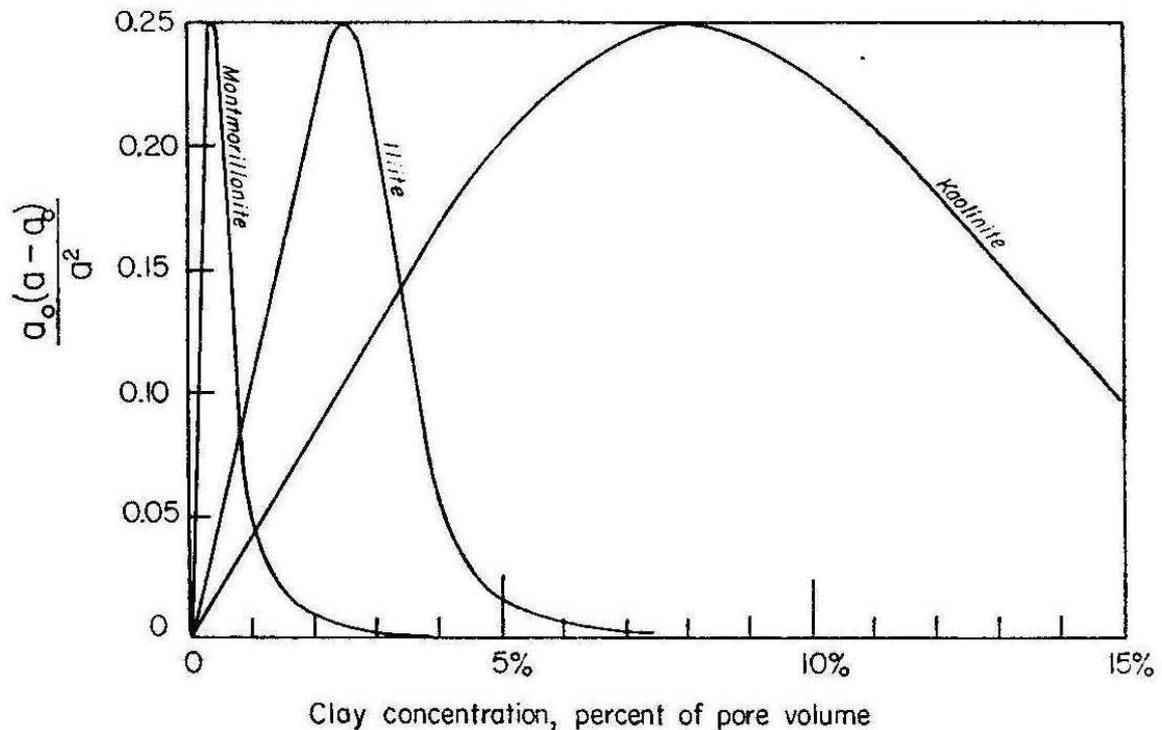


Abbildung 2.4: "Anion trap number"  $a_0(a-a_0)/a^2$  als Funktion des Tongehalts verschiedener Tonmineralarten für einen Porenelektrolyten mit einer Salzkonzentration von 100 ppm aus [Keller & Frischknecht 1966]. Der Faktor  $a_0(a-a_0)/a^2$  ist proportional zur Polarisations- und gibt das Verhältnis der Anzahl der durch Tonminerale geformten Potenzialbarrieren zu der Anzahl der freien Anionen an, die sich an diesen Barrieren ansammeln können.

**Die elektrochemische Doppelschicht** Die elektrochemische Doppelschicht bildet sich bei Kontakt eines Elektrolyten mit einer festen Gesteinsmatrix. Nach HAMANN & VIELSTICH (1985) können aus einer Kationenaustauschermembran Kationen in die Lösung wandern, so dass die fest gebundenen Anionen-Gruppen zurückbleiben. Auch aus mineralischen Stoffen können Ionen spezifisch in Lösung gehen. Hauptursache für die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht in Gesteinen ist allerdings die spezifische Adsorption von Ionen. Wie Abb. 2.5 a zeigt, befindet sich die Überschussladung in Form einer Schicht adsorbierter Ionen auf der Festkörperoberfläche, an die sich Kationen ansammeln.

Bei Vorhandensein von „pore-lining“ Tonmineralen, Eisenoxiden oder -hydroxiden ist sowohl die Innere Oberfläche als auch die Oberflächenladung größer.

Die EDL besteht aus der festen Stern-Schicht und der diffusen Gouy-Chapman Schicht (Abb. 2.5 a). In der Stern-Schicht sind die Ionen verhältnismäßig immobil und werden durch elektrostatische Kräfte an der Festgesteins-Matrix gehalten. Begrenzt wird diese Schicht von der sogenannten äußeren Helmholtz-Fläche OH. Aufgrund von Wärmebewegung, die die starre Struktur der ionalen Überschussladungen aufzulösen trachtet, geht die Stern-Schicht in eine diffuse Schicht, der Gouy-Chapman Schicht, über. Diese Schicht reicht bis in die Porenlösung hinein und die ionale Raumladung verringert sich mit zunehmenden Abstand von der Grenzschicht Festgesteins-Matrix/Porenlösung. Als Scherfläche S ist die sich am nächsten an der Festgesteinsoberfläche befindende Fläche bekannt, an der Fluidbewegung stattfinden kann. Das zugehörige Potenzial ist auch als Zeta-Potenzial  $\zeta$  bekannt. Das Potenzial an der festen Gesteins-Matrix  $\psi_0$ , nimmt in der Stern-Schicht bis zu dem Potenzial  $\psi_d$  an der äußeren Helmholtz-Fläche linear ab, anschließend erfolgt eine exponentielle Abnahme bis in das Porenfluid hinein. Der Abstand, über dem das Potenzial der diffusen Schicht auf  $\psi_d/e$  absinkt wird Debye-Länge  $\kappa^{-1}$  genannt und beschreibt die Ausdehnung der diffusen Schicht. Diese Ausdehnung kann je nach Ionenkonzentration variieren. So kann sie in verdünnten elektrolytischen Lösungen mehrere 10 nm betragen, während sie mit zunehmender Ionenkonzentration abnimmt. Bei hinreichend hohen Ionenstärken kann daher die gesamte EDL als starr angesehen werden.

An der EDL laufen verschiedene komplizierte Effekte, Oberflächen-Effekte genannt, ab. Sie werden von vielen Faktoren, wie innere Oberfläche, mikroskopische und makroskopische Oberflächengeometrien und Charakteristika der EDL, beeinflusst. Die in der Doppelschicht vorkommenden Ionen sind weniger mobil als jene im Porenfluid, wodurch es zur Polarisation kommen kann.

Nach KELLER & FRISCHKNECHT (1966) gibt es einen weiteren Mechanismus, der zu einer Geschwindigkeits-Variation führt, ohne dass sich die Mobilität der Ionen ändert. Dieser Mechanismus tritt in Gesteinen auf, in deren Poren feste elektrische Ladungen verteilt sind. Das ist genau dann der Fall, wenn an den Porenoberflächen Überzüge aus Mineralen mit Kationenaustauschvermögen auftreten. Eine Ionisierung solcher Minerale geht damit einher, dass austauschbare Ionen in Lösung gehen. Anschließend bleiben Mineralpartikel – in der Regel Tonminerale – zurück, die eine starke negative Ladung aufweisen und dadurch den freien Ionenfluss durch die Pore blockieren. Das elektrische Feld einer solchen festen Ladung addiert sich zum normalen Potenzialgradienten und verursacht einen Stromfluss. Dies führt dazu, dass es Bereiche mit ungewöhnlich kleinem Gradienten auf der einen Seite des Tonminerals gibt und solche mit großem Gradienten auf der anderen. Je größer der Potenzialgradient ist, desto stärker ist der Stromfluss.

Die Polarisierbarkeit ist weder zum Tongehalt noch zum Kationenaustauschvermögen proportional. So weisen tonreiche Gesteine wie Tonstein eine geringere Polarisierbarkeit als tonführende Sandsteine auf. Grund hierfür ist, dass in einem Gestein mit hohem Tongehalt

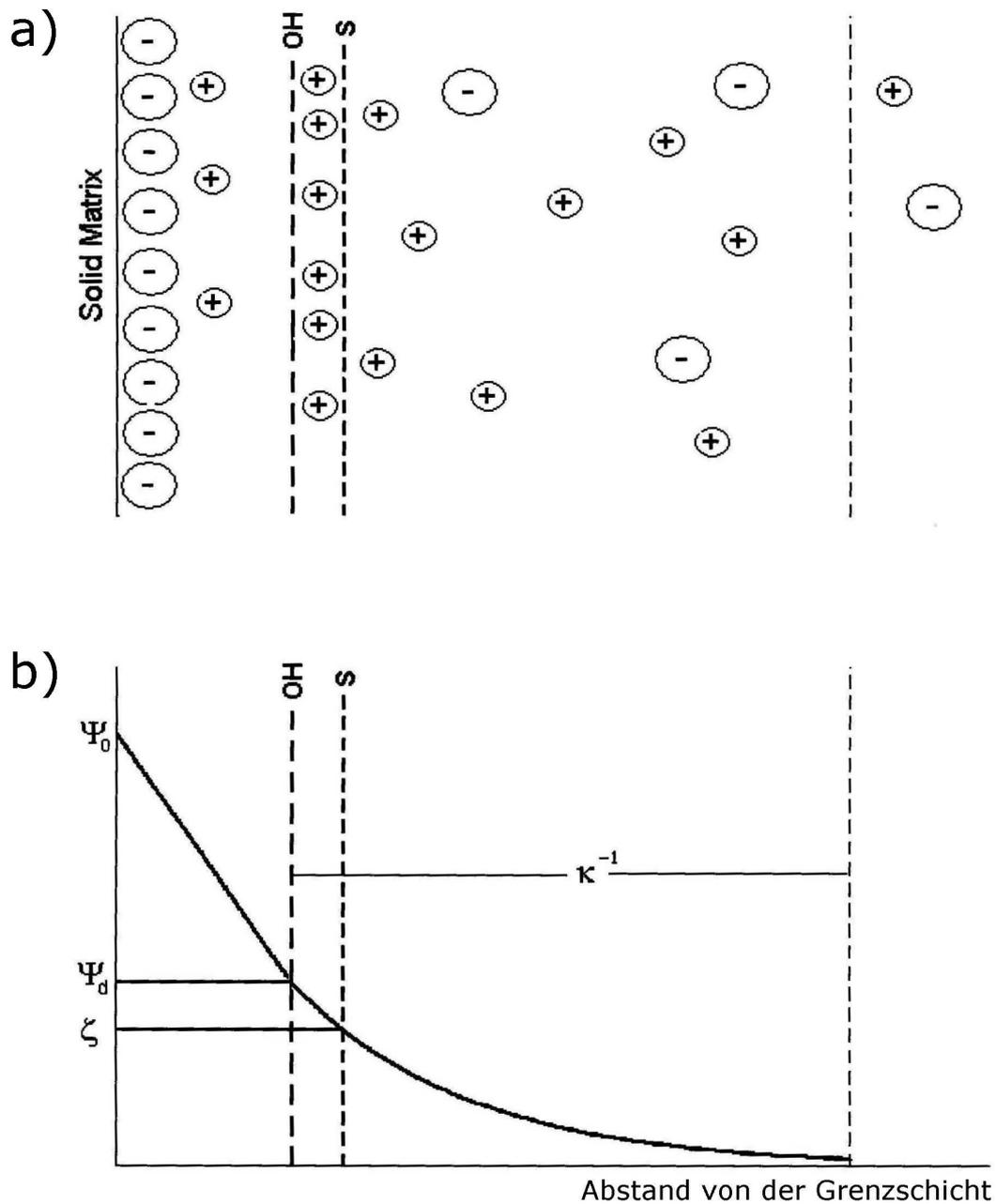


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Elektrochemischen Doppelschicht (EDL) und der zugehörigen Potenzialverteilung aus [Scott 2003].

a): Aufbau der EDL: OH ist die äußere Helmholtz-Fläche und S die Scher-Fläche.

b): Potenzial der EDL.  $\kappa^{-1}$  = Debye-Länge;  $\psi_0$  = Potenzial an der Kornoberfläche;  $\psi_d$  = Potenzial an der äußeren Helmholtz-Fläche und  $\zeta$  = Zeta-Potenzial = Potenzial an der Scherfläche.

fast alle negativen Ladungen in Austauschpositionen fixiert sind und folglich fast keine Anionen in der Lösung vorkommen. Aufgrund der Abwesenheit von Anionen im Elektrolyten, können sich auch nur geringe Ladungen an den Potenzialbarrieren im Gestein ansammeln.

### Polarisation durch Konstriktivität der Porenräume

Auch in tonfreien porösen Gesteinen können Polarisierungseffekte auftreten. Ursache hierfür ist die Konstriktivität der Porenkanäle (Abb. 2.6). Da tonfreie Gesteine meist eine negative Oberflächenladung besitzen, werden Kationen adsorbiert und es bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. Je nach Porenquerschnitt ist diese Doppelschicht bezüglich der Ionen-Beweglichkeit unterschiedlich wirksam. Große Wirksamkeit zeigt sich bei engem Porenquerschnitt – aktive Zone – und geringe bei weitem Querschnitt (passive Zone). Bei Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es aufgrund der unterschiedlichen Ionen-Beweglichkeiten in den aktiven Zonen zu einer Veränderung der Anionen- und Kationenkonzentration und damit zur Polarisierung.

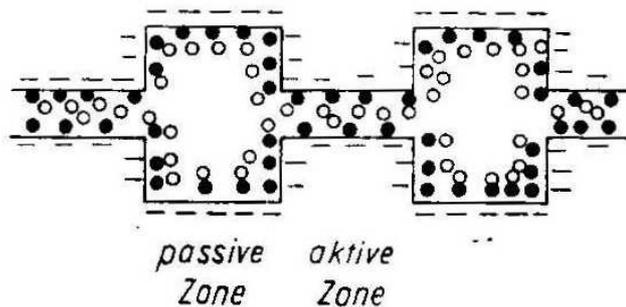


Abbildung 2.6:  
Polarisation aufgrund der Konstriktivität der Poren in einem permeablen, tonfreien Gestein aus [Schön 1983].

In den meisten porösen Gesteinen treten sowohl Tonminerale, als auch Porenkanäle wechselnden Durchmessers auf. Folglich kommt nicht nur die Membranpolarisation, die auf Vorhandensein von Tonmineralen beruht als Ursache in Betracht, sondern auch diejenige, die auf die Poren-Konstriktivität zurückzuführen ist.

## 2.6 Modellvorstellungen

Zur Beschreibung gemessener IP-Effekte werden verschiedene Modellvorstellungen und elektrotechnische Schaltkreise genutzt.

Da die während des Stromflusses in Gesteinen ablaufenden physikalischen und elektrochemischen Prozesse sehr komplex und teilweise noch nicht richtig verstanden sind werden elektrotechnische Schaltkreise genutzt, die die Relaxationseigenschaften der gemessenen IP-Spektren gut wiedergeben können. Die wichtigste Gruppe von Ersatzschaltkreisen bildet die Cole-Cole Familie. Mit Hilfe solcher Ersatzschaltbilder ist eine Parametrisierung relativ einfach möglich. Eine Übersicht über die in den letzten Jahren entwickelten Modelle liefert [Kretzschmar 2001].

## 2.7 Messapparatur und Messzellen

Für die SIP-Messungen wurde die SIP-Fuchs Apparatur von Radic-Research genutzt (Abb. 2.7). Diese besteht aus einem Messrechner, der mit Hilfe des Messprogramms die Messung steuert und die gewonnen Daten abspeichert, einer Base Unit und zwei Remote-Units. Die Base-Unit dient der Steuerung des Versuchsablaufs, während die Remote-Units den Strom bzw. die Spannung messen. Weitere Informationen zur Messapparatur sind in RADIC (2000) nachzulesen.

Die verwendete Messzelle besteht aus zwei Wassertanks und einem dazwischen eingespannten Probenhalter (Abb. 2.8).

Aus den zu messenden Sandsteinen wurden Kerne mit einem Durchmesser von ungefähr 20 mm und einer Länge von 35 bis 40 mm gebohrt. Über die Probe wird ein Gummischlauch gezogen, der mit einer Schlauchklemme befestigt wird. Dies soll verhindern, dass die Lösung an der Probe vorbeifließen kann. Der Gummischlauch bedeckt dabei die Gesteinsprobe nicht vollständig, so dass an beiden Seiten ein Stück der Probe übersteht. Die überstehenden Seiten werden jeweils in einen Kunststoffadapter gesteckt, in dem sich ein Platin-Drahring befindet. Über den vorhandenen Abgriff werden die Ringelektroden mit der Potenzial-Unit verbunden. Die Probe wird mit den beiden Kunststoffadaptern zusammen zwischen die beiden Wassertanks eingespannt.



Abbildung 2.7: Verwendete Messapparatur „SIP-Fuchs“ von Radic-Research zur Messung der Spektralen induzierten Polarisation. Der abgebildete Klima-Schrank sorgt während der Messung für eine konstante Temperatur von 20 °C und stellt zusätzlich einen Faraday-Käfig dar.



Abbildung 2.8: Verwendete Festgesteins-Messzelle für die SIP-Messungen.

# Kapitel 3

## Mineralogische Untersuchungen

Die Mineralogie der Proben wurde mit zwei verschiedenen Verfahren bestimmt:

1. Dünnschliffmikroskopie und
2. Rasterelektronenmikroskopie.

### 3.1 Dünnschliffmikroskopie

Da ein überwiegender Teil der Minerale in kristallinen Untersuchungsobjekten in dünnen Schichten durchsichtig ist, bietet sich zur mineralogischen Charakterisierung von Gesteinsproben die Dünnschliffmikroskopie an.

Bei einem Dünnschliff handelt es sich um eine Gesteinsscheibe mit einer Dicke von 20 bis maximal  $30\ \mu\text{m}$ . Der grundsätzliche Aufbau besteht aus einem Objektträger, der dünn geschliffenen Gesteinsscheibe, die zwischen zwei Kittschichten eingebettet ist, und einem Deckglas.

#### 3.1.1 Das Polarisationsmikroskop

Die hergestellten Dünnschliffe wurden mit Hilfe eines Polarisationsmikroskops untersucht. Das Mikroskop besteht aus den beiden Linsensystemen Objektiv und Okular (Abb. 3.1). Das Objektiv – eine bikonvexe Linse – bildet das Untersuchungsobjekt als vergrößertes und reelles umgekehrtes Bild ab, das vom Okular – einer Lupe – noch einmal vergrößert wird. Damit das erzeugte Bild entspannt betrachtet werden kann, wird das reelle Zwischenbild in die Brennebene des Okulars gelegt.

Namensgebend für das Mikroskop ist der Polarisator bzw. Primärfilter, der sich unterhalb des Objektisches befindet und das Licht polarisiert, d.h. nur das Licht durchlässt, das in derselben Schwingungsebene schwingt. Ein zweiter zuschaltbarer Filter, der Sekundärfilter bzw. Analysator, befindet sich oberhalb des Objektisches und ist gegenüber dem Primärfilter um  $90^\circ$  gedreht (Abb. 3.1 rechts).

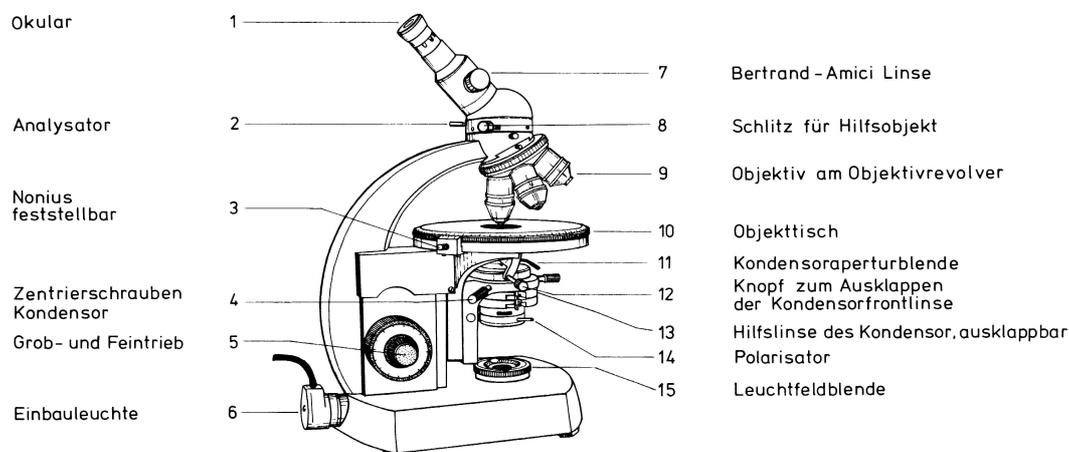


Abbildung 3.1: Polarisationsmikroskop: Schematischer Aufbau des Polarisationsmikroskops, Standard RP-Zeiss aus [Müller & Raith 1976].

Bleibt der Analysator ausgeklappt, werden die Minerale der Gesteinsprobe bei linear polarisiertem Licht mit ihrer Eigenfarbe sichtbar. Schiebt man dagegen den Analysator in den Strahlengang, arbeitet man mit „gekreuzten Polarisatoren“, wodurch bei doppelbrechenden bzw. optisch anisotropen Mineralen die Schwingungsebene des Lichts gedreht wird und es zu Interferenzen mit charakteristischen Farben der verschiedenen Minerale kommt.

Das Polarisationsmikroskop unterscheidet sich in seinem Aufbau von biologisch-medizinischen Geräten durch zusätzliche – zur Untersuchung kristalliner Substanzen notwendige – Einrichtungen:

- hochwertige spannungsfreie Optik,
- ein- und ausschaltbare sowie drehbare Polarisatoren,
- Objekt-Drehtisch mit Gradeinteilung, Rastung und Arretierung,
- Hilfseinrichtungen für polarisationsoptische Durch- und Aufsichtuntersuchungen und
- Anschlussmöglichkeiten von speziellen Zusatzeinrichtungen.

## 3.2 Rasterelektronenmikroskop

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) eignet sich besonders für die Untersuchung von rauen Oberflächen und bietet eine 20- bis 100.000fache Vergrößerung des Objekts. Die Vorteile dieses Mikroskops liegen in der großen Tiefenschärfe, die es ermöglicht auch Objekte gut abzubilden, welche für normale Mikroskope zu klein und zu rau sind und/oder auch zu klein und zu zerbrechlich für die Dünnschliffherstellung sind. Bei porösen Gesteinen bieten sich raue oder gebrochene Oberflächen für die Betrachtung im REM an [Tucker 1990].

### 3.2.1 Probennahme und -präparation

Bei Probennahme mittels Bohrgerät ist darauf zu achten, dass das Kaliber nicht zu klein sein sollte, sofern Wachstumsvorgänge von Kristallen im Porenraum betrachtet werden sollen [Tucker 1990]. Des Weiteren können die Gefügestrukturen der Porenräume durch Flüssigkeitsdrücke und Gerätevibration beeinflusst werden. Für weitere Laboruntersuchungen ist es hilfreich, wenn so viel wie möglich über die Probe und die Bedingungen, unter denen die Probennahme erfolgte, bekannt ist. Durch Versiegelung der Proben sind auch anspruchsvolle Untersuchungsmethoden durchführbar, da auf diese Weise die Originalgefüge am besten erhalten werden können.

Bei lufttrockenen Bohrkernen ist davon auszugehen, dass filigrane Strukturen, wie z.B. Illit, schon beeinträchtigt wurden [Tucker 1990]. Um eine Kontamination durch das Bohrfeld zu vermeiden, sollte die Probe, unabhängig vom Zustand des Bohrkerns, möglichst nah am Zentrum genommen werden.

Laut WELTON (1984) liegt die optimale Größe für die Probe zwischen 5 und 10 mm. Die herausgebrochene Probe wird mit Epoxid oder Silpaste an einem Probenhalter befestigt und über Nacht in einem Niedrig-Temperatur-Ofen getrocknet. Anschließend wird die Probe mit einem leitfähigen Metall – im Rahmen dieser Arbeit mit Gold – beschichtet. Diese Beschichtung ist nötig, um die durch den Beschuss mit den Elektronen induzierte elektrische Ladung auf der Probenoberfläche ableiten zu können. Auf diese Weise kann ein klares Bild von einem nicht-leitenden Material, wie z.B. ein Gestein, erzielt werden. Wie dick die aufzubringende Goldschicht gewählt wird, hängt von der Aufgabenstellung und der Art der Probe ab. So erfordern poröse Proben, bei denen die Körner kaum im Kontakt zueinander stehen, längere Beschichtungszeiten, damit Aufladungseffekte für alle Arbeitsspannungsbereiche eliminiert werden können. Verschiedene Beschichtungsdicken weisen auch verschiedene Vor- und Nachteile auf:

- Goldbeschichtung mit einer Dicke von 100 Å oder mehr: Jegliche Ladungseffekte werden durch die dickere Goldschicht eliminiert, wodurch eine gute Auflösung der Abbildungen erzielt werden kann. Von Nachteil ist, dass bei Anwendung energiedisperser Analysen hohe, die Peaks anderer Elemente überlagernde bzw. die Peakhöhen von Elementen wie Na, K und Mg reduzierende Goldpeaks entstehen können.

Aufgrund dieser Nachteile eignet sich diese große Schichtdicke nur für Untersuchungen, bei denen keine Elementanalyse durchgeführt werden soll (s.a. Kapitel 3.2.3).

- Goldbeschichtung mit einer Dicke von 25 Å oder mehr: Bei der kleineren Dicke der Goldbeschichtung ist von Vorteil, dass die Goldpeaks bei der EDRAS-Analyse der Röntgenstrahlung nur sehr klein oder ganz abwesend sind. Hierdurch können auch Elemente wie Schwefel erfasst werden, was bei einer dickeren Goldbeschichtung nicht möglich ist. Auch die Absorptionseffekte gegenüber anderen Elementen sind zu vernachlässigen. Nachteilig ist, dass es aufgrund der dünnen Goldbeschichtung vor allem bei starken Vergrößerungen zu Aufladungseffekten kommen kann.

### 3.2.2 Funktionsweise des Rasterelektronenmikroskops

Das Rasterelektronenmikroskop besteht aus zwei Einheiten, der elektronisch-optischen Säule und einer, in Abb. 3.2 zusammen mit der EDX-Einheit (Energy-Dispersive X-Ray) dargestellten, elektronischen Konsole.

Vor der Messung wird die Probe in die sich in der elektronisch-optischen Säule befindenden Probenkammer gesetzt und bis zu einem hohen Vakuum evakuiert. Das REM-Bild wird mit einem intern generierten Elektronenstrahl erzeugt. Durch Erhitzung eines Haarnadelglühdrahts aus Wolfram (Glühkathode) werden die den Elektronenstrahl erzeugenden Elektronen emittiert.

Wie Abb. 3.2 zeigt, tritt der Elektronenstrom – wie in TUCKER (1996) und WELTON (1984) beschrieben – aus der Elektronenkanone aus und wird beim Durchqueren einer Anode, an die eine Spannung angelegt wird, beschleunigt. Der Strahl setzt seinen Weg durch zwei oder mehr elektromagnetische Linsen fort, so dass er entmagnetisiert und fokussiert wird und so einen fein-fokussierten Strahl ergibt. Der resultierende Strahl besitzt in der Regel eine Dicke von  $1 \cdot 10^{-8}$  m. Durch zusätzliche Komponenten im REM-Aufbau können die Form des Elektronenstrahls kontrolliert und Linsendefekte wie Aberration minimiert werden.

Vor dem Passieren der letzten elektromagnetischen Linse wird der Elektronenstrahl von einem die Probenoberfläche abtastenden Scannerraster abgelenkt. Durch eine Synchronschaltung des Scannerrasters mit der Kathodenstrahlröhre des Beobachterschirms kann sich hier ein Bild von der gescannten Probenoberfläche aufbauen. Die Art der Reflektivität an der Probenoberfläche bestimmt den Bildkontrast. Das Live-Bild wird auf einem Fernschirmschirm wiedergegeben und kann als Digitalbild abgespeichert sowie mit entsprechender Software weiterverarbeitet werden.

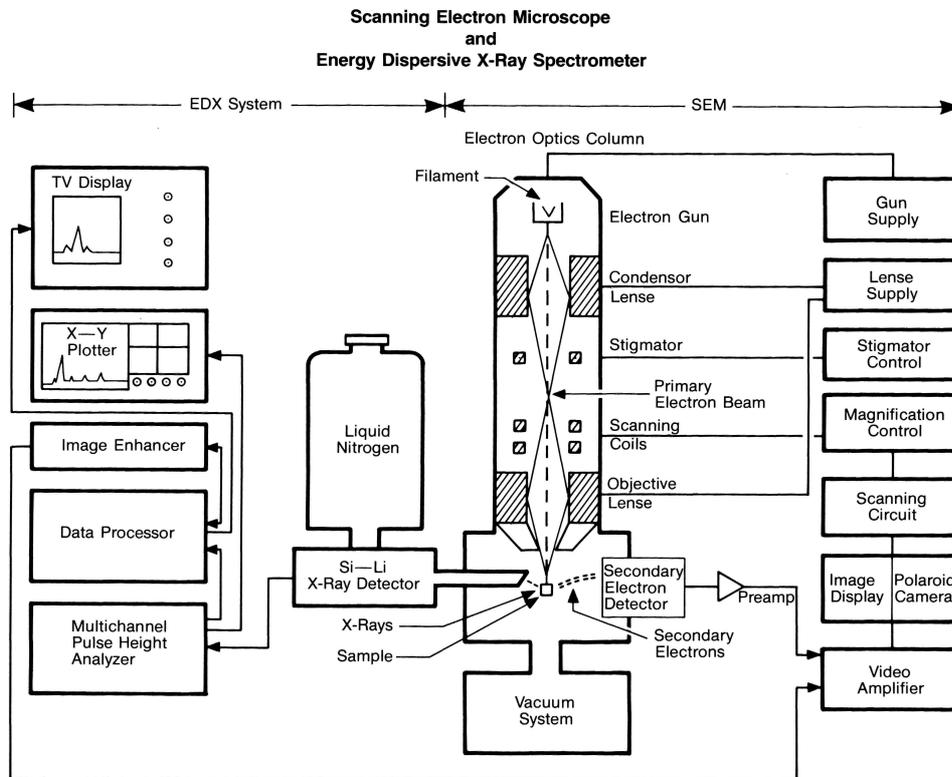


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des REM/EDX-Systems aus [Welton 1984]. Das System besteht aus einer EDX- und einer REM-Einheit (hier SEM). Das EDX-System wird für Elementanalysen genutzt, während die REM-Einheit zur Vergrößerung und Erzeugung des eigentlichen Probenbildes verwendet wird.

Der resultierende Elektronenstrahl trifft auf die Probenoberfläche, wo durch Interaktion verschiedene Formen von Strahlung erzeugt werden:

- Sekundärelektronen,
- charakteristische Röntgenstrahlung,
- Auger-Elektronen,
- Rückstreuelektronen und
- Bremsstrahlung.

In der geologischen Analyse werden hauptsächlich die Sekundärelektronen für die raster-elektronenmikroskopische Gefügeaufnahme genutzt und charakteristische Röntgenstrahlung für das EDX-Spektrum. Die dreidimensionale REM-Gefügeaufnahme wird dadurch

geformt, dass aus der Probe freigesetzte Sekundärelektronen durch einen Detektor gesammelt und durch die elektronische Konsole bearbeitet werden. Aufgrund ihrer niedrigen Energie, sind nur nahe der Oberfläche geformte Elektronen fähig emittiert zu werden und zum REM-Bild beizutragen.

### 3.2.3 Energy-Dispersive X-Ray

Um eine schnelle Überprüfung der Kornzusammensetzung durchführen zu können, wird für sedimentologische Arbeiten im Allgemeinen ein sogenanntes energiedisperses Röntgenstrahlenanalyzesystem (EDRAS) verwendet. Dieses System ermöglicht es unter anderem, eine Analyse von einem bestimmten Probepunkt mit einem Durchmesser von nur  $1\ \mu\text{m}$  zu machen. Wie schon zuvor erwähnt, entsteht charakteristische Röntgenstrahlung, wenn die Probenoberfläche mit dem Elektronenstrahl bestrahlt wird. Diese Röntgenstrahlen besitzen charakteristische elementspezifische Energien und Wellenlängen und werden mit Hilfe eines Röntgendetektors gesammelt. Bei den meisten sedimentologischen Arbeiten werden raue Oberflächen untersucht. Die Oberflächentopografie wird durch die Intensität und Höhe der Röntgenstrahlenproduktion oder auch durch den Absorptionseffekt beeinflusst. Die raue Oberfläche kann aber auch Nachteile mit sich bringen. So kann sie beispielsweise den Röntgenstrahlen auf dem Weg zum Detektor im Weg stehen. Des Weiteren können Rückstreuelektronen und Röntgenstrahlen auch außerhalb der Probe befindliche Ziele treffen und dort Strahlung erzeugen.

Die Analyse der Röntgenstrahlen erfolgt bei der für diese Arbeit genutzten Apparatur mit Hilfe von energiesensitiven Detektoren im energiedispersen System (EDX). Auch bei der EDX-Interpretation können Probleme auftreten und zwar aufgrund geringer Auflösung oder wenn der Elektronenstrahl sehr dünne Materialien, wie z.B. Tone durchdringt:

- Wenn die Röntgenstrahlenenergien von zwei Elementen eines Minerals zu nah beieinander liegen, können sie nicht mehr als zwei diskrete Peaks aufgezeichnet werden, sondern erscheinen im EDX-Spektrum als ein einziger unsymmetrischer Peak.
- Ein weiteres potenzielles Problem besteht, wenn dünne Minerale, wie z.B. authigener Illit, identifiziert werden sollen. Aufgrund seiner großen Stärke kann der Elektronenstrahl das dünne Mineral durchdringen und in das darunterliegende Korn eindringen. Auf diese Weise werden nicht nur Elemente der dünnen Schicht sondern auch des Korns aufgenommen, so dass das EDX-Spektrum die Zusammensetzung beider Minerale widerspiegelt.

## 3.3 Probenauswahl

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Abhängigkeit der elektrischen Spektren von Sandsteinproben von der Leitfähigkeit und der chemischen Zusammensetzung des Porenfluids untersucht werden. Hierfür wurde Wert auf eine möglichst breite Basis unterschiedlicher Proben gelegt. Die Auswahl der Sandsteine erfolgte anhand der zuvor gemessenen elektrischen Spektren mit zwei verschiedenen Sättigungsfluiden: Clausthaler Leitungswasser und „Birminghamer Grundwasser“. Die Ergebnisse aus diesen Vergleichsmessungen sind in Kapitel 5 dargestellt.

Bei den Proben handelt es sich um:

- GR
- Bu3
- Bu12
- Bk
- BR5
- Bs4

Die erste Hälfte der ausgewählten Proben kommt aus Deutschland, die zweite aus Großbritannien.

## 3.4 Mineralogie der Proben

### 3.4.1 Probe GR

Bei der Sandsteinprobe GR handelt es sich um einen glaukonitführenden Grünsandstein aus der Oberkreide. Herkunftsort ist ein Steinbruch in der Münsteraner Bucht in Deutschland.

Bei Glaukonitkörnern handelt es sich laut FÜCHTBAUER (1988) um ellipsoidische, sandkorngroße Partikel von grünem Farbton (Abb. 3.3 rechts und Abb. 3.4 links). Aufgrund der Morphologie mancher Glaukonitkörner ist in der Vergangenheit die Vermutung aufgekommen, dass es sich um Kotpillen handelt, weshalb sie im Allgemeinen auch als Bestandteile mariner Sedimente angesehen werden. Glaukonitkörner bilden sich überwiegend im offenen Flachmeerbereich mit Wassertiefen von 50 bis 500 m und wurden in kambrischen bis zu rezenten Sedimenten gefunden. Besonders verbreitet ist Glaukonit in den Grünsanden und Mergeln der nord- und mitteleuropäischen kretazischen und tertiären Schelfmeere [Heim 1990]. Die in der Probe enthaltenen Glaukonitkörner lassen darauf schließen, dass die Sandsteinprobe GR im flachmarinen Bereich gebildet wurde.

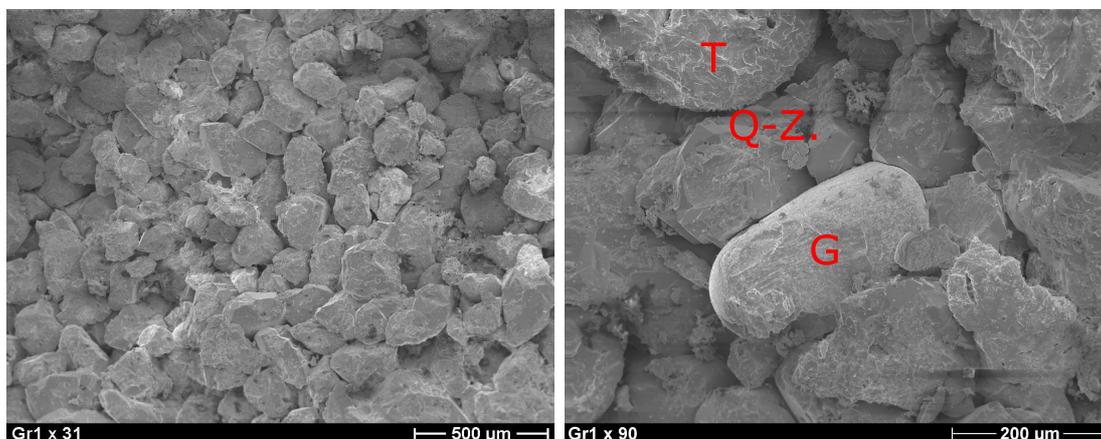


Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen: Übersichtsbild der Probe GR (links); Glaukonitkorn (G) eingebettet in Quarzkörnern (rechts); (T) - Tonminerale, (Q-Z.) - Quarz-Zemente.

Das Gestein besteht zu mehr als 90% aus Quarz und bis zu 10% aus Glaukonit. Eine REM-Aufnahme als Übersichtsbild ist in Abb. 3.3 links zu sehen. Eine starke Quarzzermentation der Quarzkörner konnte festgestellt werden.

Der Sandstein ist gut sortiert und besitzt eine hohe texturale Reife, was dafür spricht, dass das Material einen weiten Transportweg zurückgelegt hat, bevor es abgelagert und verfestigt wurde. Aufgrund des weiten Transports des Sediments überwiegt eine meist sphäroidale Kornform, d.h. die Körner sind angerundet bis gut gerundet.

Die vorhandenen Porenräume sind primär interpartikulär, was bedeutet, dass sie schon bei der Ablagerung des Sediments entstanden sind und sich zwischen den einzelnen Kör-

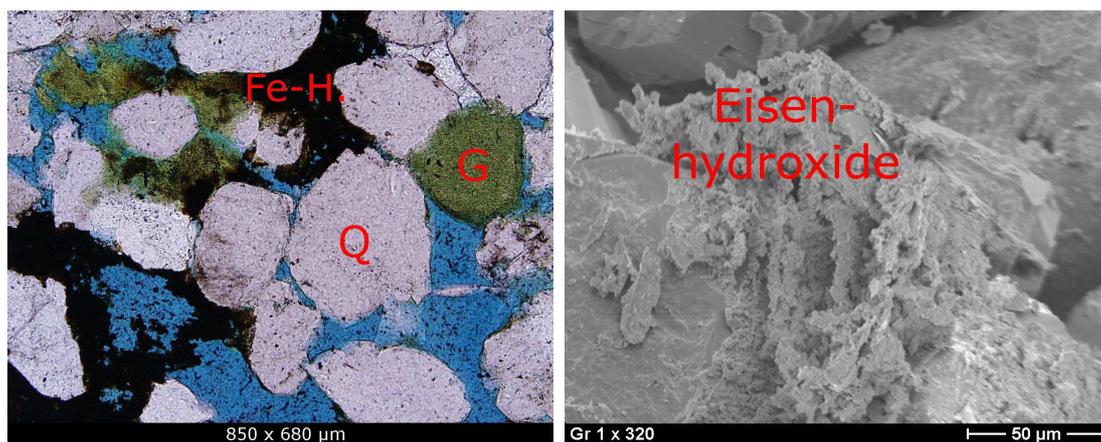


Abbildung 3.4: Links: Dünnschliff-Aufnahme der Probe GR mit Quarz (Q), Glaukonit (G) und Eisenhydroxiden (Fe-H.). Rechts: REM-Aufnahme der Eisenhydroxide.

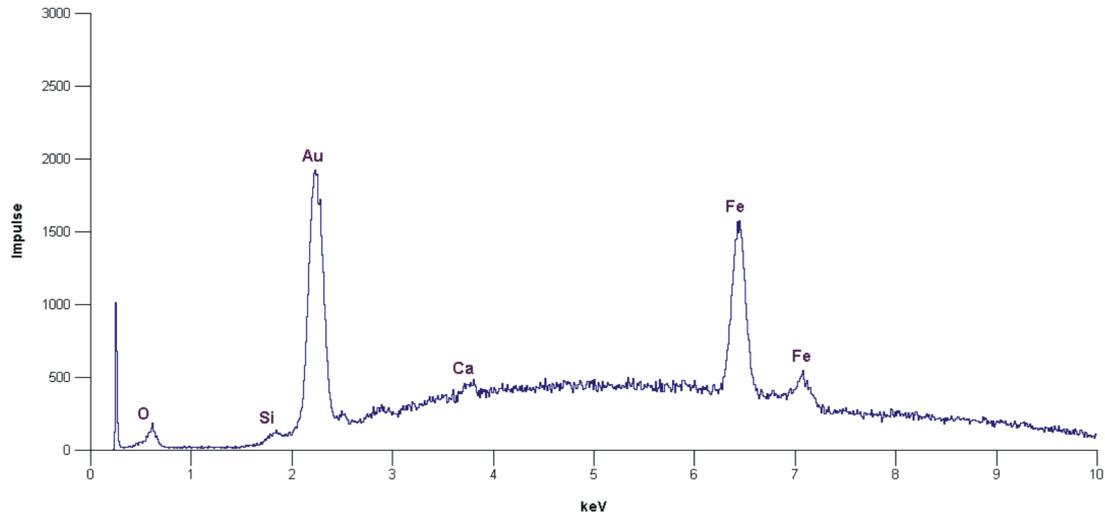


Abbildung 3.5: Elementanalyse mittels EDX: Aufgrund des schlechten Strahlwinkels erscheint in der Aufnahme eine hohe Hintergrundstrahlung. Der Goldpeak (Au) stammt von der Goldschicht, siehe Seite 17. Von den umgebenden Quarzkörnern kommen Silizium (Si) und Sauerstoff (O), wobei letzterer auch aus dem Eisenhydroxid stammt. Die beiden Eisenpeaks (Fe) weisen auf die Eisenhydroxide hin. Wasserstoff (H) kann aufgrund seiner geringen Atommasse nicht aufgelöst werden, da das EDX nur Elemente ab einer relativen Atommasse von 12 aufnehmen kann.

nern befinden. Aufgrund der großen, gut mit einander verbundenen Poren ist die Permeabilität des Gesteins vermutlich hoch.

Anhand der Dünnschliff- und REM-Aufnahme in Abb. 3.4 ist zu erkennen, dass der Glaukonit in einigen Bereichen zu Eisenhydroxid oxidiert. Um zu überprüfen, ob es sich wirklich um Eisenhydroxide handelt, wurde mit dem EDX eine Elementanalyse durchgeführt, die diese Annahme bestätigen konnte (Abb. 3.5).

**Tonminerale** Neben Quarz und Glaukonit sind in der Sandsteinprobe verschiedene Tonminerale enthalten (Abb. 3.7), die mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops näher charakterisiert werden konnten. Bei den Tonmineralen handelt es sich wahrscheinlich um:

- „pore-lining“ Smectit: Montmorillonit,
- Wechsellagerungsmineral: Smectit/Illit und
- Corrensit (Wechsellagerungsmineral Chlorit/Vermiculit).

Die in der Probe vorkommenden Tonminerale spielen eine sehr wichtige Rolle. So beeinflussen sie nicht nur die innere Oberfläche des Gesteins, sondern können auch für eine

Herabsetzung der Permeabilität sorgen, da sie sowohl an den Kornoberflächen („pore-lining“), im Inneren der Porenräume („pore-filling“), sowie von einer Kornoberfläche zur anderen („pore-bridging“) auftreten. Auch verschiedene chemische Reaktionen wie Kationenaustausch laufen an Tonmineralen bevorzugt ab [Scheffer & Schachtschabel 1992]. Tonminerale können sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. So gibt es beispielsweise quellfähige Tonminerale, sogenannte Smectite, die in ihre Zwischenschichten anorganische und organische Kationen sowie wässrige Lösungen einlagern können (Abb. 3.6).

Nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992) entstehen Tonminerale bei Verwitterung und sind daher ein wesentlicher Bestandteil vieler Böden und Sedimente. Bei diesen Mineralen handelt es sich um kristallisierte OH-haltige Alumosilikate. Oft bilden Tonminerale blättchenförmige Kristalle, weshalb sie auch den Schicht- oder Phyllosilikaten zugeordnet werden. Mit einer Blättchendicke von 2 bis 50 nm und einem Durchmesser von weniger als 2 µm, gehören sie der Tonfraktion an. Sofern es sich um Schichtsilikate handelt, werden Tonminerale anhand von Schichttyp, Art der Zwischenschichtbesetzung und Höhe der negativen Nettoladung pro Formeleinheit in folgende Gruppen eingeteilt:

- Kaolinit-,
- Smectit-,
- Vermiculit-,
- Glimmer- und
- Chloritgruppe.

Auch innerhalb einer dieser Gruppen kann die chemische Zusammensetzung und insbesondere auch der Gehalt an Nebenbestandteilen stark schwanken. Um ein Verständnis über Bildung, Umwandlung und Eigenschaften der Tonminerale erlangen zu können, ist die Kristallstruktur von größter Bedeutung. So bestehen die Kristalle dieser Minerale aus einem Wechsel von  $SiO_4$ - oder  $AlO_4$ -Tetraedern mit  $Mg(OH)_2$ - oder  $Al(OH)_3$ -Oktaedern (Abb. 3.6). Eine der wichtigsten Eigenschaften der Tonminerale ist laut JASMUND & LAGALY (1993) ihr ausgeprägtes Kationenaustauschvermögen, dessen Höhe von der Menge der Zwischenschichtkationen bestimmt wird. Unter normalen Bedingungen können nur bei Smectiten und Vermiculiten alle Zwischenschichtkationen gegen andere Kationen ausgetauscht werden, wohingegen bei Illiten und Glimmern die Kaliumionen zu fest eingebunden sind. Die an den Rändern und Außenflächen befindlichen Kationen sind hingegen bei allen Tonmineralen austauschbar. Weitere Informationen zu der Kristallstruktur von Tonmineralen, den Zwischenschichten, Kationenaustauschkapazität etc. können bei SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1992), HEIM (1990) und JASMUND & LAGALY (1993) nachgelesen werden.

In dem glaukonitführenden Grünsandstein kommen mehrere verschiedene Tonminerale vor, zum Teil auf engstem Raum, wie man anhand von Abb. 3.7 erkennen kann.

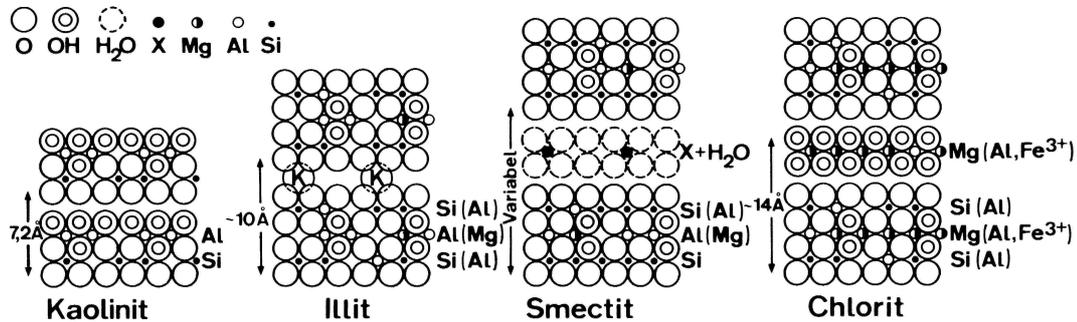


Abbildung 3.6: Strukturmodelle der Tonmineralhauptgruppen: Kaolinit, Illit, Smectit und Chlorit aus [Scheffer & Schachtschabel 1992]. Zu sehen sind die  $SiO_4$ - und  $AlO_4$ -Tetraeder, die – zusammen mit den  $Mg(OH)_2$ - oder  $Al(OH)_3$ -Oktaedern – im Wesentlichen die Tonminerale aufbauen. Zwischen diesen Schichten befinden sich verschiedene hydratisierte, austauschbare Kationen. Für Kaolinit, Illit und Chlorit sind die Basisabstände, Abstand zwischen den Basisflächen zweier Silikatschichten, eingezeichnet. Da es sich bei Smectit um quellfähige Tonminerale handelt, kann kein spezifischer Basisabstand angegeben werden.

**Montmorillonit** gehört zu der Tonmineralgruppe der Smectite, d.h. es handelt sich um ein sehr feinkörniges, quellfähiges Schichtsilikat. Nach JASMUND & LAGALY (1993) und HEIM (1990) gehen Smectite entweder durch Verwitterung aus Glimmern oder vulkanischen Aschen bzw. Gläsern hervor, können aber auch Neubildungen sein. Sie besitzen eine deutlich geringere Schichtladung als Glimmer. In den Zwischenschichten können unter natürlichen Bedingungen Kalzium-, Magnesium- und Natriumionen eingebaut werden, im Austausch zu anderen anorganischen oder organischen Kationen. Die Schichtdicke von Smectiten kann sich je nach Menge des eingebundenen Wassers oder von organischen Flüssigkeiten ändern. Montmorillonit ist das häufigste Smectitmineral und kann in den unterschiedlichsten Gesteinen vorkommen. Dieses Tonmineral besitzt nach JASMUND & LAGALY (1993) ein Kationenaustauschvermögen von 0,7 bis 1,2 meq/g und ist damit sehr hoch. In der Probe GR tritt Montmorillonit nur auf den Kornoberflächen auf.

**Smectit/Illit-Wechselagerung** gehört zu den Wechselagerungs-Mineralen, die durch natürliche Milieuänderungen zwischen Elementarschichten entstehen können, sofern diese relativ leicht ineinander übergehen können HEIM (1990). Wechselagerungs-Mineralen bestehen in den meisten Fällen aus einer quellfähigen und einer nicht-quellfähigen Komponente. Dies ist auch bei der Smectit/Illit-Wechselagerung gegeben. Der Anteil der quellfähigen Schichten steht üblicherweise in unmittelbarem Zusammenhang mit austauschbaren Kationen. Während die nicht-quellfähigen Schichten in der Regel hauptsächlich mit Kaliumionen belegt sind, sind die quellfähigen mit anderen Kationen besetzt. Smectit/Illit-Wechselagerungen entstehen meistens bei der Umwandlung von einer Phase in die andere,

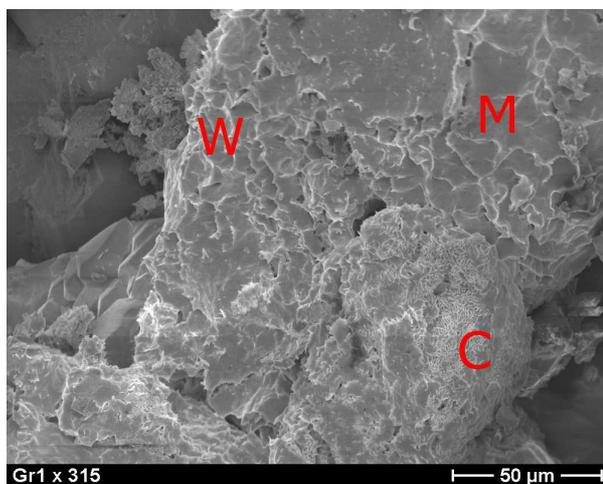


Abbildung 3.7:  
REM-Aufnahme der in  
der Probe enthaltenen  
Tonminerale: Montmoril-  
lonit (M), Smectit/Illit-  
Wechselagerung (W) und  
engständiger Corrensit (C).

also von Smectiten über Smectit/Illit-Wechselagerungen mit steigendem Ordnungsgrad und abnehmenden Anteil quellfähiger Schichten bis hin zu regelmäßigen Wechselagerungen und schließlich zu Illiten. Die Illitisierung von Smectiten kann auch unter Oberflächenbedingungen stattfinden, sofern eine an Kaliumionen reiche Umgebung gegeben ist.

**Corrensit** ist laut HEIM (1990) ebenso wie das zuvor beschriebene Tonmineral ein Wechselagerungs-Mineral. Es handelt sich hierbei um eine – aus zwei nicht-quellfähigen Schichten, gefolgt von einer quellfähigen aufgebauten – regelmäßigen Wechselagerung. Die quellfähige Komponente kann sowohl vermiculitisch als auch smectitisch sein. Corrensit zeigt einen stark Magnesium-betonten und eisenarmen Chemismus und ein charakteristisches Quellverhalten. In der Zwischenschicht treten vor allem Magnesium- und untergeordnet auch Kalziumionen auf, kaum jedoch Kaliumionen. Im natürlichen und trockenen Zustand sind in den quellbaren Schichten bei Raumtemperatur i.d.R. zwei Wasserschichten eingebaut. Eine weitere Wassereinlagerung kann erfolgen, sofern der Corrensit einem wässrigen Milieu ausgesetzt wird, also z.B. beim Kontakt mit Poren- oder Grundwässern.

### 3.4.2 Probe Bu3

Bei der Probe Bu3 handelt es sich um einen feinsandig-siltigen Sandstein aus dem Buntsandstein (untere Trias). Das Gestein stammt aus der Nähe von Bad Karlshafen in Nordhessen. Abb. 3.8 zeigt eine Dünnschliff- und REM-Aufnahme der Probe.

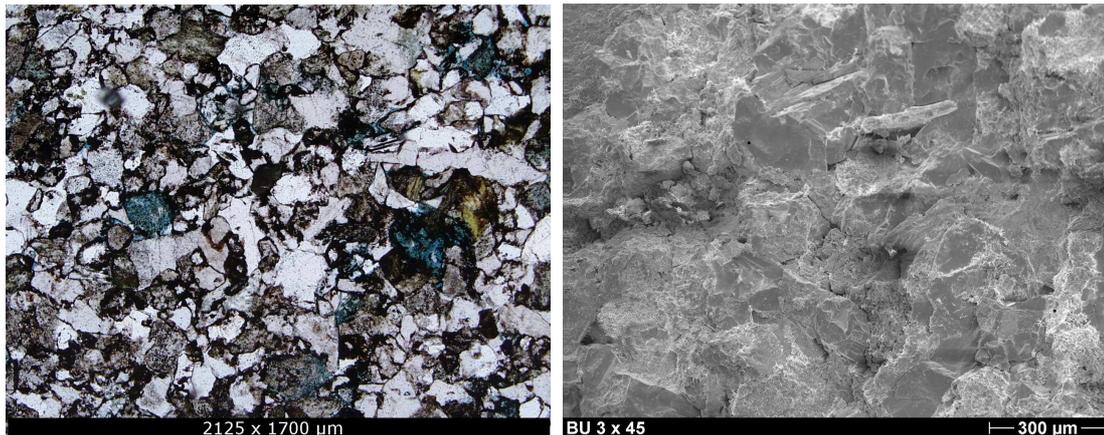


Abbildung 3.8: Übersichtsbilder von der Probe Bu3. Links: Dünnschliff-Aufnahme. Rechts: REM-Aufnahme.

Hauptmineralbestandteil ist Quarz mit ungefähr 80 %, gefolgt von Plagioklasen (5 %). Vereinzelt sind in der Probe Glimmer, wie Muskovite und Biotit, als auch Mikroklin zu finden. Die in dem Sandstein vorkommenden Tonklasten sind reich an Hellglimmern. Viele der Quarzkörner besitzen intensive Hämatitzemente, allerdings treten vereinzelt auch Quarzzemente auf.



Abbildung 3.9:  
Rechts: Dünnschliff-Aufnahme eines durch Auflösung von Feldspat entstandenen Totporenraums (Mitte).

Die mäßig bis schlechte Sortierung der Probe Bu3 (Abb. 3.8 links) und die geringe textuelle Reife des Gesteins deuten daraufhin, dass der Transportweg des Sediments

vor der Ablagerung nur kurz war. Dafür spricht auch, dass die Körner nur eckig bis kantengerundet sind.

Der Sandstein besitzt nur eine – zum Großteil durch Auflösung von Feldspäten verursachte – geringe Porosität. Die Feldspäte sind noch als Reste, sogenannte „honey-combs“, in dem Gestein vorhanden. Es handelt sich folglich um sekundären eher isoliert vorkommenden intrapartikulären Porenraum, der auch Totporenraum bilden kann (Abb. 3.9). Die geringe Porosität und schlechte Vernetzung der einzelnen Porenräume deutet auf eine geringe Permeabilität hin. Es fand vermutlich eine relativ starke Kompaktion des Gesteins statt, was dadurch belegt wird, dass in dieser Probe Längs- bis Konkav-Konvex-Kornkontakte existieren.

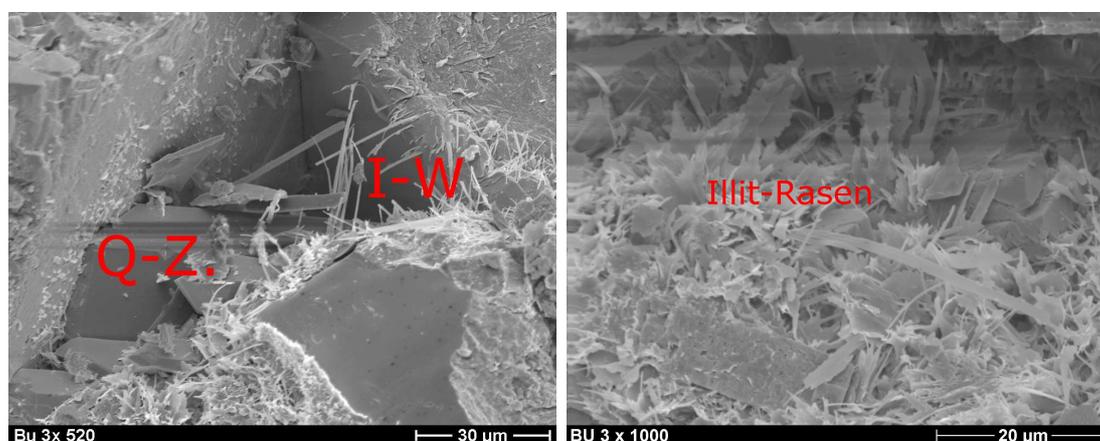


Abbildung 3.10: In der Sandsteinprobe Bu3 vorkommende Tonminerale. Links: Sogenannte Illit-Whisker (I-W), die teilweise von einer Kornoberfläche auf eine andere hinüberwachsen; Q-Z. - Quarz-Zemente. Rechts: Als Rasen auf einigen Kornoberflächen zu findender Illit.

Auch in diesem Sandstein konnten mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops Tonminerale verschiedener Ausprägung nachgewiesen werden; dabei handelt es sich um:

- Illit-Whisker: Illitfäden, die teilweise die Porenhäule überbrücken („pore-bridging“) und dadurch die Permeabilität deutlich herabsetzen (Abb. 3.10 links und 3.11).
- Illit-Rasen: Auf den Kornoberflächen („pore-lining“) vorkommender Illit (Abb. 3.10 rechts).

Die Definition von Illit ist nicht immer einheitlich. Laut JASMUND & LAGALY (1993) und HEIM (1990) ist dieses Tonmineral ein Dreischichtmineral und kann als nicht aufweitbarer Kalium-Glimmer mit Ladungsdefizit angesehen werden. Der Illit gehört der Muskovit-Illit-Reihe an und entsteht im Rahmen von fortschreitender Verwitterung aus Muskovit. In kaliumarmen Gebieten kann die Entwicklung noch dahingehend weitergehen, dass sich der

Illit in Vermiculite und Smectite umwandeln kann. Wenn das Kaliumangebot hingegen groß ist, kann aus Illit wieder feinkörniger Muskovit entstehen [Heim 1990]. Im Gegenzug zur Auswanderung von Kaliumionen aus den Zwischenschichten können Kalzium- und Natriumionen einwandern. Dies geschieht allerdings in viel geringeren Anteilen, wodurch eine Ladungsverringerung auftritt. In den Sauerstoffschichten können Eisen-, Magnesium- und Aluminium-Substitutionen eingebunden werden.

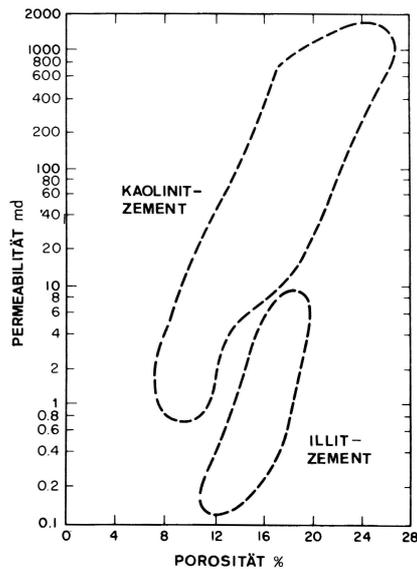


Abbildung 3.11:  
Einfluss unterschiedlicher Tonmi-  
neralzelemente auf die Permeabili-  
tät aus [Füchtbauer 1988].

Illit setzt die Durchlässigkeit eines Gesteins stärker herab als Kaolinitzelemente, wie durch Abb. 3.11 deutlich veranschaulicht wird. Bei Vorhandensein von Illitzelementen, vor allem bei Auftreten vom „pore-bridging“ Typ, sinkt die Permeabilität auf deutlich weniger als  $10\text{ mD}$ , wohingegen bei Anwesenheit von Kaolinit ein Gestein auch eine hohe Permeabilität von bis zu  $2000\text{ mD}$  aufweisen kann.

Das Kationenaustauschvermögen von Illit erreicht laut JASMUND & LAGALY (1993) maximal  $0,35\text{ meq/g}$  und ist damit mäßig.

### 3.4.3 Probe Bu12

Die Probe Bu12 ist ein roter Fein-Buntsandstein aus einem Oberflächenaufschluss aus dem südlichen Harzvorland. Diese Probe besteht zu mehr als 90 % aus Quarz, ca. 5 % aus Plagioklas und vereinzelt Gesteinsbruchstücken – vor allem „Cherts“ – und Hellglimmer.

Auf vielen Kornoberflächen sind intensive Hämatitüberzüge und auch häufig Quarzzeramente vorzufinden (Abb. 3.12). Die gute Sortierung und die hohe texturale Reife deuten darauf hin, dass das Sediment vor der Ablagerung einen weiten Transportweg zurückgelegt hat. Die Körner sind kantengerundet bis gerundet.

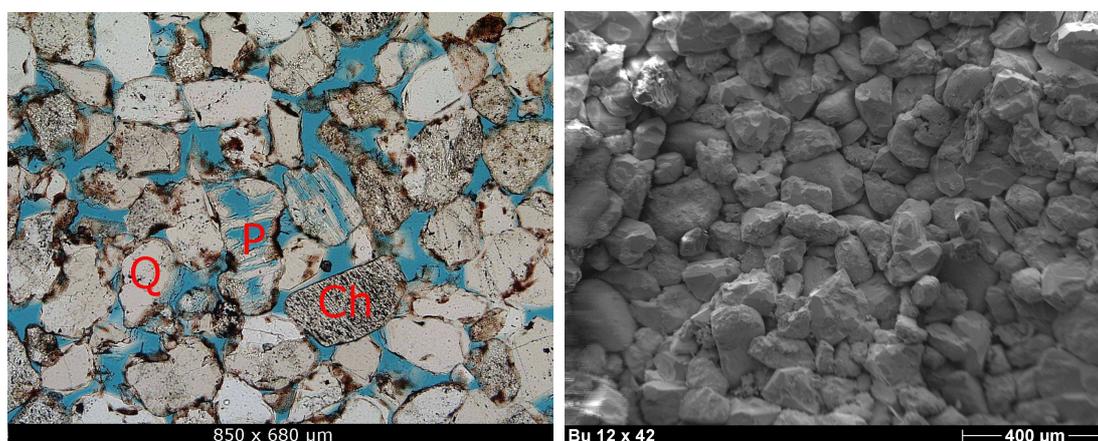


Abbildung 3.12: Übersichtsbilder der Buntsandsteinprobe Bu12. Links: Dünnschliffaufnahme mit Quarzkörnern (Q), sich auflösenden Plagioklasen (P) und Cherts (Ch). Rechts: Die Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop spiegelt die gute Sortierung, hohe texturale Reife, sowie hohe Porosität wider.

Anhand der Dünnschliffaufnahmen wurde eine Porosität von 0,15 - 0,20 abgeschätzt. Die Poren sind teilweise langgestreckt und – wie in Abb. 3.12 links zu erkennen – gut miteinander verbunden, was auf eine relativ hohe Permeabilität schließen lässt. Der Porenraum ist zum größten Teil während der Gesteinsbildung zwischen den einzelnen Mineralkörnern entstanden (primär-intergranular). Untergeordnet hat sich sekundärer Porenraum im Nachhinein durch Auflösung von Feldspäten gebildet, die teilweise noch als „honeycombs“ vorhanden sind (Abb. 3.12 links). Aufgrund einer eher geringen Kompaktion des Sediments beschränken sich die Kornkontakte auf Punkt- bis Längskontakte.

Weder die Dünnschliffmikroskopie noch die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop haben Tonminerale in der Probe Bu12 nachweisen können.

### 3.4.4 Probe Bk

Bei der Probe Bk handelt es sich um einen leicht absandenden roten Sandstein aus Großbritannien. Diese Probe stammt aus dem Kirkham-Bohrloch an der östlichen Grenze des „East Irish Sea Basin“ und ist vermutlich ein nördliches Äquivalent der Helsby-Sandstein-Formation [Scott 2003]. Das Gestein scheint einer äolisch-fluviatilen Fazies anzugehören.

Der Hauptbestandteil der Probe Bk ist Quarz mit ungefähr 80%. Weniger als 5% des Sandsteins besteht aus Gesteinsbruchstücken, in denen teilweise Radiolarien auftreten. Auch einige Plagioklase und vereinzelt Glimmer treten auf. Abb. 3.13 zeigt eine Dünnschliff- und eine REM-Aufnahme der Probe Bk.

Auf fast allen Quarzkörnern ist eine deutliche Quarz-Zementbildung zu verzeichnen, es kommen allerdings auch Kalzit-Nester mit poikilitischem Wachstum vor (Abb. 3.13 links). Intensive Hämatitüberzüge auf den ursprünglichen Quarzoberflächen konnten mit Hilfe der Dünnschliffmikroskopie nachgewiesen werden.

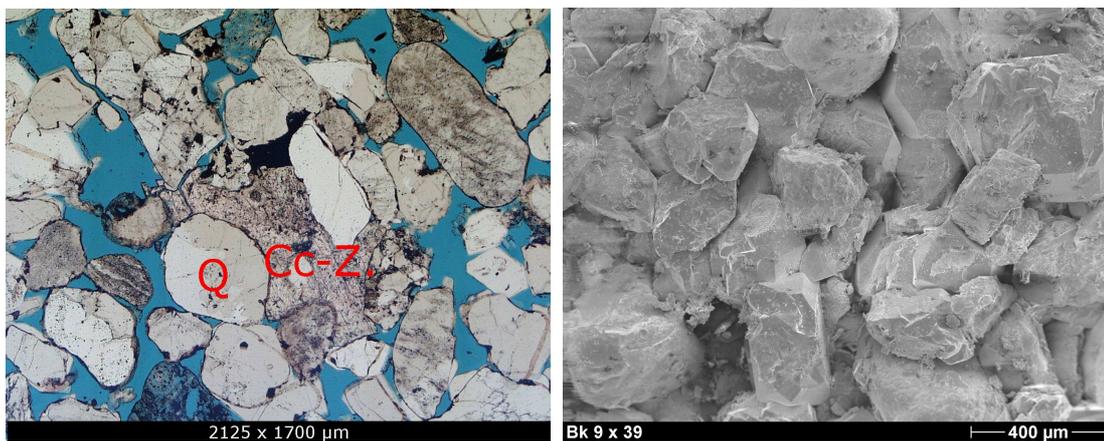


Abbildung 3.13: Übersichtsbilder der Probe Bk. Links: Die Dünnschliff-Aufnahme zeigt Quarzkörner (Q) und Kalzit-Zement (Cc-Z.) mit poikilitischem Wachstum. Rechts: Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Der Sandstein ist gut sortiert, allerdings leicht bimodal. Die Körner sind sphäroidal geformt und die einzelnen Quarzkörner sind gut gerundet. Es handelt sich bei diesem Gestein vermutlich um einen sogenannten „second cycle sandstone“. Die einzelnen Mineralkörner berühren sich überwiegend in Punkt- und Längskontakten.

Die relativ hohe Porosität von vermutlich 0,15 - 0,20 und die gute Vernetzung der übergroßen („oversized“) Poren, lassen auf eine hohe Permeabilität schließen. Die Porenräume sind bei der Ablagerung und Versenkung zwischen den einzelnen Mineralkörnern entstanden und wurden nur durch geringe Kompaktion beeinflusst.

Die in dieser Probe vorkommenden Tonminerale sind in Abb. 3.14 abgebildet. Es handelt sich hierbei vermutlich um Illit mit eisenreichen Chloriten und um Smecit (siehe

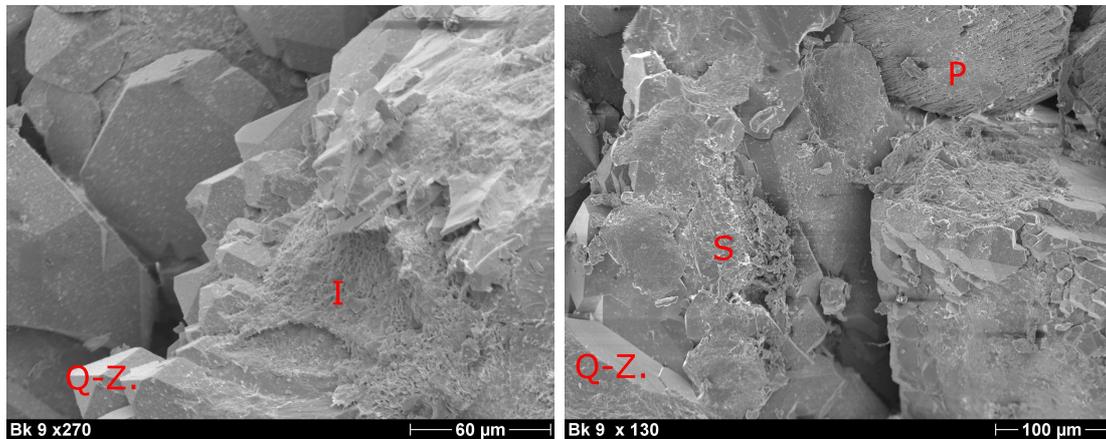


Abbildung 3.14: REM-Aufnahmen der Probe Bk. Links: Illit mit eisenreichen Chloriten (I) und neue Quarz-Zementbildung (Q-Z.). Rechts: Vermutlich Smectit (S). Oben rechts ist ein Plagioklas (P) im Stadium beginnender Auflösung zu erkennen.

Kapitel 3.4.1 und 3.4.2). Die Chlorite kommen in der Probe Bk als Verwachsungen mit Illit vor. Solche Verwachsungen können bei der Diagenese entstehen.

### 3.4.5 Probe BR5

Die Probe BR5 ist ein roter Sandstein und stammt aus dem Runcorn-Gebiet aus Großbritannien [Scott 2003]. Das Gestein gehört der Helsby-Sandstein-Formation an, die einen Teil des Cheshire Basins bildet und der obere Teil der Sherwood-Sandstein-Gruppe ist. Die Helsby-Sandstein-Formation wird der mittleren Trias zugeordnet und besteht aus einer äolisch-fluviatilen Abfolge mit feuchten Dünenschichten, im Übergang von trockenen zu nassen Bedingungen.

Hauptbestandteil des Sandsteins ist Quarz mit ungefähr 90 %, gefolgt von Plagioklasen, die aufgrund von Auflösung oft nur noch als „honey-comb-Strukturen“ vorhanden sind (Abb. 3.15 rechts). Nebengemengteile der Probe sind: „Chert“, Mikroklin, Hellglimmer (Muskovit), Biotit und vereinzelt Zirkon. Akzessorisch kommen im Wesentlichen zu Eisenhydroxiden, z.B. Limonit, verwitterte Erzminerale vor. Wie auch in Abb. 3.15 links zu sehen ist, sind die meisten Quarzkörner von Quarzzementen umgeben. Die ursprüngliche Oberfläche der Quarzkörner wird oft noch durch dunkle Hämatitsäume nachgezeichnet.

Der Sandstein ist gut sortiert und besitzt eine hohe texturale Reife, was gut mit dem vermuteten äolisch-fluviatilen Ablagerungsmilieu korreliert. Die Körner sind kantengerundet bis angerundet. Da es sich bei den Kornkontakten um Längs- und Konkav-Konvex-Kontakte handelt, ist von einer relativ hohen Kompaktion des Sediments auszugehen.

Die Probe besitzt eine geschätzte Porosität von 0,20, wobei die Poren oft langgezogen und gut miteinander vernetzt sind. Letzteres lässt auf eine hohe Permeabilität schließen.

In dem Sandstein sind folgende Tonminerale vertreten: „pore-lining“ Smectit/Illit-Wechsel-

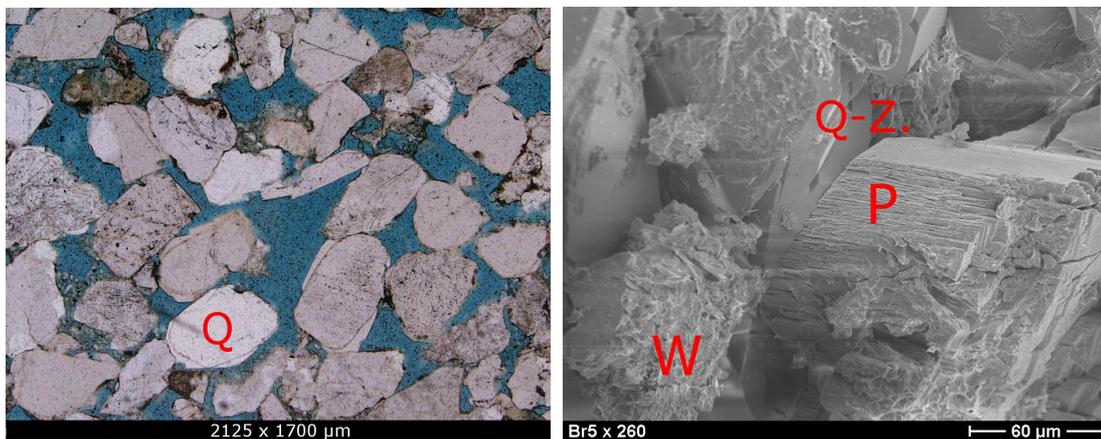


Abbildung 3.15: Dünnschliff- und REM-Aufnahme der Probe BR5. Links: Dünnschliff-Aufnahme. Bei den meisten zu erkennenden Mineralkörnern handelt es sich um – von Quarzzementen umgebenen – Quarz (Q). Rechts: REM-Aufnahme mit einem Feldspat (P), der Spuren beginnender Auflösung zeigt. Neue Quarz-Zementbildung (Q-Z.) und auch Wechsellagerungs-Tonminerale (W) sind zu erkennen.

lagerung – siehe Kapitel 3.4.1 – und „pore-filling“ Kaolinit (Abb. 3.16 rechts). Kaolinit gehört nach JASMUND & LAGALY (1993) und HEIM (1990) der Gruppe der stets Neubildungen darstellenden Kaolin-Mineralen an. Diese Minerale entstehen bevorzugt bei der Zersetzung feldspatführender Silikatgesteine durch hydrothermale Lösungen oder durch Verwitterung unter tropischen und subtropischen Klimabedingungen. Verglichen mit anderen silikatischen Verwitterungsneubildungen der Erdoberfläche besitzt Kaolinit die größte Korngröße, weshalb er auch oft durch Dünnschliffmikroskopie nachgewiesen werden kann. Das Tonmineral bildet farblose und transparente Blättchen, die oft sehr unregelmäßige Umrisse besitzen.

Bei diagenetischen Neubildungen im Sediment stellt Kaolinit gelegentlich geldrollen- oder raupenartige aufeinander gestapelte Aggregate dar. Ausgangsminerale für Kaolinit sind hauptsächlich Feldspäte, allerdings kann er auch aus Biotit und Muskovit hervorgehen. Kaolin-Mineralen können sich nicht im marinen Milieu bilden, da das hohe Kationenangebot und der hohe pH-Wert dies verhindern. Gegenüber Milieuänderungen an der Erdoberfläche ist Kaolinit vermutlich relativ unempfindlich. Kaolinit besitzt ein geringes Kationenaustauschvermögen von nur  $0,01 - 0,1 \text{ meq/g}$  [Jasmund & Lagaly 1993].

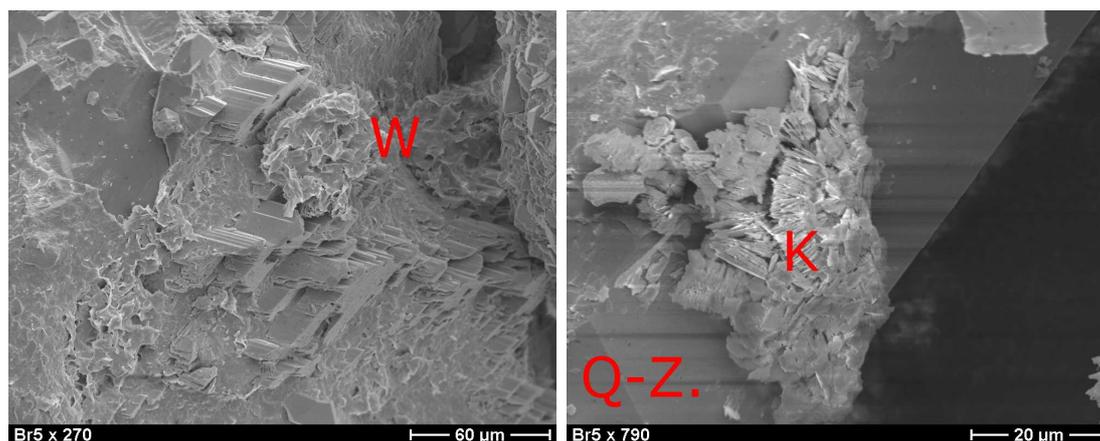


Abbildung 3.16: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von der Sandsteinprobe BR5. Links: „Pore-lining“ Smectit/Illit-Wechselagerungen (W). Rechts: „Pore-filling“ Kaolinit (K); Q-Z. - Quarz-Zemente.

### 3.4.6 Probe Bs4

Die Probe Bs4 ist ein roter – aus dem Shenstone-Bohrloch gewonnener – Grob-Sandstein, der aus der Kidderminster-Formation stammt [Scott 2003]. Diese Formation besteht aus rot-braunen Sanden mit Kiesen aus Quarz, Quarzit und Gesteinsbruchstücken. Einige vorhandene windtransportierte Körner wurden in der Vergangenheit dahingehend interpretiert, dass sie ursprünglich vom permischen Bridgnorth-Sandstein herrühren.

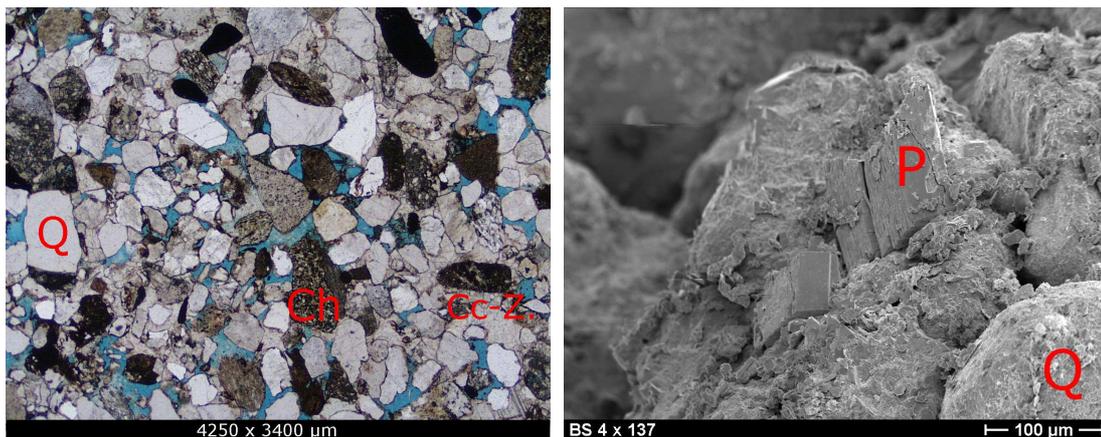


Abbildung 3.17: Links: Die Dünnschliff-Aufnahme gibt einen Überblick über das unreife, schlecht sortierte Gestein unter anderem mit – dunkle Hämatitsäume besitzende – Quarzkörnern (Q) und „Cherts“ (Ch). In einigen Teilen sind nesterartige (poikilitische) Kalzitmente (Cc-Z.) zu erkennen. Rechts: REM-Aufnahme eines Feldspats (P).

Die Probe selbst ist aus einem sehr unreifen, schlecht sortierten Sandstein - vermutlich „braided river“ und besitzt viele tonig-siltige Lithoklasten. Ein Überblick über den Shenstone-Sandstein liefert Abb. 3.17. Die Probe besteht zu ungefähr 50 % aus Quarz, also deutlich weniger als bei den zuvor beschriebenen Proben. Viele tonig-siltige Lithoklasten und auch einige Karbonat- und Tonklasten sind in dem Sandstein aufzufinden. Vereinzelt treten auch sich auflösende Plagioklase auf. Des Weiteren konnten auch Eisenhydroxide nachgewiesen werden (Abb. 3.18 links). Die Körner weisen zum größten Teil eine Kantenrundung auf.

Vorherrschender Zement ist Kalzit, der zum Teil nesterartig auftritt, gefolgt von Quarzementen. Auf vielen Quarzoberflächen sind dunkle Hämatitsäume zu erkennen. Aufgrund des teils poikilitischen Wachstums der Kalzitmente ist die Porosität in einigen Bereichen der Probe sehr gering. Die Porenräume sind meist eckig und nur untergeordnet langgestreckt und sind teilweise durch Auflösung von Feldspäten entstanden, so dass sich Kaolinit und damit einhergehend weiterer Porenraum gebildet hat. Außer Kaolinit (Abb. 3.18) wurden keine weiteren Tonminerale nachgewiesen.

Punkt- und Längskontakte lassen auf eine mäßige Kompaktion schließen.

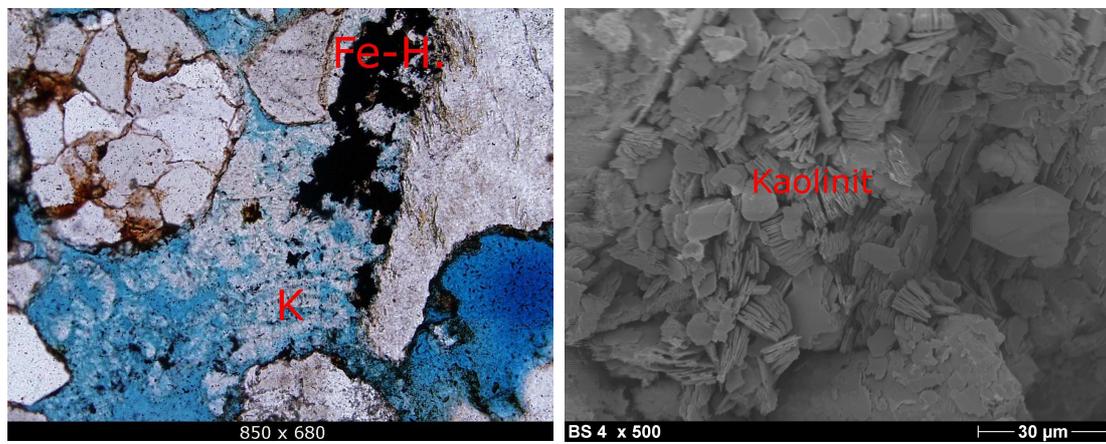


Abbildung 3.18: Probe Bs4: Aufnahmen des nesterartig im Inneren des Porenraums auftretenden Kaolinites (K). Auch Eisenhydroxide (Fe-H.) sind zu erkennen. Rechts: REM-Aufnahme des – sogenannte „Geldrollen“ bildenden – „pore-filling“ Kaolinites.

# Kapitel 4

## Petrophysikalische Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene petrophysikalische Untersuchungsmethoden angewandt, um die verwendeten Gesteine besser charakterisieren und ihre petrophysikalischen Eigenschaften bestimmen zu können. Es wurden Porosität, Permeabilität, innere Oberfläche und die Porenradienverteilung der meisten Proben ermittelt.

### 4.1 Porosität

Die Porosität  $\Phi$  eines Gesteins ist gleichzusetzen mit dessen Hohlraumanteil. Auch wenn für den Oberbegriff keine weitere Kenntnis über die Form, Größe, Verteilung und Verbindung der einzelnen Poren untereinander nötig ist, so sind diese Größen laut KNÖDEL ET AL. (1997) doch in Bezug auf folgende Unterscheidungen erforderlich:

- Gesamtporosität  $\Phi$  umfasst alle mit Flüssigkeit oder Gas gefüllten Hohlräume.
- Nutzporosität  $\Phi_N$  entspricht allen miteinander verbundenen Hohlräumen.
- Totporosität oder abgeschlossene Porosität  $\Phi_T$  ist mit den keine Verbindung zu anderen Hohlräumen aufweisenden Hohlräumen gleichzusetzen.
- Lösungsporosität  $\Phi_L$ : Durch Lösungsvorgänge erzeugte sekundäre Porosität.

Von besonderem Interesse für die Petrophysik sind Gesamt- und Nutzporosität. Die Gesamtporosität kann bei Kenntnis vom Porenvolumen  $V_{por}$  und dem Gesamtvolumen der Probe  $V_{tot}$  berechnet werden:

$$\Phi = \frac{V_{por}}{V_{tot}} = \frac{V_{por}}{V_{por} + V_K}. \quad (4.1)$$

Hierbei entspricht  $V_K$  dem Kornvolumen. Die Porosität kann entweder in Prozent oder als dimensionsloser Zahlenwert angegeben werden. Die Nutzporosität kann vom Wert her maximal die Gesamtporosität erreichen.

Die Bestimmung der Porosität erfolgte mittels archimedischer Wägung. Gemäß dem archimedischen Prinzip, verliert ein in eine Flüssigkeit eingetauchter Körper scheinbar so viel an Gewicht, wie die von ihm verdrängte Flüssigkeit wiegt. Dieses Prinzip gilt für jeden beliebigen Körper. Wenn ein Quader mit einer Grundfläche  $A$  und einer Dichte  $d_K$  in eine Flüssigkeit der Dichte  $d_{Fl}$  getaucht wird, so stellt sich zwischen der Ober- und Unterseite des Körpers folgender Druckunterschied ein:

$$\Delta p = d_{Fl} \cdot g \cdot \Delta h. \quad (4.2)$$

Zusätzlich ergibt sich eine nach oben gerichtete Auftriebskraft, die dem Gewicht des durch den Körper verdrängten Flüssigkeitsvolumens entspricht:

$$F_A = \Delta p \cdot A \cdot \hat{e}_z = d_{Fl} \cdot g \cdot A \cdot \Delta h \cdot \hat{e}_z = -G_{Fl}. \quad (4.3)$$



Abbildung 4.1:  
Foto der Messvorrichtung.  
Für die Ermittlung des Tauchgewichts wird die Probe in einer Hängevorrichtung vollständig in das Glasgefäß mit Wasser eingetaucht.

Für die archimedische Wägung wurden vor der Sättigung mit Clausthaler Leitungswasser die Trockenmassen der Proben bestimmt. Nass- und Tauchgewicht der jeweiligen Probe konnte anschließend ermittelt werden, wobei die Proben für das Nassgewicht oberflächlich abgetrocknet wurden. Eine Hängevorrichtung, die in ein Glasgefäß eingelassen werden konnte, wurde für die Messung des Tauchgewichts genutzt (Abb. 4.1). Mit Hilfe der Gleichung (4.1) kann aus Nass- ( $m_{nass}$ ), Tauch- ( $m_{arch.}$ ) und Trockengewicht ( $m_{trock.}$ )

der jeweiligen Probe die Gesamtporosität berechnet werden. Poren- und Gesamtvolumen lassen sich mit folgenden Formeln ermitteln:

$$V_{por} = \frac{1}{d_{Fl}} \cdot (m_{nass} - m_{trock.}) \quad \text{und} \quad (4.4)$$

$$V_{tot} = \frac{1}{d_{Fl}} \cdot (m_{nass} - m_{arch.}). \quad (4.5)$$

$d_{Fl}$  entspricht dabei der Dichte der Flüssigkeit, in die die Probe für die Bestimmung des Nassgewichts getaucht wurde. Die berechneten Werte für Porenvolumen, Gesamtvolumen und Gesamtporositäten der einzelnen Proben sind in Tab. 4.1 aufgelistet.

Proben	$V$ [ $10^{-6} m^3$ ]	$V_{por}$ [ $10^{-6} m^3$ ]	$\Phi$
GR	8,50	2,09	0,25
Bu3	9,81	0,87	0,09
Bu12	9,08	1,64	0,18
Bk	9,48	1,52	0,16
BR5	10,50	2,55	0,24
Bs4	9,49	1,58	0,17

Tabelle 4.1:

Aus Nass-, Trocken- und Tauchgewicht der Proben ermitteltes Poren- ( $V_{por}$ ) und Gesamtvolumen ( $V$ ), und Porosität ( $\Phi$ ) der Proben.

Es lässt sich anhand der Porosität eine Unterteilung der Proben in drei Gruppen bewerkstelligen:

1. hohe Porosität: GR mit 0,25 und BR5 mit 0,24,
2. mittlere Porosität: Proben Bu12, Bs4 und Bk mit 0,18 - 0,16 und
3. geringe Porosität: Probe Bu3 mit 0,09.

## 4.2 Porenradienverteilung

Laut KUHLENKAMPFF & DEBSCHÜTZ (1997) gibt die Porenradienverteilung in einer Probe Auskunft über ihre Porenstruktur und ist für zwischen Porenfluid und Festmaterial ablaufende Wechselwirkungen von Bedeutung, z.B. für:

- Grenzflächenleitfähigkeit und elektrische Polarisierbarkeit,
- Eigenpotential,
- Kationenaustauschkapazität,
- Induzierte Polarisation,
- Sorption,
- elastische und anelastische Gesteinseigenschaften und
- konvektiven Stofftransport über die Kozeny-Carman-Beziehung.

Die in einem Gestein auftretenden Poren reichen von molekularem Durchmesser bis hin zu makroskopisch sichtbaren Rissen, Klüften und Hohlräumen. Ob die Einflüsse der Porenfüllung auf petrophysikalische Eigenschaften unkritisch betrachtet werden können, oder inwieweit Wechselwirkungen mit dem Festmaterial stattfinden und entscheidende Auswirkungen haben, kann mit Hilfe des Verhältnisses zwischen Fein- und Grobstrukturvolumen ermittelt werden.

Die Porenradienverteilung beschränkt sich im Allgemeinen nicht auf wenige Porenradien, sondern ist kontinuierlich und umspannt einen Bereich von  $10^{-10} - 10^{-3}$  m. Es gibt verschiedene Verfahren, mit denen eine Porenradienverteilung aufgenommen werden kann. Eine vollständige Porenradienbestimmung ist allerdings nur durch Kombination der verschiedenen Verfahren, wie Gas-Adsorptions-Desorptionsmessungen und Kapillardruckmessungen mit der Analyse von An- oder Dünnschliffbildern möglich. Da zur Auswertung Modellannahmen genutzt werden müssen, ist jedes Verfahren zur Bestimmung der Porenradienverteilung mit Fehlern belastet. Bei der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Quecksilber-Injektion werden Poren mit einem großen Radius, die über enge Kapillaren zugänglich sind, diesem kleinen Kapillarradius zugeordnet.

### 4.2.1 Messprinzip

Wird ein Flüssigkeitstropfen auf einen Festkörper gebracht, so benetzt dieser die Oberfläche nicht vollständig: es bildet sich aufgrund der Oberflächenspannung  $\varsigma$  ein Kontaktwinkel  $\Theta$  aus. Für Wasser beträgt die Oberflächenspannung  $\varsigma_{H_2O} = 0,0729 \frac{N}{m}$  und für Quecksilber  $\varsigma_{Hg} = 0,471 \frac{N}{m}$ . Von einer benetzenden Flüssigkeit wird gesprochen, wenn der

Kontaktwinkel kleiner als  $90^\circ$  ist (z.B. Wasser). Entspricht der Winkel hingegen mehr als  $90^\circ$ , so spricht man von einer nicht-benetzenden Flüssigkeit (z.B. Quecksilber).

Laut SELLMANN (1990) ist die Steighöhe einer Flüssigkeit in einer Kapillare vom Radius der Kapillare, dem Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Kapillarwand, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der Druckdifferenz zwischen dem Druck in der Flüssigkeit und außerhalb abhängig. In einem zylindrischen Kapillarrohr ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta P = P_c = - \frac{2 \cdot \cos \Theta}{r}. \quad (4.6)$$

Diese Gleichung wird auch Washburn-Gleichung genannt, wobei die Druckdifferenz  $\Delta P$  auch als „Kapillardruck“  $P_c$  angegeben wird;  $r$  ist der Krümmungsradius.

Wird ein poröser Körper in eine Flüssigkeit getaucht, so kann – unter Annahme von idealen Kapillaren mit kreisförmigen Querschnitt als Porenräume – mit Hilfe der Gleichung (4.6) leicht erkannt werden, dass sich benetzende und nicht-benetzende Flüssigkeiten folgendermaßen verhalten:

- Benetzende Flüssigkeit: Liegt eine benetzende Flüssigkeit vor, sprich der Kontaktwinkel ist kleiner als  $90^\circ$ , wird der Kapillardruck negativ. Die Folge davon ist, dass der Porenraum spontan von der Flüssigkeit ausgefüllt wird.
- Nicht-benetzende Flüssigkeit: Bei Kontaktwinkeln über  $90^\circ$  wird  $P_c$  positiv. Um zu erreichen, dass sich der Hohlraum mit der Flüssigkeit füllt, muss ein äußerer den Kapillardruck übersteigender Druck aufgewendet werden.

Diese Eigenschaft wird bei Kapillardruckmessungen ausgenutzt. Die nicht-benetzende Flüssigkeit ist hierbei Quecksilber mit einer Oberflächenspannung von  $\zeta = 0,48 \frac{N}{m}$  und einem Kontaktwinkel von  $\Theta = 141,3^\circ$ . Bei einem bestimmten Druck werden nur die Poren gefüllt, für deren Radien folgende Beziehung gilt:

$$r > - \frac{(2\zeta \cdot \cos \Theta)}{P_c}. \quad (4.7)$$

Durch schrittweise Erhöhung des Druckes können Poren mit immer engeren Radien mit Quecksilber gefüllt werden. Über das eingepresste Quecksilbervolumen in Abhängigkeit vom aufgewandten äußeren Druck kann die Porenradienverteilung ermittelt werden.

### 4.2.2 Messung

In Abb. 4.2 ist die verwendete Messapparatur für die Bestimmung der Porenradienverteilung mittels Quecksilber-Injektion dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein aus der „Macropore unit 120“ (Abb. 4.2 links) und dem „Porosimeter 2000“ (Abb. 4.2 rechts) bestehenden Carlo-Erba-Porosimeter.

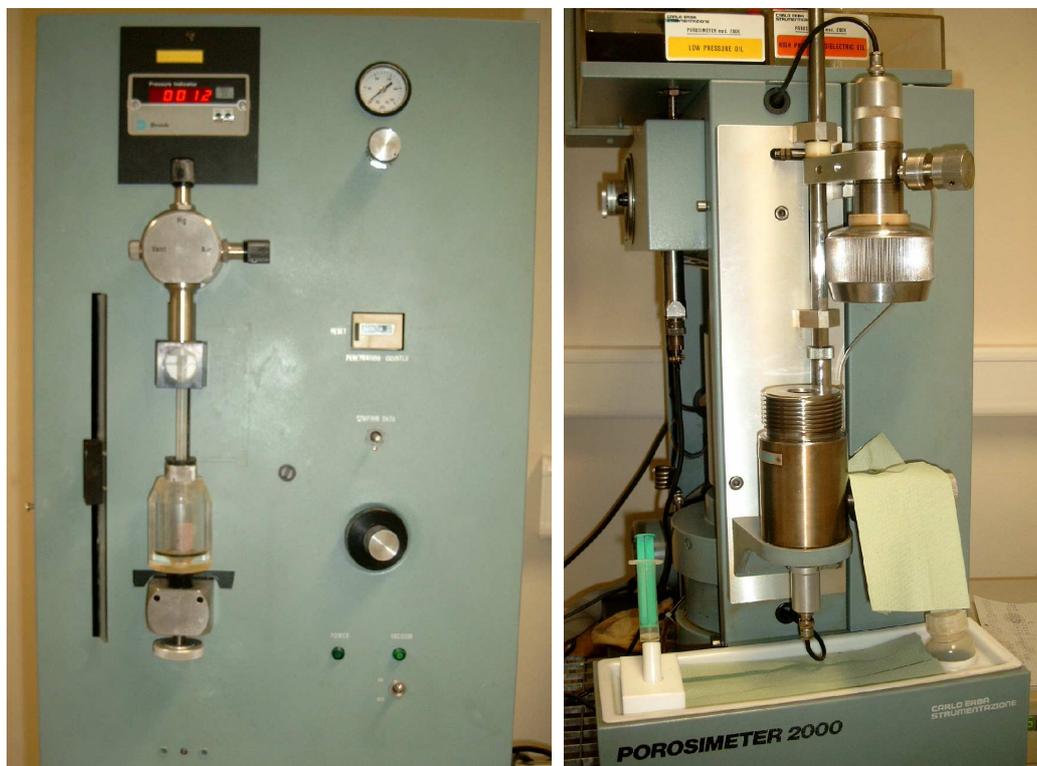


Abbildung 4.2: Fotos der verwendeten Messapparatur „Porosimeter 2000“ zur Bestimmung der Porenradienverteilung. Links: „Macropore unit 120“ zur Ermittlung der Makroporen. Rechts: „Porosimeter 2000“.

Wie von DOMSCHEIT (1988) beschrieben, arbeitet das „Porosimeter 2000“ nur in einem Druckbereich von  $1 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ . Um auch Makroporen von wenigen  $10 \mu\text{m}$  bis  $1,8 \mu\text{m}$  messen zu können, wird die „macropore unit 120“ verwendet. Unter Verwendung der Washburn-Gleichung (4.6) kann aus dem Porenradienbereich der „Macropore unit“ der entsprechende Druckbereich ausgerechnet werden, der bei  $2 \text{ Pa}$  plus Auflastdruck der Quecksilber-Säule bis  $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  Atmosphärendruck liegt [Sellmann 1990].

Als Vorbehandlung vor der Quecksilber-Injektion muss die Probe gereinigt und vakuumgetrocknet werden. Anschließend kann die Probe – nach Bestimmung der Trockenmasse – in das Probengefäß (Dilatometer) eingebaut werden (Abb. 4.3).

Die Probe wird in dem Dilatometer in die „Macropore unit 120“ eingesetzt, ein Vakuum erzeugt und das Quecksilber vorsichtig in das Dilatometer eingefüllt. Wie in SELLMANN (1990) erläutert, wird nun ein Kathetometer ausgerichtet, um damit die Ober- und Unterkante der Dilatometerkapillare und den Stand der Quecksilber-Säule für spätere Berechnung vermessen zu können. Im nächsten Schritt wird das Atmosphärenventil geöffnet und ab ungefähr  $2,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$  das Vakuumventil schrittweise geschlossen. Nach jedem Schritt

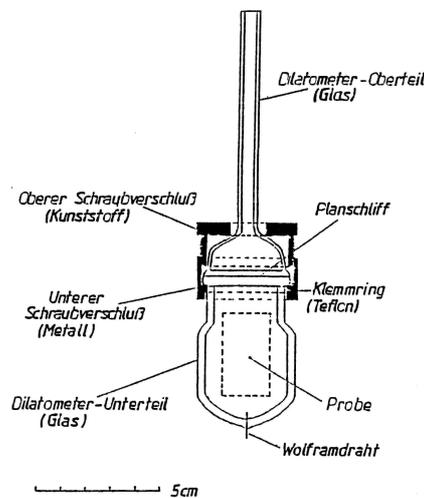


Abbildung 4.3:  
Schematischer Querschnitt durch ein Quecksilberdilatometer aus [Sellmann 1990].

wird mit Hilfe des Kathetometers die sich verändernde Höhe der Quecksilber-Säule in Abhängigkeit von der jeweiligen Druckstufe aufgenommen. Hochporöse Proben nehmen bis  $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  Atmosphärendruck schon einen Großteil des Quecksilbers auf. In der Auswertung wird der, durch den Auflastdruck der Quecksilber-Säule bei den einzelnen Druckstufen, entstehende „Fehler“ korrigiert.

Nachdem nun die Makroporen mit der „Macropore unit 120“ bestimmt wurden, wird das Dilatometer mit der Probe in den Hochdruckautoklaven des „Porosimeter 2000“ eingebaut. In dem Autoklaven kann mit Hilfe einer Pumpe, einem Druckverstärker und einem Druckübertrager ein Maximaldruck von  $2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  erzeugt werden. Zu diesem Teil der Apparatur gehört eine sich in eine digitale Mess- und Steuereinheit aufteilende „Control Unit“. Die „Control Unit“ zeigt die einzelnen Druckstufen und das in die Probe injizierte Quecksilbervolumen an.

### 4.2.3 Ergebnisse

Aufgrund mangelnden Probenmaterials konnte die Porenradienbestimmung nur an folgenden vier der sechs Proben bestimmt werden: GR, BR5, Bu3 und Bu12. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.4 bis 4.7 dargestellt. In Tabelle 4.2 ist der berechnete mittlere Porenradius (porenvolumengewichteter logarithmischer Mittelwert) und die am häufigsten besetzte Porenradienklasse für die gemessenen Proben aufgelistet.

Anhand der Abbildungen 4.4 bis 4.7 und Tabelle 4.2 kann erkannt werden, dass die am häufigsten besetzte Porenradienklasse, dominanter Porenradius  $r_{dom}$ , bei den Proben GR, Bu12 und BR5 gleich ist. Nur der feinsandig-siltige Buntsandstein Bu3 besitzt einen deutlich kleineren dominanten Porenradius mit  $0,84 \mu\text{m}$  statt  $21,14 \mu\text{m}$ . Die unterschiedlichen Porositäten (siehe Tab. 4.1) wirken sich bei den Proben mit dem gleichen dominanten Porenradius nur auf das injizierte Quecksilbervolumen aus, nicht aber auf  $r_{dom}$ . Deutlichere

Unterschiede zwischen den gemessenen Proben sind anhand der mittleren Porenradien  $r_{mittl.}$  festzustellen. Dies deutet - zusammen mit der Porenradienverteilung - darauf hin, dass die Porenstruktur der einzelnen Proben deutlich variiert, selbst wenn der dominante Porenradius bei drei Proben gleich ist.

Tabelle 4.2: Aus der Quecksilber-Injektion ermittelte Werte für den mittleren und dominanten Porenradius der Proben GR, Bu3, Bu12 und BR5.

Proben	mittlerer Porenradius [ $10^{-6} m$ ]	dominanter Porenradius [ $10^{-6} m$ ]
GR	1,79	21,14
Bu3	0,25	0,84
Bu12	2,30	21,14
BR5	6,13	21,14

Werden beispielsweise die Proben GR und BR5 verglichen, die beide eine Porosität von ungefähr 0,25 haben, so fällt auf, dass zwar  $r_{dom}$  gleich ist, aber die Porenradienverteilung sich trotz allem deutlich unterscheidet. Bei BR5 ist  $r_{mittl.}$  mit  $6,13 \cdot 10^{-6} m$  deutlich höher als derjenige der Probe GR mit  $1,79 \cdot 10^{-6} m$ .

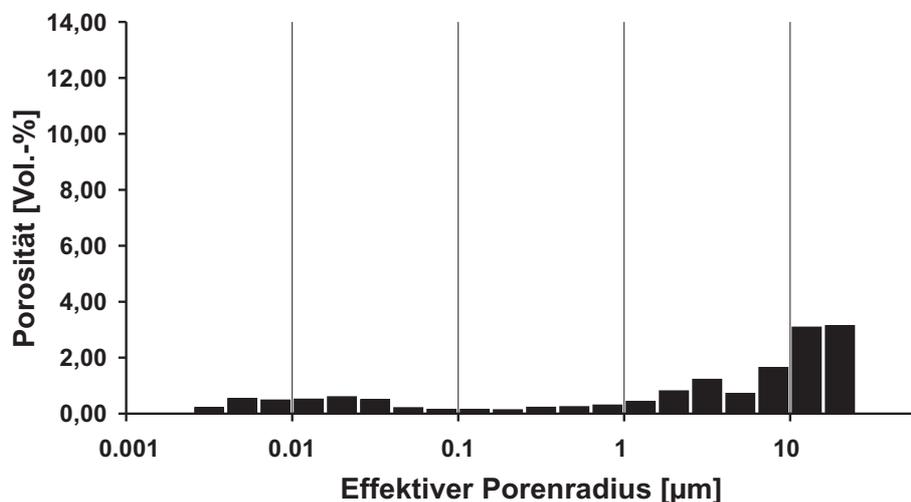


Abbildung 4.4: Mittels Quecksilberinjektion ermittelte Porenradienverteilung der Probe GR. Auf der x-Achse ist der Porenradius in  $\mu m$  aufgetragen und auf der y-Achse die für das Quecksilber zugängliche Porosität in Volumenprozent.

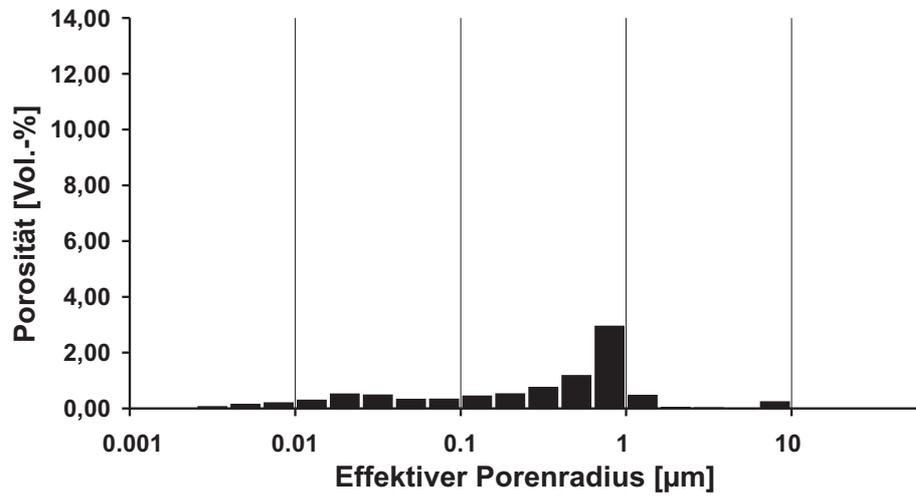


Abbildung 4.5: Porenradienverteilung der Probe Bu3.

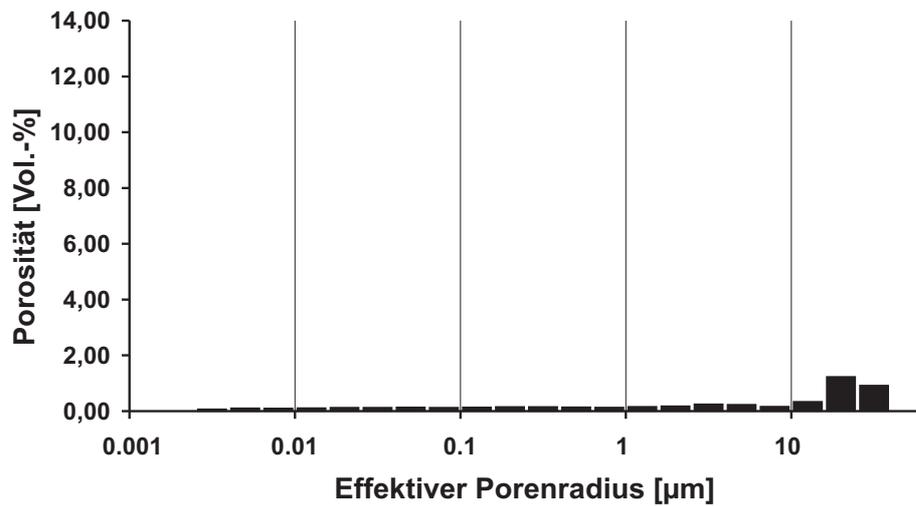


Abbildung 4.6: Porenradienverteilung der Probe Bu12.

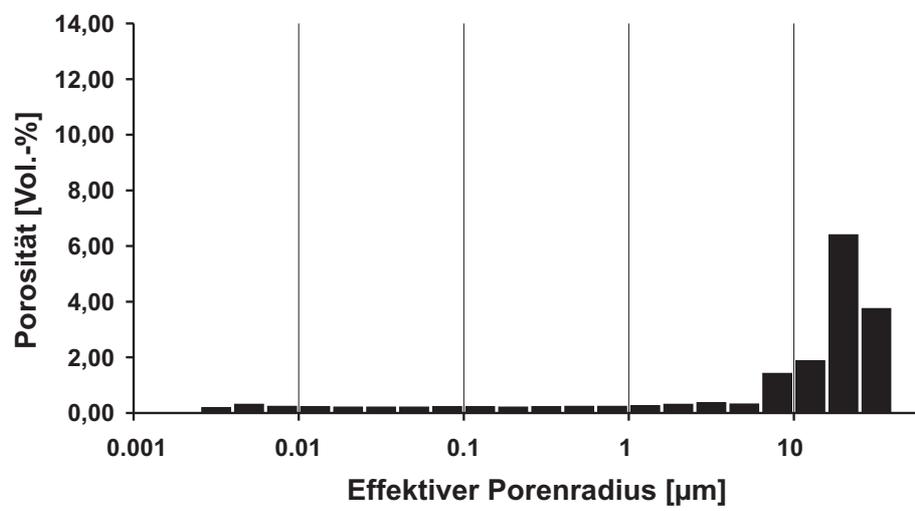


Abbildung 4.7: Porenradienverteilung der Probe BR5.

### 4.3 Innere Oberfläche

Als innere Oberfläche wird die Summe aller Grenzflächen zwischen fester Gesteinsmatrix und Porenraum bezeichnet. Folglich kann mit Hilfe der inneren Oberfläche die Porenstruktur eines Gesteins beschrieben werden. Die Kenntnis dieser petrophysikalischen Größe ist laut KNÖDEL ET AL. (1997) von besonderem Nutzen, sofern Wechselwirkungen zwischen der Feststoffphase eines Gesteins und eines Porenfluids näher untersucht werden sollen, wie z.B.:

- Grenzflächenleitfähigkeit,
- Eigenpotenzial,
- Kationenaustauschkapazität,
- Induzierte Polarisation,
- Sorption,
- elastische und anelastische Gesteinseigenschaften und
- konvektiver Stofftransport über die Kozeny-Carman-Beziehung.

Die innere Oberfläche  $S$  wird – je nachdem worauf sie bezogen wird – folgendermaßen unterschieden [Knödel et al. 1997]:

Bezogen auf das Gesamtvolumen  $V_{tot}$  der Probe:

$$S_{tot} = \frac{S}{V_{tot}} \left[ \frac{m^2}{m^3} \right] \text{ oder } \left[ \frac{1}{\mu m} \right]. \quad (4.8)$$

Bezogen auf die Trockenmasse:

$$S_m = \frac{S}{m} \left[ \frac{m^2}{kg} \right]. \quad (4.9)$$

Auf das Kornvolumen bezogen:

$$S_k = \frac{S}{V_k} \left[ \frac{1}{m} \right]. \quad (4.10)$$

Und bezogen auf das Porenvolumen:

$$S_{por} = \frac{S}{V_{por}} = S_m \cdot d_K \cdot \frac{1 - \Phi}{\Phi} \left[ \frac{m^2}{m^3} \right] \text{ oder } \left[ \frac{1}{\mu m} \right]. \quad (4.11)$$

Die einzelnen Größen der spezifischen inneren Oberfläche können mit verschiedenen Formeln ineinander umgerechnet werden, z.B. von der spezifischen inneren Oberfläche des Gesamtvolumens  $S_{tot}$  in diejenige, welche auf das Porenvolumen bezogen wird ( $S_{por}$ ):

$$S_{tot} = \frac{S}{V_{tot}} = \Phi \cdot S_{por}. \quad (4.12)$$

In dieser Arbeit wird die innere Oberfläche bezogen aufs Porenvolumen ( $S_{por}$ ) und auf die Trockenmasse ( $S_m$ ) angegeben. Ein typischer Wert für  $S_{por}$  ist laut KNÖDEL ET AL. (1997)  $10 \mu m^{-1}$  und ein von 0,1 bis  $1000 \mu m^{-1}$  gehender Wertebereich.

### 4.3.1 Messprinzip

Da die innere Oberfläche nach DIETZEL (1976) nicht direkt gemessen werden kann, wird sie aus einer eindeutig zu messenden Wechselwirkung bestimmt, der Adsorption an der inneren Oberfläche. Wenn ein Molekül eines Gases oder einer Flüssigkeit auf einen Festkörper trifft, kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen Molekül und Feststoff. Hierbei unterscheidet man zwischen Absorption (Molekül tritt in den Festkörper ein) und Adsorption (Molekül kommt nur mit der Oberfläche in Berührung). Im letzteren Fall kehrt das Molekül nicht in die gasförmige Phase zurück. Je nach wirkenden Kräften wird die Adsorption unterschieden in Physisorption, Chemisorption oder Ionosorption. Die Physisorption beruht auf van der Waals'schen Kräfte, während die Chemisorption auf chemische Reaktionen und die Ionosorption auf direkten Elektronenübergang zurückzuführen sind. Für die verwendete Messmethode ist nur die Physisorption von Gasen an der Oberfläche eines Festkörpers von Relevanz. Es wird die Menge des adsorbierten Gases (inertes Gas) in Abhängigkeit des Drucks und der Temperatur gemessen.

Die innere Oberfläche wurde mit einem Areameter gemessen, einer von der Firma STROEHLEIN und Co. in Düsseldorf hergestellten und nach dem von Haul und Dümbgen entwickelten vereinfachten BET-Verfahren funktionierenden Apparatur. Ein Foto des Areameters ist in Abb. 4.8 zu sehen. Das vereinfachte BET-Verfahren beruht auf der Messung von Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption [Haul & Dümbgen 1963].

### 4.3.2 Probenvorbereitung und Messung

Vor der Messung wurden die Proben – aufgrund der enthaltenen Tonminerale – bei einer Temperatur von weniger als  $40^\circ C$  unter Vakuum getrocknet. Anschließend muss die Oberfläche des Gesteins laut DIETZEL (1976) und KNÖDEL ET AL. (1997) von schon bei Zimmertemperatur vorhandenen Fremdmolekülen aus der Atmosphäre gereinigt werden, um eine Messverfälschung zu verhindern. Für die Reinigung werden die erhitzten Proben mit dem Messgas Stickstoff mehrmals gespült. Über Nacht wurden die Proben unter Stickstoff bei ungefähr  $5 \cdot 10^4 Pa$  und einer Temperatur von ungefähr  $50^\circ C$  ausgeheizt, um eine weitere Desorbierung der adsorbierten Fremdmoleküle zu bewirken. Da es Tonminerale

gibt, die schon ab einer Temperatur von 40 °C beeinträchtigt werden können, stellt sich im Nachhinein die Frage, ob es nicht sinnvoller gewesen wäre, die Proben bei maximal 40 °C auszuheizen. Da dies nicht getan wurde, kann nicht mit Gewissheit gesagt werden, ob die Oberfläche der Tonminerale durch zu hohe Temperaturen „beschädigt“ wurde. Nach einer Nacht kann das entstandene Gasgemisch abgepumpt und die Gefäße mit reinem Messgas gefüllt werden.

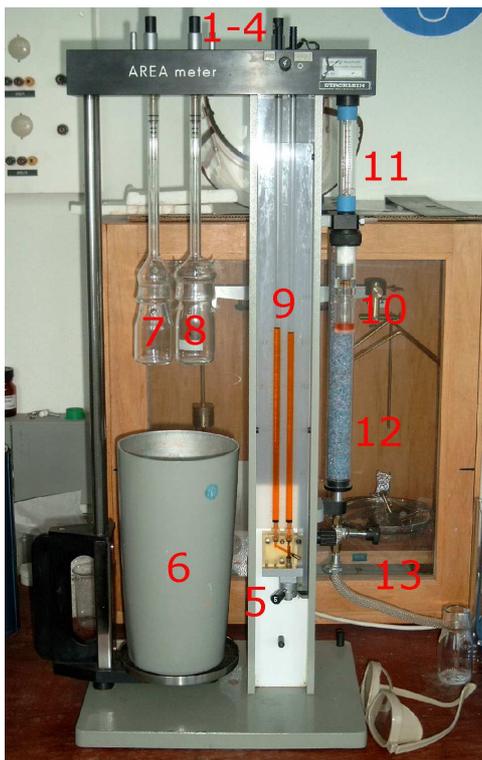


Abbildung 4.8:  
Areameters der Firma STRÖH-  
LEIN:

- 1 - 5: Ventile
- 6: Kältebad
- 7: Vergleichsgefäß
- 8: Probengefäß
- 9: Druckdifferenzmesser
- 10: Überdruckventil
- 11: Durchflussmesser
- 12: Trocknungsturm
- 13: Stickstoffeinlass

Nach Aufstecken des Probengefäßes kann Stickstoff eingeleitet werden, wobei der Gasstrom mit einem Ventil so reguliert wird, dass der Strömungsmesser (Abb. 4.8 (11)) ungefähr 20 % des maximalen Durchflusses anzeigt. Vergleichs- und Probengefäß werden in einem Wasserbad auf Zimmertemperatur temperiert bis zwischen den Gefäßen Druck- und Temperaturgleichheit besteht. Dies ist der Fall, wenn am Differenzmanometer kein merklicher Druckunterschied angezeigt wird. Anschließend wird das Wasserbad entfernt und ein Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff vorsichtig über die Gefäße geschoben. Nachdem der Temperaturengleichheit abgeschlossen ist, wird das Sperrventil (Abb. 4.8 (5)) geöffnet und es kann eine Druckdifferenz am Differenzmanometer abgelesen werden. Nach Ablesen des Messwertes wird das Ventil wieder geschlossen und Referenz- und Probengefäß können mit einem Wasserbad wieder erwärmt werden. Abschließend wird die Messapparatur noch einmal mit Stickstoff durchgespült.

Der Messbereich des Areameters ist durch eine maximale Druckdifferenz am Manome-

ter ( $\Delta h = 400$  m Flüssigkeitssäule) nach oben begrenzt. Es können nur Oberflächenwerte bis  $50 \text{ m}^2$  für eine Probeneinwaage von 1 g gemessen werden.

Da für diese Arbeit sowohl die Porenvolumen- als auch die massenspezifische innere Oberfläche interessiert, muss vor der Messung das Porenvolumen und die Trockenmasse der jeweiligen Probe bekannt sein, siehe hierzu Tab. 4.1. Aus den erhaltenen Messwerten kann die Porenvolumenspezifische innere Oberfläche mittels folgender Formel berechnet werden:

$$S_{por} = \frac{a \cdot (p_0 - p) \cdot \left[ \Delta h (k_1 + k_2) + V_k \cdot \left( \frac{p}{T_k} - \frac{p_L}{T_Z} \right) \right]}{V_{por}}, \quad (4.13)$$

mit den folgenden Messgrößen und Konstanten:

- $\Delta h$  - Höhendifferenz der Flüssigkeitsspiegel im Manometer [m];
- $p_L$  - Luftdruck [Pa];
- $T_Z$  - Raumtemperatur [K];
- $V_k$  - Kornvolumen der Probe [ $\text{m}^3$ ];
- $V_{por}$  - Porenvolumen der Probe [ $\text{m}^3$ ];
- $p_0 = 104658 \text{ Pa}$  - Sättigungsdruck des Stickstoffs;
- $T_k = 77,6 \text{ K}$  - Siedetemperatur des Stickstoffs;
- $a = 0,1177 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{K}}{\text{N}^2}$ ;
- $k_1 = 0,01363 \frac{\text{N}}{\text{K}}$ ;
- $k_2 = 6,656 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{K}}$  und
- $p = c_1 \cdot p_L - c_2 \cdot h$  - bei Abkühlung im Probengefäß einstellender Druck, mit den Konstanten  $c_1 = 0,278$  und  $c_2 = 10232 \frac{\text{Pa}}{\text{m}}$ .

### 4.3.3 Ergebnisse

In Tab. 4.3 sind die berechneten porenvolumenspezifischen inneren Oberflächen der Proben aufgelistet. Um die innere Oberfläche der einzelnen Proben mit ihrer jeweiligen Mineralogie in Kapitel 3.4 korrelieren zu können, eignet sich am besten die massenspezifische innere Oberfläche. Im Gegensatz zur Porosität, lassen sich die Proben anhand der inneren Oberflächen nicht in einzelne Gruppen aufteilen.

Die höchste massenspezifische innere Oberfläche liegt bei dem glaukonitführenden Grünsandstein **GR** vor, so weist diese Probe einen Wert von ungefähr  $3,69 \cdot 10^3 \frac{m^2}{kg}$  auf. Die hohe massenspezifische innere Oberfläche kann mit dem hohen Anteil an verschiedenen Tonmineralen und mit den enthaltenen Eisenhydroxiden erklärt werden.

Die zweithöchste massenspezifische innere Oberfläche besitzt die britische Probe **Bs4** mit  $2,03 \cdot 10^3 \frac{m^2}{kg}$ . Der hohe Wert kann bei diesem Gestein nicht alleine durch das Vorhandensein von Tonmineralen belegt werden, da diese nur in Form von „pore-filling“ Kaolinit vorkommen und dadurch die innere Oberfläche vermutlich nicht so stark wie „pore-lining“ Tonminerale beeinflussen. Allerdings besitzen die in dieser Probe vertretenen Eisenhydroxide und die sich auflösenden Feldspäte eine große Oberfläche. Aufgrund der Auflösung der Feldspäte sind nur noch Reste – „honey-combs“ – vorhanden, die mit ihrer Riffelung und ihren Lamellen eine viel größere Oberfläche besitzen als intakte Feldspäte.

An nächster Stelle kommen die Proben **BR5** und **Bu3** mit  $1,73 \cdot 10^3 \frac{m^2}{kg}$  bzw.  $1,70 \cdot 10^3 \frac{m^2}{kg}$ . Die Probe **BR5** enthält wahrscheinlich „pore-lining“ Smectit/Illit-Wechselagerungen und „pore-filling“ Kaolinit. Obwohl der Kaolinit – aufgrund seines nesterartigen Auftretens – vermutlich nur eine untergeordnete Rolle für die spezifische innere Oberfläche spielt, so ist die Bedeutung der Wechselagerungsminerale, der „honey-comb“-Strukturen der sich auflösenden Feldspäte und der akzessorisch vertretenen Eisenhydroxide umso entscheidender. Die massenspezifische innere Oberfläche des Buntsandsteins **Bu3** ist nahezu identisch mit derjenigen von der Probe **BR5**. Auch in diesem Gestein sind Tonminerale enthalten: Illit-Whisker und Illit-Rasen. Genauso wie bei **BR5** sind auch in **Bu3** Feldspäte vorhanden, die dabei sind sich aufzulösen und nur noch als „honey-combs“ vorkommen. Die Tatsache, dass der Buntsandstein viele feinsandig bis siltige Komponenten enthält, dürfte auch in eine Vergrößerung der inneren Oberfläche resultieren.

Die massenspezifische innere Oberfläche der Proben **Bu12** und **Bk** sind mit  $0,87 \cdot 10^3 \frac{m^2}{kg}$  und  $0,36 \cdot 10^3 \frac{m^2}{kg}$  am geringsten. In beiden Proben konnten nur noch als Reste vorhandene Feldspäte nachgewiesen werden. Wie schon zuvor beschrieben, besitzen diese Strukturen eine große Oberfläche. Obwohl in Probe **Bu12** im Gegensatz zu dem britischen Sandstein **Bk** keine Tonminerale nachgewiesen werden konnten, weist der Buntsandstein eine größere spezifische innere Oberfläche auf. Begründung hierfür liegt vermutlich in der kleineren Korngröße der in der Probe **Bu12** enthaltenen Körner.

Proben	$S_m \left[ 10^3 \frac{m^2}{kg} \right]$	$S_{por} \left[ 10^6 \frac{1}{m} \right]$	$d_K \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$	$\Phi$
GR	3,69	31,33	2830	0,25
Bu3	1,70	46,24	2690	0,09
Bu12	0,87	10,46	2640	0,18
Bk	0,36	5,12	2710	0,16
BR5	1,73	15,01	2740	0,24
Bs4	2,03	27,95	2820	0,17

Tabelle 4.3:

Berechnete Werte für die massen- und porenvolumenspezifische innere Oberfläche mittels Gleichung (4.9) und (4.13), mit dem Pycnometer ermittelte Korndichte  $d_K$  und Porosität  $\Phi$ .

## 4.4 Permeabilität

Die Permeabilität ermöglicht eine Aussage über die Fluid-Durchlässigkeit durch den Porenraum eines Gesteins. Sie wird besonders durch die Struktur der Porenräume geprägt. Die Permeabilität kann in folgende Arten unterschieden werden:

- Gesteinspermeabilität (zusammengesetzt aus inter- und intragranularer Permeabilität),
- Riss- und Kluftpermeabilität,
- kavernöse Permeabilität und
- Gebirgspermeabilität (Mittelwert über ein größeres Gesteinsvolumen).

### 4.4.1 Messprinzip

Damit ein Fluid – Gas oder Flüssigkeit – durch ein Gestein fließen kann, ist ein durchströmbares Porensystem und ein hydraulischer Gradient als treibende Kraft erforderlich. Wie groß die Menge des durch ein Gestein strömenden Fluids ist, hängt laut DEBSCHÜTZ (1995) von vielerlei Faktoren ab, wie:

- wirksamer Porenquerschnitt,
- Betrag des treibenden Gradienten,
- innere Reibung und Trägheit des Fluids.

Wie stark diese Faktoren jeweils die hydraulische Durchlässigkeit beeinflussen, wird von der Geometrie des Porennetzwerks und der Größe des hydraulischen Gradienten bestimmt.

**Gesetz von D'ARCY** Schon im Jahre 1856 führte der französische Ingenieur HENRI D'ARCY Strömungsmessungen mit Wasser an losen Sandpackungen durch. Die von ihm verwendete Messapparatur ist in Abb. 4.9 dargestellt.

Bei seinen Strömungsexperimenten fand D'ARCY heraus, dass die pro Zeiteinheit durch die lose Sandpackung strömende Flüssigkeitsmenge proportional zu der Steighöhen-differenz der beiden Manometer am Ein- und Ausgang der Probe und der Querschnittsfläche der Probe ist:

$$Q = k_f \cdot A \cdot \frac{h_2 - h_1}{z_2 - z_1} = k_f \cdot A \cdot \frac{\Delta h}{L}. \quad (4.14)$$

$k_f$  ist eine Proportionalitätskonstante und wird auch als Permeabilitätskoeffizient bezeichnet,  $Q$  ist die Durchflussrate (Durchflussvolumen pro Zeit).

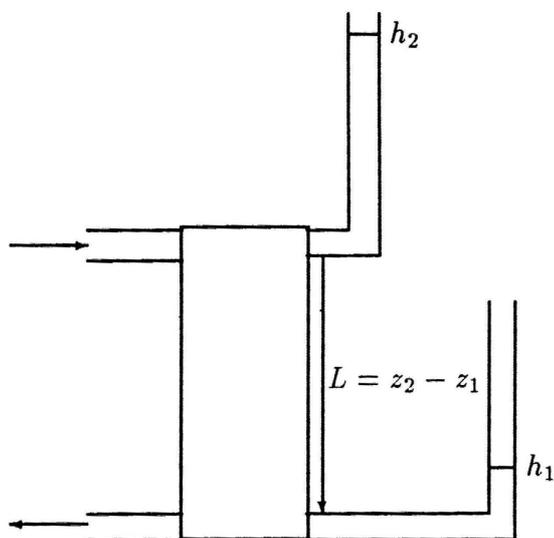


Abbildung 4.9:  
Schematische Skizze der von  
D'ARCY verwendeten Mes-  
sapparatur.

Da in dieser Form der D'ARCY-Gleichung die Viskosität der Flüssigkeit nicht mit eingeht, gilt die Gleichung nur für Wasser als strömendes Medium. Um eine charakteristische Permeabilität  $K$  der Sandpackung für verschiedene Fluide zu erhalten, wurde die D'ARCY-Gleichung folgendermaßen variiert [Debschütz 1995]:

$$Q = \frac{K}{\eta} \cdot A \cdot \frac{\Delta p}{L}, \quad (4.15)$$

Hierbei gilt:

- $L = z_2 - z_1$ ,
- $p_{1,2} = h_{1,2} \cdot d_{fluid} \cdot g$  - Druck an den Stirnflächen der Probe,
- $\Delta p$  - Druckdifferenz ( $p_1 - p_2$ ) zwischen den Stirnflächen der durchstömten Probe (Ein- und Ausgangsdruck),
- $d_{fluid}$  - Dichte des Strömungsfluids und
- $g$  - Erdbeschleunigung.

Für diese Form der D'ARCY-Gleichung gelten nach DEBSCHÜTZ (1995) eine Reihe von Einschränkungen. So ist sie nur für eine inkompressible Flüssigkeit gültig, deren Strömung keine Beeinflussung durch andere als viskose Kräfte und dem Druckgradienten erfährt. Eine solche Strömung wird als viskos und laminar bezeichnet. Des Weiteren muss die

Strömungsgeschwindigkeit an der Kapillarwand verschwinden und die Strömung isotherm sein. Auch dürfen zwischen dem Porenfluid und dem Gestein keine Reaktionen stattfinden.

Die Permeabilität besitzt die Dimension einer Fläche und wird noch oft zu Ehren von Herrn D'ARCY in der Einheit *Darcy* (D) angegeben. Ein Gestein besitzt eine Permeabilität von einem *Darcy*, wenn eine Flüssigkeit, welche eine Viskosität von 1 cP besitzt und auf die ein Druckgradient von 1 *Atm/cm* wirkt, mit einer Geschwindigkeit von 1 *cm/s* durch das Gestein fließt. In SI-Einheiten ausgedrückt:

$$1 D = 0,9869 \cdot 10^{-12} m^2 \approx 1 \cdot 10^{-12} m^2. \quad (4.16)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Permeabilität mit einem Gaspermeameter bestimmt. Da Gas ein kompressibles Fluid ist, kann das D'ARCY-Gesetz in der Form von Gleichung (4.15) keine Verwendung finden. Bei Messung der Strömungsrate unter Atmosphärendruck ergibt sich nach SACHS (1982) – unter Berücksichtigung der Expansion des Gases entlang des Fließweges – folgende Gleichung für die Permeabilität:

$$K = \frac{Q \cdot \eta \cdot L}{A} \cdot \frac{p_L}{\Delta p \cdot \bar{p}}. \quad (4.17)$$

Die Gleichung (4.17) wird im Rahmen dieser Arbeit für die Auswertung der Permeabilitätsmessungen genutzt.

Im Vergleich zu Flüssigkeiten kann – bei gleichem Druckgradienten – ein größeres Gasvolumen durch eine Kapillare fließen, als von der D'ARCY-GLEICHUNG vorhergesagt wird. Ursache hierfür ist, dass Gas nicht nur kompressibel ist, sondern auch ein anderes Strömungsverhalten als Flüssigkeiten aufweist: Im Gegensatz zu Flüssigkeiten wird die Strömungsgeschwindigkeit von Gasen an der Kapillarwand nicht null. Das führt dazu, dass der viskosen Strömung eine sogenannte Gleitströmung überlagert ist. Um eine vom Strömungsmedium unabhängige Permeabilität zu erhalten, wurde von KLINKENBERG folgende Korrektur eingeführt [Klinkenberg 1941]:

$$K_t = K_a \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{\bar{p}}\right), \quad (4.18)$$

mit:

- $K_t$  - wahre Permeabilität,
- $K_a$  - scheinbare (gemessene) Permeabilität und
- $\alpha$  - KLINKENBERG-Konstante.

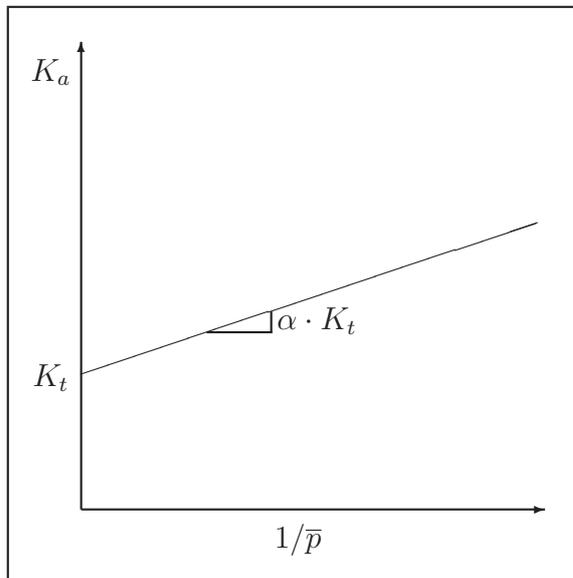


Abbildung 4.10:  
Grafische Darstellung einer Permeabilitätsmessung zur Ermittlung der KLINKENBERG-Korrektur aus [Debschütz 1995].

Mit Erhöhung des Druckes nimmt die Geschwindigkeit an der Kapillarwand ab, wodurch sich die gemessene Permeabilität verringert. Folglich ist die gemessene Permeabilität vom mittleren Porendruck abhängig, weshalb die Messungen zur Ermittlung dieser Korrektur bei verschiedenen mittleren Porendrücken durchgeführt werden. Die gemessenen Permeabilitäten werden dann gegen den Kehrwert des mittleren Porendrucks in einem Diagramm aufgetragen (Abb. 4.10). Aus dem Schnittpunkt der resultierenden Geraden mit der y-Achse ergibt sich die wahre Permeabilität  $K_t$  des Gesteins. Die KLINKENBERG-Konstante  $\alpha$  lässt sich aus dem Quotienten der Steigung der Geraden und der wahren Permeabilität ermitteln ( $\alpha = m/K_t$ ).

Zwischen der KLINKENBERG-Konstanten und dem Verhältnis von mittlerer freier Weglänge  $\lambda$  zum Kapillarradius  $r$  besteht nach KLINKENBERG (1941) folgende Beziehung:

$$\frac{4\lambda}{r} = \frac{\alpha}{\bar{p}}. \quad (4.19)$$

Die Abhängigkeit der KLINKENBERG-Konstanten von der mittleren freien Weglänge der Moleküle resultiert in einer Abhängigkeit von dem für die Messungen genutzten Gas. Für unterschiedliche Messgase können folglich für dasselbe Gestein verschiedene Werte von  $\alpha$  erhalten werden. Bei der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich Stickstoff als Messgas verwendet.

Neben den schon angesprochenen viskosen Kräften (Reibungskräfte), können bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zusätzlich Trägheitskräfte auftreten, was dazu führt, dass das D'ARCY-Gesetz seine Gültigkeit verliert.

Um den Einfluss von Trägheitskräften für die Permeabilitätsmessungen berücksichtigen zu können, wurde von FORCHHEIMER ein allgemeiner gültiges nicht-lineares Fließgesetz vorgeschlagen [Forchheimer 1901]:

$$-\nabla p = a \cdot \eta \cdot \vec{u} + b \cdot d_{fluid} \cdot |\vec{u}| \cdot \vec{u}, \quad (4.20)$$

mit:

- a - Koeffizient des viskosen Fließwiderstands,
- b - Koeffizient des Inertial-Fließwiderstands,
- u - Filtrationsgeschwindigkeit  $Q/A$  und
- $\eta$  - Dichte des Fließmediums.

Die in dieser Gleichung enthaltenen Kräfte – viskose Kraft und Trägheitskraft – wirken dem treibenden Druckgradienten entgegen. Bei laminarer Strömung – sprich kleinen Strömungsgeschwindigkeiten – überwiegt die viskose Kraft und die Trägheitskraft wird vernachlässigbar. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nimmt allerdings die Trägheitskraft zu, bis sie schließlich den Strömungsprozess dominiert.

Bis zu welcher Grenze das D'ARCY-Gesetz Gültigkeit besitzt und ab wann das nicht-lineare Fließgesetz von FORCHHEIMER zu nutzen ist, wird durch das dimensionslose Verhältnis von Trägheitskraft zu Reibungskraft – welches analog zu der in der Hydrodynamik verwendeten REYNOLDS-Zahl  $Re$  ist – beschrieben [Debschütz 1995]:

$$Re = \frac{b \cdot d_{fluid} \cdot u^2}{a \cdot \eta \cdot u}. \quad (4.21)$$

Der Quotient  $b/a$  hat die Dimension einer Länge, da a dem Kehrwert der Permeabilität entspricht und b dimensionsmäßig eine reziproke Länge ist.

Nach DEBSCHÜTZ (1995) tritt in porösen Medien keine echte turbulente Strömung auf. Das nicht-lineare Fließgesetz von FORCHHEIMER ist aber für Medien von Bedeutung, in denen Trägheitskräfte aufgrund folgenden Zusammenhangs entstehen: In einem Gestein kann es infolge der Konstriktivität des Porennetzwerkes in Porenhälsen zu einer Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit kommen, in Porenbäuchen hingegen zu einer Abnahme. Die infolge von Geschwindigkeitsänderungen auftretende Beschleunigung führt zur Entstehung von Trägheitskräften.

Treten bei Durchflussmessungen in einem Gestein Trägheitskräfte auf, so wird für die Auswertung der Kehrwert der gemessenen Permeabilität  $K_a$  gegen  $(u \cdot d_{fluid})/\eta$  aufgetragen.

Nach FORCHHEIMER lässt sich die entstehende Gerade mit Hilfe folgender Gleichung ausdrücken:

$$\frac{1}{K_a} = a + b \cdot u \cdot \frac{d_{fluid}}{\eta}, \quad (4.22)$$

mit:

- a - Kehrwert der Permeabilität bei  $Q = 0$ ,
- b - FORCHHEIMER-Konstante.

Bei Verwendung eines Gases als Strömungsmedium, ändert sich die Gleichung folgendermaßen:

$$\frac{1}{K_a} = a + b \cdot \frac{Q \cdot p_L \cdot M}{A \cdot \eta \cdot R \cdot T}, \quad (4.23)$$

mit:

- M - Molekulargewicht des Strömungsmediums,
- R - universelle Gaskonstante und
- T - absolute Temperatur der Messung.

#### 4.4.2 Messdurchführung

Die Permeabilitäten der einzelnen Proben wurden mit einem Gaspermeameter gemessen, das ein Eigenbau des Instituts für Geophysik der TU Clausthal ist (Abb. 4.11).

Die Proben mussten vor der Messung im Vakuumschrank bei weniger als 40 °C getrocknet werden, um eine Beeinflussung der Tonminerale zu vermeiden. Zu Beginn der Messung wird die von einem Vitonschlauch umhüllte zu messende Probe in eine triaxiale Hassler-Zelle (Abb. 4.11 (1)) eingebaut. Zur Ermittlung der Permeabilität der Gesteinsprobe wird der Durchfluss eines Gases – hier Stickstoff – durch die Probe bei verschiedenen Injektionsdrücken (Differenzdruck) gemessen. An der Ausgangsseite der Gesteinsprobe herrscht während des Versuchs ein atmosphärischer Hinterdruck  $p_H$ . Da für die KLINKENBERG-Korrektur verschiedene mittlere Porendrücke erforderlich sind, wird die Messung bei unterschiedlichen Vorderdrücken durchgeführt.

Wichtige Kenngrößen für jede Messung sind neben Durchmesser und Länge der Probe auch der Luftdruck und die Temperatur.



Abbildung 4.11:  
Foto des Gaspermeameters.  
1 - Hassler-Zelle,  
2 - Durchflussmesser und  
3 - Differenzdruckaufnehmer.

#### 4.4.3 Auswertung

Die Messapparatur gibt das durch die Probe fließende Gasvolumen für Normbedingungen (Druck  $p = 1013,25 \cdot 10^2 \text{ Pa}$  und  $273,15 \text{ K}$ ) an. Die mit Hilfe von Kalibrationskurven korrigierten Durchflusswerte  $Q_{\text{Anzeige}}$  müssen folglich erst in Laborbedingungen überführt und unter Verwendung der Zustandsgleichung für ideale Gase umgerechnet werden in:

$$Q_{\text{wahr}} = \frac{p_1 \cdot Q_{\text{Anzeige}}}{T_1} \cdot \frac{T_L}{p_L}, \quad (4.24)$$

mit:

- $p_1$  - Normdruck ( $1013,25 \cdot 10^2 \text{ Pa}$ ),
- $p_L$  - Luftdruck im Labor,
- $T_1$  -  $273,15 \text{ K}$  und
- $T_L$  - Lufttemperatur im Labor.

Nach Ermittlung von  $Q_{\text{wahr}}$  kann mit Hilfe von Gleichung (4.17) die scheinbare Permeabilität  $K_a$  berechnet werden. Die wahre Permeabilität ergibt sich durch anschließende Anwendung der KLINKENBERG-Korrektur nach Gleichung (4.18).

Auf Grundlage der theoretischen Überlegungen von KOZENY, CARMAN und KLINKENBERG, welche aussagten, dass sowohl die wahre Permeabilität, als auch die KLINKENBERG-Konstante vom effektiven hydraulischen Radius des Fließweges durch die Probe

abhängen, stellte sowohl RIECKMANN als auch JONES eine empirische Gleichung zwischen  $K_t$  und  $\alpha$  auf [Debschütz 1995]:

$$\text{RIECKMANN : } \quad \alpha = 1,41 \cdot 10^{-7} \cdot K_t^{-0,37} \quad (4.25)$$

$$\text{JONES : } \quad \alpha = 8,98 \cdot 10^{-7} \cdot K_t^{-0,33} \quad (4.26)$$

Mit diesen beiden Beziehungen wurden die ermittelten KLINKENBERG-Konstanten verglichen um zu überprüfen, ob noch weitere Korrekturen nötig sind.

#### 4.4.4 Ergebnisse

In Tab. 4.4 sind die ermittelten Permeabilitäten für alle Proben aufgelistet, mit Ausnahme von Bu12, da diese während der Messung zerbrochen ist.

Proben	$K_t$ [ $10^{-15} m^2$ ]
GR	330,23
Bu3	0,02
Bk	1974,40
BR5	4645,12
Bs4	423,45

Tabelle 4.4:  
Ermittelte Werte für die wahren Permeabilitäten der Proben GR, Bu3, Bk, BR5 und Bs4.

Wie anhand von Tab. 4.4 deutlich zu erkennen ist, unterscheiden sich die Permeabilitäten der einzelnen Proben teilweise sehr stark voneinander. So weist der rote Runcorn-Sandstein (BR5) mit über  $4600 \cdot 10^{-15} m^2$  die höchste Permeabilität auf, der Buntsandstein Bu3 mit ungefähr  $0,02 \cdot 10^{-15} m^2$  die geringste. Das bedeutet, dass die Permeabilitäten über eine Spanne von mehr als  $10^5$  variieren.

Die Permeabilität wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst:

- Porosität,
- spezifische innere Oberfläche (mit Porengröße, Verteilung, Porenform und Morphologie der Porenoberfläche),
- Vernetzung der Porenkanäle,
- Tortuosität,
- Kompaktion und
- Zementation.

Tabelle 4.5: Beeinflussung der Permeabilität durch verschiedene Faktoren.

↑ = zunehmend, ↓ = abnehmend.

	Porosität	innere Oberfläche $S_m$	Tortuosität	Permeabilität
↓ Korngröße	-	↑	-	↓
↓ Sortierung	↓	-	↑	↓
↑ Kompaktion	↓	↓	↑	↓
↑ Tongehalt	↓	↑	↑	↓
↑ Zementation	↓	↓	↑	↓

In Tab. 4.5 sind die Zusammenhänge zwischen der Permeabilität und den wichtigsten Einflüssen aufgezeigt. Der Glaukonitsandstein **GR** weist mit mehr als  $300 \cdot 10^{-15} m^2$  eine deutlich geringere Permeabilität auf als ursprünglich – anhand der mineralogischen Untersuchungen – angenommen. Grund hierfür sind vermutlich die enthaltenen Tonminerale (siehe Kapitel 3.4.1), die die Permeabilität deutlich herabsetzen können (siehe auch Tab. 4.5). So ist die porenvolumenspezifische innere Oberfläche der Probe mit einem Wert von  $31,33 \cdot 10^6 m^{-1}$  im Verhältnis zu den anderen Proben relativ hoch (siehe Tab. 4.3). Verglichen mit den anderen Sandsteinen, ist der dominante Porenradius  $r_{dom}$  mit  $21,14 \cdot 10^{-6} m$  zwar so groß wie bei den anderen Proben, der mittlere Porenradius  $r_{mittl.}$  ist hingegen mit nur  $1,79 \cdot 10^{-6} m$  sehr klein. Auch die starke Quarzzementation setzt die Permeabilität der Probe deutlich herab. Die gute Sortierung, geringe Kompaktion, hohe Porosität und die elongierten bis „oversized“ Poren bewirken allerdings eine Vergrößerung der Permeabilität.

Der feinsandig-siltige Buntsandstein **Bu3** besitzt mit  $0,02 \cdot 10^{-15} m^2$  die geringste Permeabilität. Dies wird durch mehrere Faktoren bewirkt. Zum einen sorgt die kleine Korngröße zusammen mit der mäßigen bis schlechten Sortierung schon für eine Herabsetzung der Permeabilität, zum anderen wird dies durch die relativ starke Kompaktion und die geringe Porosität von nur 0,09 noch verstärkt. Da die vorhandenen Porenräume sekundär durch Auflösung von Feldspäten entstanden sind, kommen sie auch eher isoliert vor und bilden aufgrund der schlechten Vernetzung teilweise Totporenräume, was zu einer deutlichen Verringerung der Permeabilität führt. Auch die intensiven Hämatit- und vereinzelt Quarzzemente tragen zusammen mit den als „pore-lining“ und sogar als „pore-bridging“ Illite auftretenden Tonmineralen zu der geringen Permeabilität bei. Folglich ist die porenvolumenspezifische innere Oberfläche mit einem Wert von  $46,24 \cdot 10^6 m^{-1}$  auch deutlich größer als von sämtlichen anderen Proben (siehe Tab. 4.3). Sowohl  $r_{dom}$  als auch  $r_{mittl.}$  sind mit  $0,84 \cdot 10^{-6} m$  bzw.  $0,25 \cdot 10^{-6} m$  sehr klein. Bei dieser Probe addieren sich alle die Permeabilität beeinflussenden Faktoren derart, dass die Permeabilität des Gesteins sehr stark herabgesetzt wird.

Die Probe **Bk** weist mit ungefähr  $2000 \cdot 10^{-15} m^2$  die zweithöchste Permeabilität der gemessenen Proben auf. Die hohe Permeabilität resultiert hauptsächlich aus der guten – wenn auch leicht bimodalen – Sortierung, der geringen Kompaktion und daraus, dass die „oversized“ Poren gut miteinander vernetzt sind. Die Porosität ist mit 0,16 verhältnismäßig hoch und die porenvolumenspezifische innere Oberfläche mit  $5,12 \cdot 10^6 m^{-1}$  auch eher gering. Dem entgegen wirken die starke Zementation – die sich in deutlicher Quarz-Zementbildung, poikilitischen Kalcit-Nestern und intensiven Hämatitüberzügen äußert – und die vorhandenen Tonminerale (siehe Kapitel 3.4.4).

Der Runcorn-Sandstein **BR5** besitzt mit mehr als  $4600 \cdot 10^{-15} m^2$  die höchste Permeabilität. Dies wird vor allem durch den großen dominanten und mittleren Porenradius ( $21,14 \cdot 10^{-6} m$  bzw.  $6,13 \cdot 10^{-6} m$ ) bewirkt und durch die gute Vernetzung der langgezogenen Poren. Auch die hohe Porosität von 0,24 und die gute Sortierung tragen zu der hohen Permeabilität bei. Verringert wird die Permeabilität jedoch durch die starke Quarzzementation und die in der Probe enthaltenen Tonminerale, die allerdings nur im Poreninneren vorkommen („pore-filling“) – siehe Kapitel 3.4.5 – und dadurch die Permeabilität nicht so stark wie „pore-lining“ Tonminerale beeinflussen (siehe auch Abb. 3.11). Auch die relativ hohe Kompaktion des Gesteins wirkt auf eine geringere Permeabilität hin. Die porenvolumenspezifische innere Oberfläche ist mit  $15,01 \cdot 10^6 m^{-1}$  eher mittelmäßig.

Der Shenstone-Sandstein **Bs4** besitzt mit mehr als  $400 \cdot 10^{-15} m^2$  –verglichen zu den anderen Proben – eine mittlere Permeabilität. Die Probe hat mit ihren grobsandigen Körnern eine relativ große Korngröße, was zusammen mit der relativ hohen Porosität von 0,17 zu einer Vergrößerung der Permeabilität führt. Verringert wird diese allerdings durch die schlechte Sortierung und dadurch, dass die meisten Poren eher eckig und nur untergeordnet langgestreckt sind. Zwar liegt auch eine relativ starke Zementation vor, allerdings tritt diese teilweise nesterartig auf, wodurch die Permeabilität weniger beeinflusst wird. Die porenvolumenspezifische innere Oberfläche ist mit  $27,95 \cdot 10^6 m^{-1}$  verhältnismäßig hoch und setzt damit möglicherweise auch die Permeabilität der Probe herab. Die mäßige Kompaktion und die nur im Inneren des Porenraums vorkommenden Tonminerale („pore-filling Kaolinit“) bewirken, dass die Permeabilität des Sandsteins eher mittelmäßig ist.

In Tabelle 4.6 sind alle im Rahmen dieser Arbeit bestimmten petrophysikalischen Größen zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der petrophysikalischen Parameter:  $d_K$  - Korndichte;  $\Phi$  - Porosität;  $S_m$  - massenspezifische innere Oberfläche;  $S_{por}$  - porenvolumenspezifische innere Oberfläche;  $K_t$  - Permeabilität;  $r_{dom}$  - dominanter Porenradius;  $r_{mittl.}$  - mittlerer Porenradius;  $\kappa$  - volumenspezifische Suszeptibilität.

Proben	GR	Bu3	Bu12	Bk	BR5	Bs4
$d_K \left[ \frac{kg}{m^3} \right]$	2830	2690	2640	2710	2740	2820
$\Phi [-]$	0,25	0,09	0,18	0,16	0,24	0,17
$S_m \left[ 10^3 \frac{m^2}{kg} \right]$	3,69	1,70	0,87	0,36	1,73	2,03
$S_{por} \left[ 10^6 \frac{1}{m} \right]$	31,33	46,24	10,46	5,12	15,01	27,95
$K_t \left[ 10^{-15} m^2 \right]$	330,23	0,02	-	1974,40	4645,12	423,45
$r_{dom} \left[ 10^6 \frac{1}{m} \right]$	21,14	0,84	21,14	-	21,14	-
$r_{mittl.} \left[ 10^6 \frac{1}{m} \right]$	1,79	0,25	2,30	-	6,13	-
$\kappa \left[ 10^{-6} \right] SI$	48,73	57,60	14,18	21,76	9,14	60,54



# Kapitel 5

## SIP-Messungen

### 5.1 Probenvorbereitung und Messdurchführung

Für die SIP-Messungen wurden Proben mit einem Durchmesser von ungefähr 20 mm und einer Länge von 35 bis 40 mm aus den Sandsteinen gebohrt. Diese Proben wurden zunächst im Vakuum bei einer Temperatur von ungefähr 35 °C getrocknet, um die enthaltenen Tonminerale nicht zu beeinflussen oder zu zerstören. Pro Sandstein wurden mehrere „Schwesterproben“ hergestellt.

Für die zuvor erwähnten Vergleichsmessungen wurden die Proben im Vakuum mit Clausthaler Leitungswasser bzw. „Birminghamer Grundwasser“ gesättigt. Anschließend wurden sie über eine längere Zeit stehen gelassen, damit sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen der Gesteinsprobe und dem Sättigungsfluid einstellen konnte. Für jedes Porenfluid wurden bei jeder Probe zwei SIP-Messungen im Frequenzbereich von 12 kHz bis 2,9 bzw. 1,4 mHz durchgeführt. Die Wiederholungsmessung diente zur Überprüfung, ob sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hatte und die Messungen somit reproduzierbar sind.

Für die eigentliche Arbeit wurden die Sandsteinproben zunächst mit Natriumchlorid- und Kalziumchlorid-Lösungen gesättigt und anschließend die elektrischen Spektren aufgenommen. Dabei wurde so vorgegangen, dass die Konzentration der jeweiligen Salzlösung schrittweise verdoppelt wurde. Begonnen wurde sowohl bei Natrium- als auch bei Kalziumchlorid mit einer Konzentration, die einer Leitfähigkeit des Sättigungsfluids von  $\sigma_w \approx 100 \text{ mS/m}$  entspricht. Die Salzkonzentration wurde sowohl bei der Natriumchlorid- als auch bei der Kalziumchloridlösung schrittweise bis auf  $\sigma_w \approx 2000 \text{ mS/m}$  erhöht. Nach jedem Sättigungsschritt wurden die Proben zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts in dem Sättigungsfluid mindestens eine Woche stehen gelassen und anschließend die elektrischen Spektren bestimmt.

Mit folgender Formel wurde bestimmt, wieviel Salz zum Anrühren der jeweiligen Konzentration für Kalziumchlorid genutzt wurde:

$$x = \frac{m_M(\text{CaCl}_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})) \cdot c}{m_M(\text{CaCl}_2)}, \quad (5.1)$$

mit  $m_M [ - ]$  = relative Molekülmasse und  $c$  = Konzentration in  $g/l$ .

Die Formel berücksichtigt das im Kalziumchlorid enthaltene Kristallwasser und gibt an, welche Salzmenge nötig ist, um die gewünschte Menge an reinem Kalziumchlorid zu erhalten. Für Aluminiumchlorid wurde entsprechend verfahren, allerdings mit dem Unterschied, dass hier 6 statt 2 Kristallwasser enthalten sind. Da Natrium- und Kaliumchlorid in reiner Form vorkommen, muss kein Kristallwasser berücksichtigt werden.

In Tabelle 5.1 sind die berechneten Salzmenge der verschiedenen Salze für alle Konzentrationen bzw. Fluidleitfähigkeiten aufgelistet.

Tabelle 5.1: Berechnete Salzmenge der verschiedenen Salze für alle Fluidleitfähigkeiten. Zahlen in Klammern weisen auf von  $\text{NaCl}$  und  $\text{CaCl}_2$  abweichende Leitfähigkeiten für  $\text{KCl}$  und  $\text{AlCl}_3$  hin.

$\sigma_w [mS/m]$	$\text{NaCl} [g/l]$	$\text{CaCl}_2 [g/l]$	$\text{KCl} [g/l]$	$\text{AlCl}_3 [g/l]$
25	0,125	0,166	0,125	0,226
45	0,250	0,331	0,250	0,453
90 (K + Al: 110)	0,500	0,662	0,500	0,905
180 (K: 220)	1,000	1,324	1,000	1,810
350 (K: 410, Al: 360)	2,000	2,649	2,000	3,620
630 (K: 750, Al: 610)	4,000	5,298	4,000	7,240
1200 (K: 1450, Al: 1050)	8,000	10,595	8,000	14,480
2100 (K: 2350, Al: 1850)	16,000	21,190	16,000	28,960

Zu Beginn der Untersuchungen wurde versucht, die Proben nach den Messungen erst mal in demineralisiertem Wasser zu wässern, bevor sie unter Vakuum getrocknet werden sollten. Allerdings zeigte sich, dass die Sandsteinproben innerhalb kürzester Zeit – ungefähr einer Stunde – anfangen kaputt zu gehen. Ursache hierfür ist vermutlich der starke Unterschied in der Ionenkonzentration zwischen der Probe und dem Porenfluid und dem demineralisierten Wasser außerhalb der Probe. So wird vermutet, dass sich der die einzelnen Körner in der Probe zusammenhaltende Zement durch chemische Reaktionen auflöste und dadurch einzelne Körner aus der Probe herausgelöst wurden.

Um eine Zerstörung zu vermeiden, wurden die Proben nach der Messung zunächst in einer leicht verdünnten Salzlösung „gewässert“, bevor sie wieder unter Vakuum getrocknet und mit der nächst höheren Salzkonzentration gesättigt wurden. Auf diese Art und Weise

wurde jedoch in Kauf genommen, dass sich beim Trocknen innerhalb der Probe Salzkristalle ausbilden konnten. Da mit ansteigender Salzkonzentration gearbeitet wurde, ist der Verbleib vom Salz im Porenraum eher als unkritisch zu sehen.

Bei einigen wenigen Proben wurde die Salzkonzentration auf eine minimale Leitfähigkeit des Sättigungsfluids von  $\sigma_w \approx 25 \text{ mS/m}$  eingestellt. Diese geringe Leitfähigkeit war jedoch gerade beim Glaukonitsandstein (GR) sehr kritisch, da sich einzelne Glaukonitkörner aus der Probe herauslösten.

Im Laufe der Messungen erwies es sich als sinnvoll, zusätzlich zu Natrium- und Kalziumchlorid noch weitere Salzarten zu nutzen, um die Abhängigkeit der Spektren von der (chemischen) Zusammensetzung des Porenfluids umfassender untersuchen zu können. Hierfür fiel die Wahl auf Kalium- und Aluminiumchlorid. Aufgrund der in den (meisten) Proben auftretenden Kalium-reichen Tonminerale wurde vermutet, dass sich mit Kaliumchlorid noch stärkere SIP-Effekte ergeben würden als mit den anderen Salzarten. Aluminiumchlorid wurde ausgewählt um neben dem einwertigen Natrium und zweiwertigen Kalzium auch eine dreiwertige Ionenart zu haben. Für jede Salzart wurde eine eigene Schwesterprobe verwendet.

Die ursprüngliche Aufgabenstellung war, die Abhängigkeit der gemessenen elektrischen Spektren von der (chemischen) Zusammensetzung des Porenfluids zu untersuchen. Da sich jedoch je nach Gestein für gleiche Porenfluide unterschiedliche Spektren ergaben, werden die Messergebnisse im Folgenden für die unterschiedlichen Sandsteine getrennt vorgestellt.

## 5.2 Messergebnisse

### Vergleichsmessungen: Clausthaler Leitungswasser - Birminghamer „Grundwasser“

Wie schon in Kapitel 3.3 darauf hingewiesen, erfolgte die Auswahl der Proben anhand der elektrischen Spektren. Hierfür wurden die Proben zum einen mit Clausthaler Leitungswasser und zum anderen mit einer synthetischen Lösung gemessen, die dem Birminghamer Grundwasser entspricht. Die chemische Zusammensetzung der beiden Lösungen ist in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Chemische Zusammensetzung und elektrische Leitfähigkeit der verwendeten Porenfluide.

Sättigungsfluid	$Ca^{2+}$ [mg/l]	$Mg^{2+}$ [mg/l]	$Na^+$ [mg/l]	$Zn^{2+}$ [mg/l]	$Sr^{2+}$ [mg/l]	$Fe^{3+}$ [mg/l]	$\sigma$ [mS/m] für 20 °C
Clausthaler Leitungswasser	6,61	2,56	6,38	0,10	0,03	0,10	$\approx 10$
Birminghamer „Grundwasser“	60	30	34	0	0	0	$\approx 67$

Auf diese Weise wurden pro Probe sowohl für die Amplitude des spezifischen elektrischen Widerstandes als auch für die Phasenverschiebung zwei Spektren erhalten. Die SIP-Messungen ergaben, dass sich nicht nur der spezifische elektrische Widerstand in Abhängigkeit des Porenfluids ändert, sondern auch das Spektrum der Phasenverschiebung. Die Leitfähigkeit der Proben war erwartungsgemäß jeweils für die Messung mit der leitfähigeren Lösung größer als bei jenen mit dem Clausthaler Leitungswasser. Bei den Spektren der Phasenverschiebung war hingegen kein einheitlicher Trend zu erkennen. Folgendes Verhalten konnte festgestellt werden:

1. Probe Bu3: Phasenmaximum bei beiden Sättigungsfluiden, Intensität des Phasenmaximums bei Messung mit Clausthaler Leitungswasser kleiner und bei größeren Frequenzen (Abb. A.2).
2. Probe Bk: Phasenmaximum bei Clausthaler Leitungswasser und konstanter Phasenwinkel bei der synthetischen Lösung (Abb. A.4).
3. Proben GR und BR5: Mit beiden Porenfluiden Phasenmaximum, Intensität bei Clausthaler Leitungswasser größer, nahezu keine Verschiebung des Phasenmaximums (Abb. A.1 und A.5).

4. Probe Bu12: Bei beiden Fluiden Phasenmaximum, Intensität bei Clausthaler Leitungswasser größer, Verschiebung des Phasenmaximums zu kleineren Frequenzen hin (Abb. A.3).
5. Probe Bs4: Phasenmaximum bei beiden Porenfluiden, Intensität bei Clausthaler Leitungswasser größer, leichte Verschiebung des Phasenmaximums zu größeren Frequenzen hin (Abb. A.6).

Das Phasenmaximum befand sich bei den meisten Proben in dem Frequenzbereich zwischen 0,01 und 1 Hz. Ausnahme hiervon bildete die Probe Bu12, bei der sich ein Maximum in einem Frequenzbereich zwischen 1 und 50 Hz ausbildete.

Je nach Probe war die Verschiebung des Phasenmaximums zu höheren oder niedrigeren Frequenzen unterschiedlich stark ausgeprägt.

### 5.2.1 Probe GR

#### Vergleichsmessungen: Clausthaler Leitungswasser - Birminghamer „Grundwasser“

Bei den Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ zeigte sich für die Probe GR jeweils ein Phasenmaximum. Die Intensität des Phasenmaximums ist bei den Messungen mit dem Clausthaler Leitungswasser höher als bei der leitfähigeren Lösung. Es deutet sich eine leichte Verschiebung des Maximums zu größeren Frequenzen an (siehe Abb. A.1 im Anhang A).

#### Messungen mit Natriumchlorid

Die SIP-Messungen der Probe GR ergaben – wie erwartet – mit zunehmender Salzkonzentration eine Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstands (Abb. B.1 im Anhang B).

Abb. 5.1 zeigt die gemessene Phasenverschiebung – kurz Phase – der Grünsandsteinprobe für die Messungen mit den Natriumchlorid-Lösungen. Die verschiedenen Farben der Kurven bedeuten verschiedene Leitfähigkeiten des Sättigungsfluids  $\sigma_w$ . Dabei ist  $\sigma_w$  für dunkelblau mit einem Wert von ungefähr  $25 \text{ mS/m}$  am geringsten und für braun mit etwa  $2100 \text{ mS/m}$  am höchsten.

Für die geringeren Leitfähigkeiten des Sättigungsfluids ist ein deutliches Phasenmaximum ausgeprägt. Dies stimmt mit den Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ überein (Abb. A.1 im Anhang A). Anhand der Abbildung ist zu erkennen, dass mit zunehmender Salzkonzentration – sprich mit zunehmendem  $\sigma_w$  – der Phasenwinkel abnimmt. So weist die Messung mit der geringsten Konzentration ein Phasenmaximum mit einer Intensität von ungefähr  $65 \text{ mrad}$  auf,

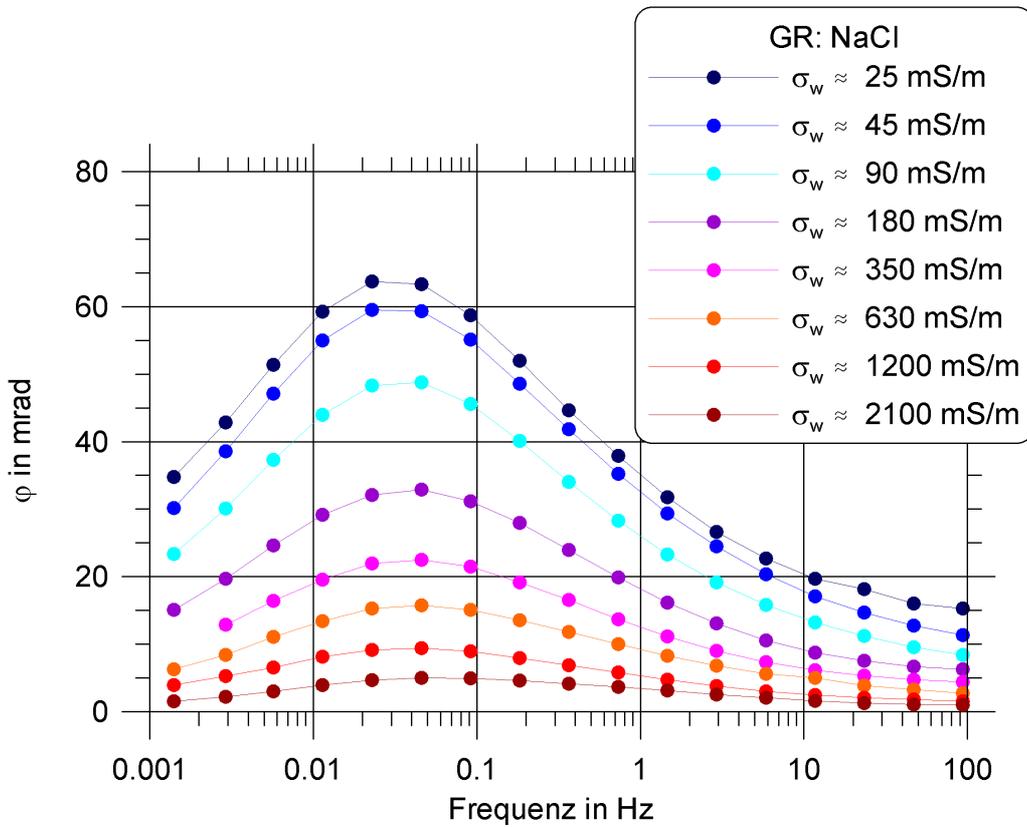


Abbildung 5.1: Phasenspektren der Probe GR für NaCl-Lösungen. Aufgetragen ist die gemessene Phasenverschiebung  $\varphi$  in mrad gegen die Frequenz für verschiedene Natriumchlorid-Konzentrationen.

während diejenige mit der höchsten Leitfähigkeit des Sättigungsfluids nur noch ein leichtes Phasenmaximum von  $\varphi \approx 5 \text{ mrad}$  zeigt. Dieses Verhalten stimmt gut mit dem von SLATER & LESMES (2002) beschriebenen Zusammenhang zwischen Abnahme der Phase bei Zunahme der Volumenleitfähigkeit  $\sigma_{vol}$  mit steigender Leitfähigkeit des Porenfluids überein.

### Messungen mit Kalziumchlorid

Die elektrischen Spektren zu den Messungen mit den Kalziumchlorid-Lösungen sind in Abb. B.2 im Anhang B dargestellt. Die Farbgebung der verschiedenen Kurven entspricht derjenigen der Natriumchlorid-Messungen. Auch die Konzentration bzw. die Leitfähigkeit des Sättigungsfluids ist zwischen diesen beiden Salzarten vergleichbar.

Ebenso wie bei den Messungen mit Natriumchlorid, bildet sich auch bei der Verwendung von Kalziumchlorid ein deutliches Phasenmaximum aus. Auch hier zeigt sich wieder

der gleiche Trend, dass die maximale Phase mit zunehmender Leitfähigkeit des Porenfluids abnimmt.

Im Vergleich zu den Natriumchlorid-Messungen ist die maximale Phase bei gleicher Leitfähigkeit des Porenfluids geringer. So ergab sich bei den Messungen mit Natriumchlorid mit  $\sigma_w \approx 25 \text{ mS/m}$  ein Phasenmaximum von ungefähr 65 mrad, wohingegen die Kalziumchlorid-Lösungen nur ungefähr 40 mrad aufweisen.

Das Phasenmaximum verschiebt sich mit zunehmender Salzkonzentration leicht zu geringeren Frequenzen. Bei SIP-Messungen an Erzen hat sich gezeigt, dass mit abnehmender Aufladbarkeit auch die Frequenz des Phasenmaximums kleiner wird. Möglicherweise liegt hier der gleiche Trend vor, so dass die Aufladbarkeit mit zunehmender Salzkonzentration abnimmt und sich damit auch das Phasenmaximum zu kleineren Frequenzen hin verschiebt.

### Messungen mit Kaliumchlorid

Die Messungen mit Kaliumchlorid wurden im Gegensatz zu Natrium- und Kalziumchlorid erst bei höheren Konzentrationen begonnen. Die Farbgebung der verschiedenen Spektren ist jedoch die gleiche. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Leitfähigkeiten des Sättigungsfluids bei den Messungen mit Kalium geringfügig höher sind als bei den vorherigen beiden Salzarten. So entspricht beispielsweise das türkisfarbene SIP-Spektrum bei Kalium einer Leitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 110 \text{ mS/m}$  statt  $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$  und die höchste Salzkonzentration liegt mit einer Leitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 2350 \text{ mS/m}$  auch über derjenigen der Natriumchlorid- bzw. Kalziumchloridlösung. Dies ändert allerdings nichts an den Messergebnissen selbst.

Die Ergebnisse für die Messungen mit Kaliumchlorid sind in Abb. B.3 in Anhang B dargestellt. Ebenso wie bei den anderen beiden Salzarten zeigt sich bei den Phasenspektren wieder die Ausbildung eines Phasenpeaks. Bei einer Leitfähigkeit des Porenfluids von  $\sigma_w \approx 110 \text{ mS/m}$  ist das Phasenmaximum bei den Kaliumchloridmessungen mit  $\varphi \approx 32 \text{ mrad}$  geringer als bei der Messung mit Natriumchlorid ( $\varphi \approx 50 \text{ mrad}$ ), allerdings etwas höher als bei Kalziumchlorid ( $\varphi \approx 27 \text{ mrad}$ ).

### Messungen mit Aluminiumchlorid

Die elektrischen Spektren für die Messungen mit Aluminiumchlorid sind in Abb. B.4 in Anhang B dargestellt. Die Farbgebung der verschiedenen gemessenen Spektren entspricht derjenigen der anderen Salzarten. Die Leitfähigkeiten des Sättigungsfluids sind vergleichbar mit denjenigen der übrigen Salzlösungen. Schon auf den ersten Blick fällt auf, dass sich die Form der Spektren von denjenigen der Messungen mit den anderen Salzlösungen deutlich unterscheidet. So wirken die Spektren sehr viel „unruhiger“ und es bildet sich kein Phasenmaximum bei einer bestimmten Frequenz aus. Auch der Phasenwinkel ist mit maximal 4 mrad deutlich geringer. Zwar scheint mit zunehmender Leitfähigkeit des Po-

renfluids die Phase abzunehmen, allerdings nur bis  $\sigma_w \approx 610 \text{ mS/m}$ . Danach nimmt sie mit zunehmender Aluminiumchlorid-Konzentration wieder zu und es bildet sich bei der höchsten Konzentration ein leichtes Phasenmaximum bei einer Frequenz von ungefähr 0,9 Hz aus.

Bei  $\sigma_w \approx 180 \text{ mS/m}$  und  $\sigma_w \approx 360 \text{ mS/m}$  deuten sich jeweils zwei Phasenmaxima an. Das eine liegt bei sehr kleinen Frequenzen ( $\varphi \approx 0,003 \text{ Hz}$ ) und das andere bei hohen Frequenzen ( $\varphi \approx 23 \text{ Hz}$ ). Die Ausbildung von zwei Phasenpeaks lässt vermuten, dass hier zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse mit unterschiedlichen Relaxationszeiten ablaufen.

Besonders auffällig ist das Phasenspektrum für  $\sigma_w \approx 610 \text{ mS/m}$ , da sich hier bei geringen Frequenzen sogar (kleine) negative Phasenwinkel andeuten. Dieses Verhalten wurde bereits von OLHOEFT (1985) beschrieben. So wies Olhoeft darauf hin, dass Reaktionen mit Tonmineralen kleine, aber messbare negative Phasenwinkel bei geringen Frequenzen verursachen. Dies deutet auf noch ablaufende (elektrochemische) Reaktionen in der Probe hin.

Bei den Messungen mit Aluminiumchlorid wurde festgestellt, dass mit zunehmender Konzentration sich oft erst nach längerer Zeit ein (chemisches) Gleichgewicht in der Probe einstellte. So zeigte sich, dass die erste Messung nicht reproduzierbar war. Die Phasenspektren änderten sich sogar nach mehreren Wochen noch deutlich. Dieses Verhalten wird in Abb. 5.2 veranschaulicht. Dargestellt sind die Phasenspektren über einen längeren Zeitraum für eine Aluminiumchlorid-Konzentration, die einer Leitfähigkeit des Porenfluids von  $\sigma_w \approx 1850 \text{ mS/m}$  entspricht.

Da sich nach den ersten beiden Messungen noch kein Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde die Probe aus der Messzelle ausgebaut und über einen längeren Zeitraum wieder in das Sättigungsfluid gestellt, bevor sie nach einem Monat erneut gemessen wurde.

Die ersten beiden Messungen zeigen jeweils einen negativen Phasenwinkel und unterscheiden sich trotz des geringen zeitlichen Abstands von einem Tag deutlicher voneinander, als es bei den anderen Salzarten der Fall war. Im Frequenzbereich zwischen 0,1 und 1 Hz bildet sich ein (leichtes) Minimum mit einer Intensität von  $-2$  bis  $-3 \text{ mrad}$  aus. Bei erneuten Messungen nach einem Monat zeigte sich bei der gleichen Konzentration ein positiver Phasenwinkel. Auch konnte anstelle des Phasenminimums im gleichen Frequenzbereich ein Phasenmaximum von ungefähr  $2 \text{ mrad}$  festgestellt werden.

Aufgrund der negativen Phasen wurde vermutet, dass zwischen der Probe und dem Porenfluid chemische Reaktionen ablaufen. Es ist bekannt, dass bei Verbindung von Aluminiumchlorid mit Wasser folgende chemische Reaktionen ablaufen:



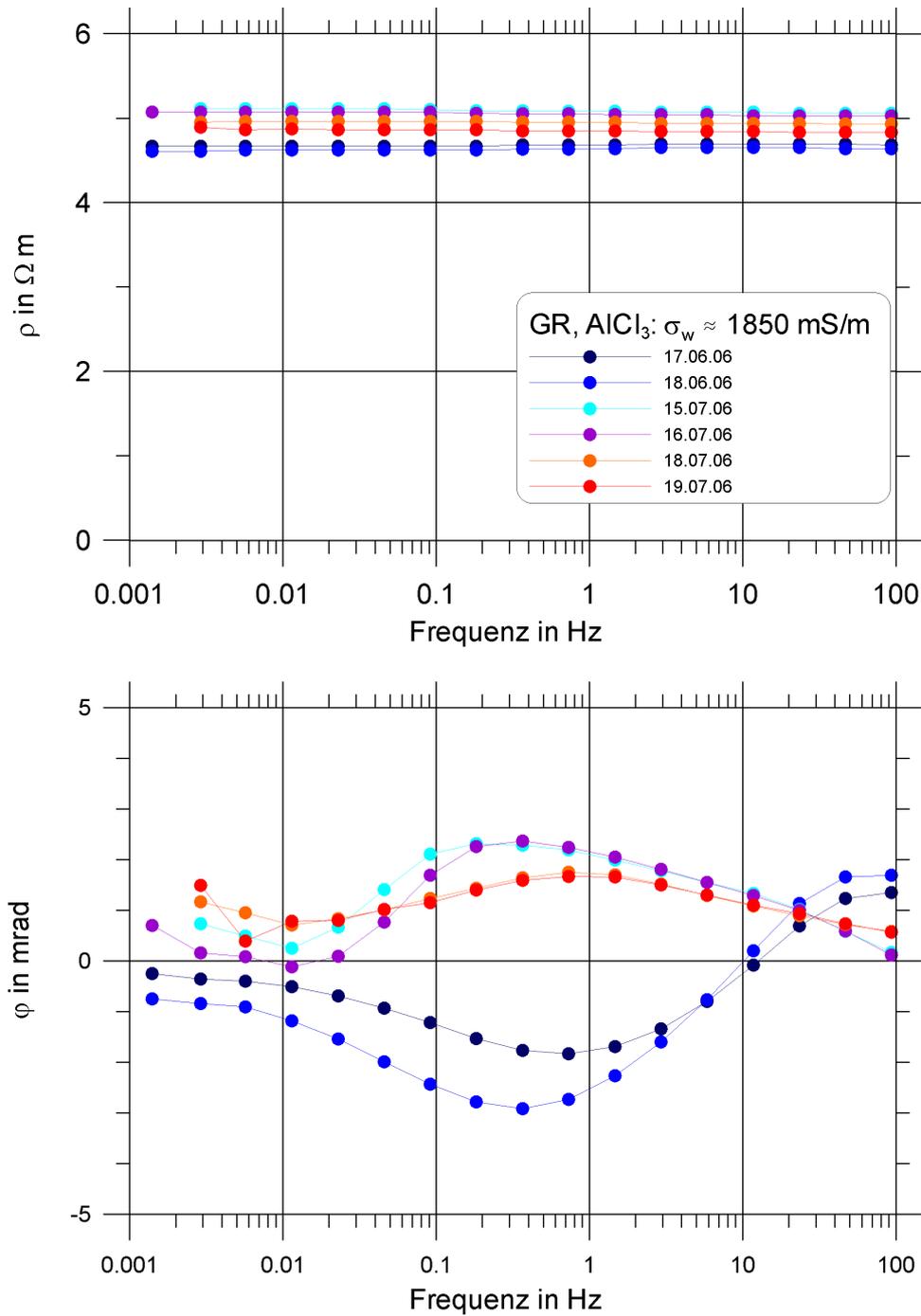


Abbildung 5.2: Die elektrischen Spektren zeigen die zeitliche Veränderung bei der höchsten Aluminiumchlorid-Konzentration ( $\sigma_w \approx 1850 \text{ mS/m}$ ) über einen Zeitraum von einem Monat.

Wenn Aluminiumchlorid mit Wasser in Berührung kommt, dissoziiert es in seine Bestandteile. Das Aluminium reagiert mit dem Wasser weiter zu Aluminiumhydroxid  $Al(OH)_3$  plus Wasserstoffionen. Diese Reaktion ändert den pH-Wert von einem Ausgangswert von 7 auf einen Endwert von 3,5. Die resultierende Lösung, mit der gemessen wurde, entspricht folglich einer Säure. Das Aluminiumhydroxid wird in der Probe ausgefällt und legt sich im Porenraum auf der inneren Oberfläche ab.

Um diese Reaktionen nachzuweisen, wurde zum einen der pH-Wert des Sättigungsfluids gemessen und zum anderen erneute REM-Untersuchungen durchgeführt. Für die Lösung konnte ein pH-Wert von 3,5 bestätigt werden. Mit dem REM konnte auf einigen Kornoberflächen ein dünner Überzug festgestellt werden, der bei der „unbehandelten“ Probe nicht aufzufinden war (Abb. 5.3). Zusätzlich zu der REM-Aufnahme wurde eine EDX-Aufnahme gemacht, um die chemische Zusammensetzung der Schicht zu verifizieren (Abb. 5.4).

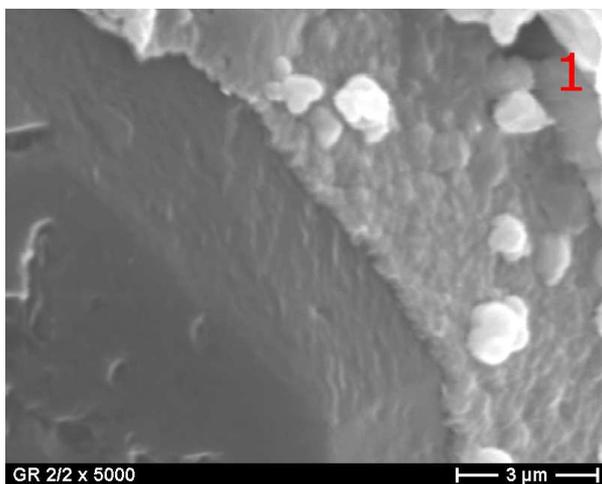


Abbildung 5.3:  
REM-Aufnahme des Aluminiumhydroxid-Überzugs auf einem Quarzkorn. Die zugehörige EDX-Aufnahme von Punkt 1 ist in Abb. 5.4 dargestellt.

Der Aluminium- und Sauerstoffpeak in der EDX-Aufnahme stammen von dem Aluminiumhydroxid-Überzug. Wasserstoff ist aufgrund der geringen Atommasse mit der EDX-Methode nicht nachweisbar. Silizium und auch ein Teil des Sauerstoff-Peaks gehören zu dem Quarzkorn, auf dem sich der Überzug befindet. Da die Aluminiumhydroxid-Schicht sehr dünn ist ( $\ll 1 \mu m$ ), wird durch den Elektronenstrahl nicht nur der Überzug selbst abgetastet, sondern auch das darunterliegende Quarzkorn.

Der geringe pH-Wert sorgt dafür, dass in der Probe vorkommende Eisenverbindungen (wie beispielsweise Eisenhydroxide) und Schwermetalle wie Mangan in Lösung gehen können. Des Weiteren erfolgt eine Protonierung der Aluminiumhydroxide, wodurch diese positiv geladen werden und sich Mangan- und Eisenhydroxide daran ablageren können.

Außerdem sorgt das saure Milieu dafür, dass bei Proben-trocknung eine Anionensorption der Chlorionen an den Aluminiumhydroxiden vonstatten gehen kann, siehe auch [Dzombak & Morel 1990]. Die nicht sorbierten Chlorionen können sich mit verschiedenen in der Lösung vorkommende Kationen (z.B. Eisen und Mangan) zu „Salzen“ verbinden

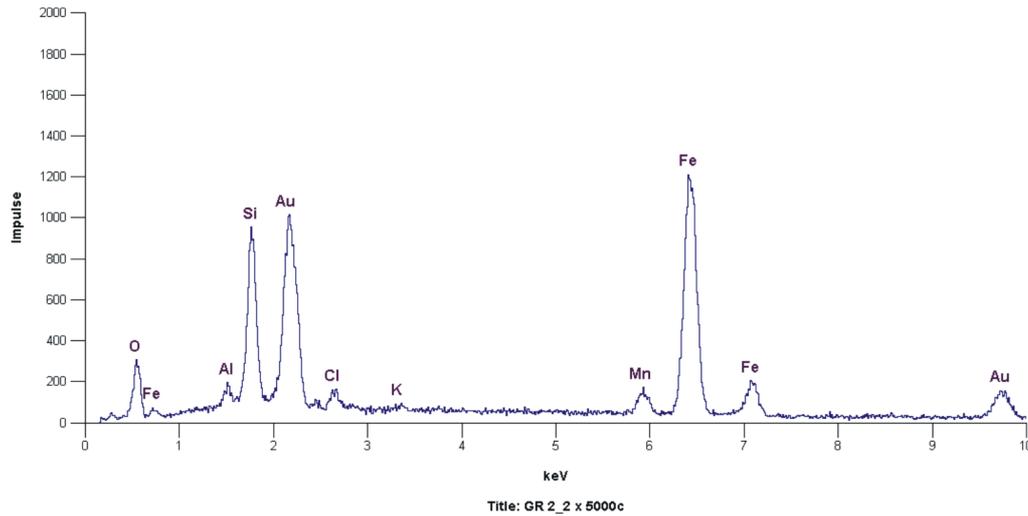


Abbildung 5.4: Elementanalyse mittels EDX: Zu erkennen sind neben dem von der Goldbeschichtung stammenden Goldpeak (Au): Sauerstoff (O), Aluminium (Al), Chlor (Cl), Mangan (Mn) und vor allem Eisen (Fe).

und bei der Trocknung als Kristalle auf der neuen inneren Oberfläche „abgelagert“ werden (Abb. 5.3).

### Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit

Aus der gemessenen Amplitude des spezifischen elektrischen Widerstandes  $\rho(\omega)$  und der Phasenverschiebung  $\varphi(\omega)$  wurde mittels folgender Formeln der Real- bzw. Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit berechnet:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\cos \varphi(\omega)}{\rho(\omega)}, \quad (5.4)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sin \varphi(\omega)}{\rho(\omega)}. \quad (5.5)$$

In Abb. 5.5 sind der Real- und der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Sättigungsfluids für eine Frequenz von  $f \approx 0,05 \text{ Hz}$  aufgetragen.

Wie schon in Kapitel 2.2 beschrieben, kann der Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit mit der Volumenleitfähigkeit gleichgesetzt werden, während der Imaginärteil ein Maß für die Polarisierbarkeit ist.

Anhand von Abb. 5.5 (a) ist zu erkennen, dass der Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit mit ansteigender Leitfähigkeit des Sättigungs- bzw. Porenfluids linear zunimmt. Die Begründung hierfür ist, dass bei Sedimentgesteinen die elektrische Leitfähigkeit aufgrund der vorhandenen Porenkanäle hauptsächlich auf elektrolytischer Leitfähigkeit basiert. Folglich nimmt die Gesamtleitfähigkeit der Probe zu, wenn mehr Ionen als Ladungsträger im Porenfluid vorhanden sind.

Wie die Darstellung von  $\sigma'(\omega)$  zeigt, ist die Geradensteigung für die verschiedenen Salzlösungen nahezu gleich. Aus der Geradengleichung

$$\sigma' = \frac{\sigma_w}{F} + \sigma'_i \quad (5.6)$$

kann der Formationsfaktor  $F$  und die Grenzleitfähigkeit  $\sigma'_i$  berechnet werden. Für die Probe GR ergibt sich für die Messungen mit Kalziumchlorid ein Formationsfaktor von  $F \approx 9$  und eine Grenzflächenleitfähigkeit  $\sigma'_i \approx 1,8 \text{ mS/m}$ . (Für die Berechnung dieser beiden Werte wurden jeweils nur die Werte bei den kleinsten Kalziumchlorid-Konzentrationen bis zu einer Leitfähigkeit des Porenfluids von  $\sigma_w \approx 630 \text{ mS/m}$  verwendet.)

Im unteren Teil der Abbildung ist der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit für die verschiedenen Salzlösungen gegen die Leitfähigkeit des Sättigungsfluids aufgetragen. Sowohl für die Messungen mit Natrium- als auch mit Kalziumchlorid zeigt sich die stärkste Veränderung mit einem steilen Anstieg der Kurve bei geringen Salzkonzentrationen. Ab  $\sigma_w \approx 600 \text{ mS/m}$  erreichen die beiden Kurve einen asymptotischen Wert. Die Ergebnisse dieser beiden Salzlösungen bestätigen, dass der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit für höhere Leitfähigkeiten des Porenfluids (nahezu) unabhängig von  $\sigma_w$  ist. Für geringe Leitfähigkeiten zeigt sich jedoch eine starke Abhängigkeit. Der Kurvenverlauf von  $\sigma''(\omega)$  deutet daraufhin, dass für geringe Salzkonzentrationen die Polarisierbarkeit durch die zur Verfügung stehenden Kationen zunächst stark zunimmt bis eine Art Sättigung erreicht wird. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass keine weiteren Ionen in die elektrische Doppelschicht (EDL) eingebaut werden können. Die restlichen Kationen verbleiben in der Porenlösung und können nicht an der Polarisation in der elektrischen Doppelschicht teilnehmen.

Obwohl sich die Kurven des Imaginärteils für Natrium und Kalzium in ihrer Intensität unterscheiden, ist die Form des Kurvenverlaufs die gleiche. Für die Natriumchlorid-Lösungen erreicht  $\sigma''(\omega)$  bei dieser Probe einen Wert von knapp  $1,2 \text{ mS/m}$ , während sich für Kalziumchlorid mit  $\sigma''(\omega) \approx 0,6 \text{ mS/m}$  nur die Hälfte ergibt. Die Kurven unterscheiden sich folglich in ihrem Wert um den Faktor 2. Die Ursache hierfür ist in den unterschiedlichen Ladungszahlen der beiden Kationenarten zu finden. Das einwertige Natrium wird weniger stark in der Stern-Schicht der EDL gebunden als das zweiwertige Kalzium. Infolge der höheren Mobilität an der EDL wird eine höhere Polarisierbarkeit beobachtet.

Für die Kaliumchlorid-Kurve zeigt sich bei kleinem  $\sigma_w$  ein leichter Anstieg im Imaginärteil. Da bei Kalium- und Aluminiumchlorid die Messungen erst bei höheren Konzen-

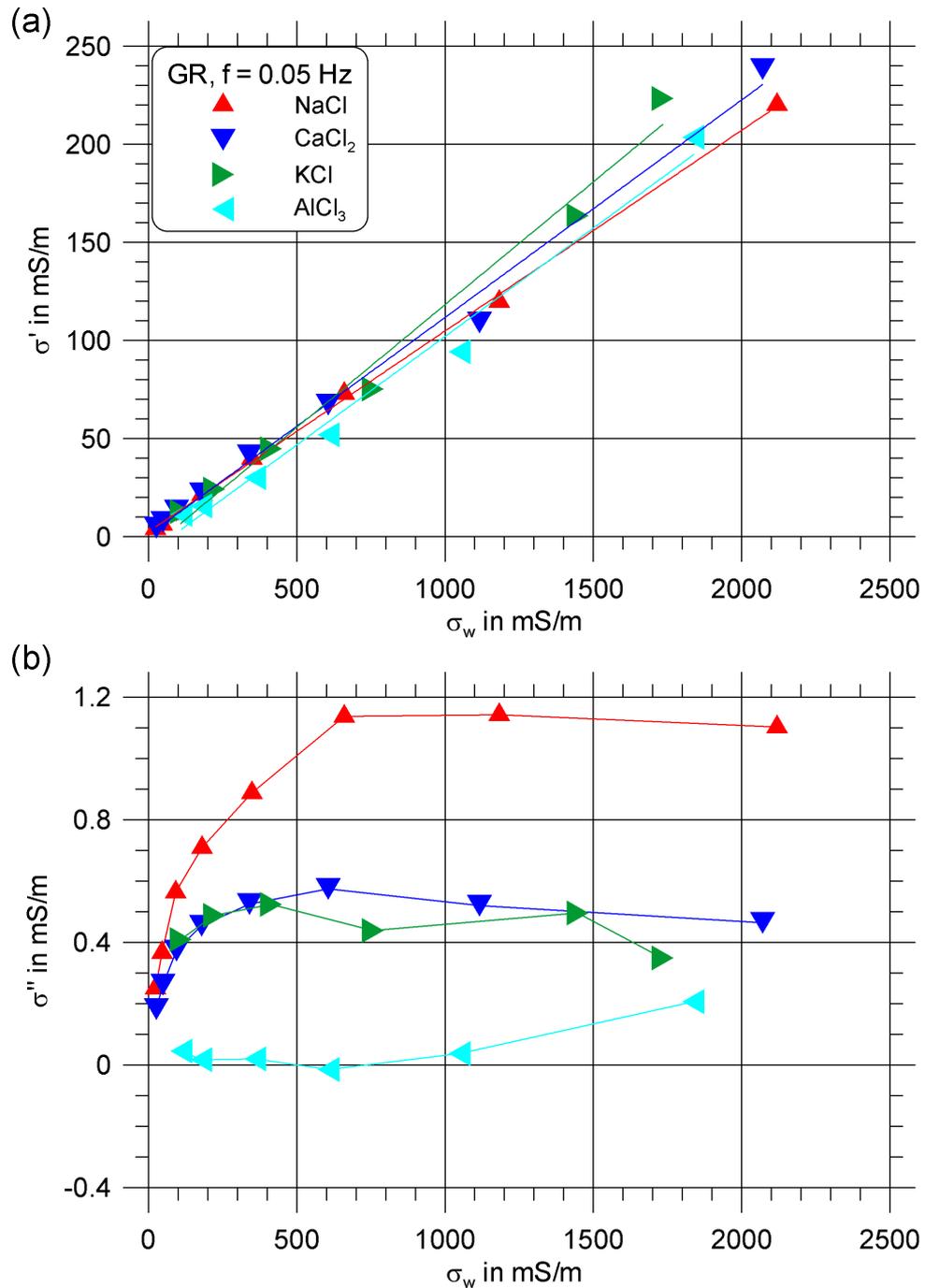


Abbildung 5.5: Für Probe GR sind der Real- und der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Sättigungsfluids  $\sigma_w$  aufgetragen. (a): Realteil  $\sigma'$  in  $mS/m$ , (b): Imaginärteil  $\sigma''$  in  $mS/m$ .

trationen als bei den anderen beiden Salzarten begonnen wurden, ist der Anstieg auch weniger ausgeprägt. Im Vergleich zu den anderen Kurvenverläufen zeigt die Kalium-Kurve einen nicht so glatten Verlauf, sondern weist kleine Schwankungen auf. Auffällig ist, dass die Kurven für Kalium und Kalzium – trotz der unterschiedlichen Ladungszahlen – nahezu deckungsgleich sind. Grund hierfür ist, dass Kaliumionen aufgrund ihres spezifischen Ionenradius sehr gut in die Kristallstruktur der meisten Tonminerale eingebaut werden können. Dies führt zu einer Abnahme der Beweglichkeit der Kaliumionen in der EDL und damit zu einer Herabsetzung der Polarisierbarkeit.

Für die Messungen mit Aluminiumchlorid ergibt sich ein von den anderen drei Salzarten komplett abweichender Verlauf des Imaginärteils. Bis zu einer Leitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 600 \text{ mS/m}$  nimmt  $\sigma''(\omega)$  ab und geht sogar leicht in den negativen Bereich hinein und steigt dann mit zunehmender Konzentration an. Der sehr geringe Imaginärteil beruht auf der Ausfällung von Aluminiumhydroxid, das sich im Porenraum auf der ursprünglichen inneren Oberfläche ablagert und damit eine neue Oberfläche bildet. Da sich Aluminiumhydroxid bevorzugt auf Tonmineralen ablagert, wird die innere Oberfläche deutlich herabgesetzt und folglich auch die Polarisierbarkeit der Probe.

Mit zunehmender Aluminium-Konzentration sinkt der pH-Wert bis auf einen Wert von ungefähr 3,5 ab. Aufgrund des sauren Milieus wird weniger Aluminiumhydroxid ausgefällt, wodurch ein größerer Anteil freier Aluminiumionen an der EDL mobil sind. Dies führt zu einem Anstieg der Polarisierbarkeit bei höheren Konzentrationen.

### 5.2.2 Probe Bu3

#### Vergleichsmessungen: Clausthaler Leitungswasser - Birminghamer „Grundwasser“

Die Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ zeigen für beide Spektren einen Phasenpeak. Im Gegensatz zu der Probe GR ist jedoch die Intensität des Maximums mit dem Clausthaler Leitungswasser geringer und nicht größer als bei den Messungen mit Birminghamer „Grundwasser“. Des Weiteren kann eine deutliche Verlagerung des Phasenpeaks zu größeren Frequenzen festgestellt werden (Abb A.2).

#### Messungen mit Natriumchlorid

In Abb. 5.6 sind die Phasenspektren für die verschiedenen Natriumchlorid-Konzentrationen dargestellt. Die Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands ist in Abb. B.5 im Anhang B abgebildet. Es gilt die gleiche Farbgebung und zugehörige Leitfähigkeit des Sättigungsfluids wie bei Probe GR.

Der Kurvenverlauf der Phasenspektren ist für Bu3 wesentlich komplizierter als bei Probe GR. Zwar bildet sich auch wieder ein Phasenmaximum für alle Natrium-Konzentrationen

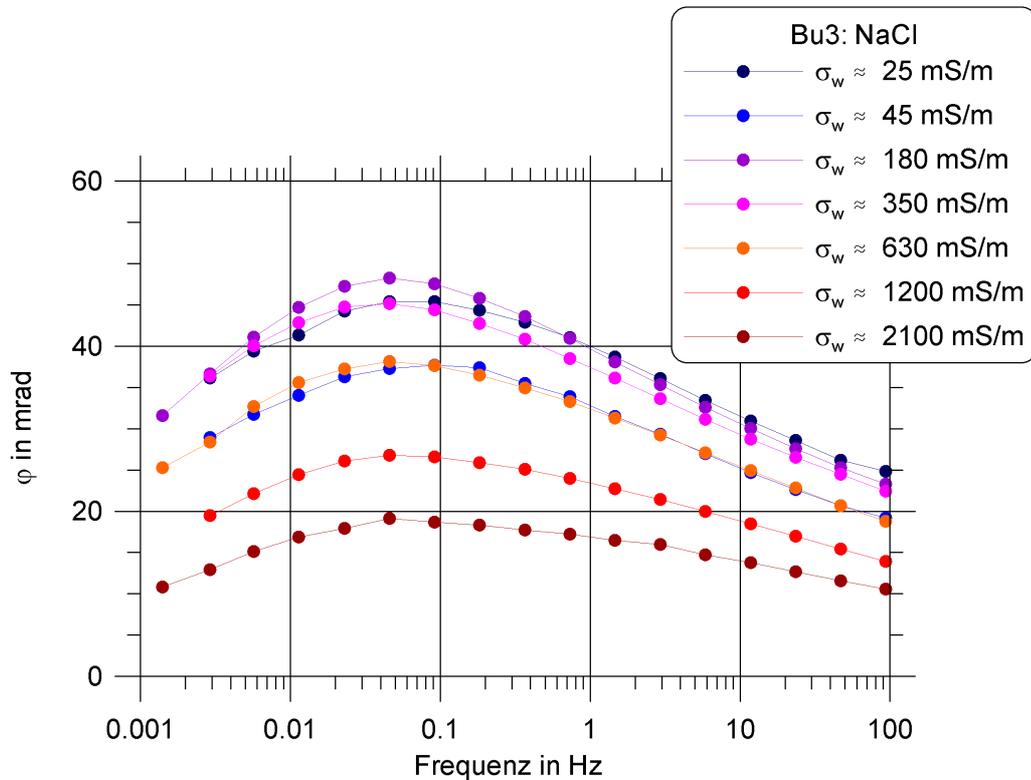


Abbildung 5.6: Phasenspektren der Probe Bu3 für NaCl-Lösungen.

aus, allerdings findet eine deutliche Frequenz-Verlagerung statt. Bei der geringsten Salzkonzentration bildet sich bei einer Frequenz zwischen 0,05 und 0,1 Hz ein Phasenpeak von ungefähr 46 mrad aus. Bei der nächsthöheren Konzentration sinkt die Intensität auf  $\varphi \approx 38 \text{ mrad}$  ab und scheint sich zu einer etwas höheren Frequenz zu verlagern. Für  $\sigma_w \approx 180 \text{ mS/m}$  bildet sich bei einer Frequenz von ungefähr 0,05 Hz ein Phasenmaximum von  $\varphi \approx 48 \text{ mrad}$  aus. Folglich fand eine Verlagerung des Maximums zu einer geringeren Frequenz statt, während die Phase zugenommen hat. Ab dieser Konzentration sinkt die Phase wieder ab, ohne dass sich eine weitere Frequenz-Verlagerung des Phasenpeaks andeutet. Eine mögliche Erklärung für dieses komplexe Phasenverhalten wird bei den Messungen mit Kalziumchlorid geliefert.

### Messungen mit Kalziumchlorid

Die elektrischen Spektren der Messungen mit Kalziumchlorid sind in Abb. B.6 im Anhang B dargestellt.

Anhand der Phasenspektren ist für diese Probe eine starke Abhängigkeit zwischen der Leitfähigkeit des Porenfluids und der Frequenz festzustellen. Allerdings kann im Ge-

gensatz zu den Messungen mit Natriumchlorid ein deutlicher Trend erkannt werden: Mit zunehmender Salzkonzentration verschiebt sich das Phasenmaximum zu immer geringeren Frequenzen hin. Gleichzeitig findet bis zu einer Leitfähigkeit des Sättigungsfluids von  $\sigma_w(\omega) \approx 180 \text{ mS/m}$  ein Anstieg in der Intensität des Phasenmaximums statt. Ab dieser Leitfähigkeit nimmt die Phase kontinuierlich ab.

Die Tatsache, dass die Phasenspektren bei den Messungen mit Kalziumchlorid eine deutlich stärkere Variation des Phasenmaximums in Lage und Intensität aufweisen als diejenigen mit Natriumchlorid, lässt vermuten, dass das Kalzium stärker mit der elektrischen Doppelschicht reagiert. Infolge der in dieser Probe enthaltenen Tonminerale ist die Doppelschicht zum größten Teil mit diesen Mineralen in Verbindung zu bringen. Die Vermutung liegt also nahe, dass die Kalziumionen mit den Tonmineralen, in diesem Fall Illit, reagieren. Möglicherweise werden diese Ionen durch Kationenaustauschreaktionen in die Tonminerale eingebaut und gegen andere Kationen ausgetauscht. Bei den ausgetauschten Ionen handelt es sich wahrscheinlich um Kaliumionen, da diese bei Illit in den Zwischenschichten eingebaut sind (siehe auch Kapitel 3.4.2). Die freigewordenen Kaliumionen gehen in die Lösung und tragen zur Leitfähigkeit des Porenfluids bei. Es besteht auch die Möglichkeit, dass sie zusammen mit den Kalziumionen in der elektrischen Doppelschicht zur Polarisierung beitragen.

Die Verschiebung des Phasenmaximums findet nur bis zu einer Fluidleitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 350 \text{ mS/m}$  statt. Dies deutet darauf hin, dass die ablaufenden Reaktionen bei dieser Konzentration abgeschlossen sind.

Die Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ zeigten den gleichen Trend wie die Messungen mit Kalziumchlorid. Mit zunehmender Leitfähigkeit des Porenfluids verschob sich auch bei den Vergleichsmessungen der Phasenpeak zu kleineren Frequenzen. Außerdem konnte bei den Messungen mit dem leitfähigeren Birminghamer „Grundwasser“ eine größere Intensität des Phasenmaximums festgestellt werden. Dieses Verhalten stimmt mit dem Verhalten bei geringen Kalziumchloridkonzentrationen überein.

### Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit

Abb. 5.7 zeigt den Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Frequenz. Aus der Geradengleichung der Darstellung des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit gegen die Leitfähigkeit des Sättigungsfluids folgt nach Gleichung (5.6) für Kalziumchlorid ein Formationsfaktor  $F \approx 72$  und eine Grenzflächenleitfähigkeit  $\sigma'_i \approx 3,7 \text{ mS/m}$ .

Für den Imaginärteil ergibt sich sowohl für die Messungen mit Natrium- als auch bei jenen mit Kalziumchlorid ein kontinuierlicher Anstieg, der mit zunehmender Fluidleitfähigkeit flacher wird. Im Gegensatz zu Probe GR wird keine Sättigung erreicht und es kann auch nicht abgeschätzt werden, bei welcher Konzentration ein gesättigter Zustand

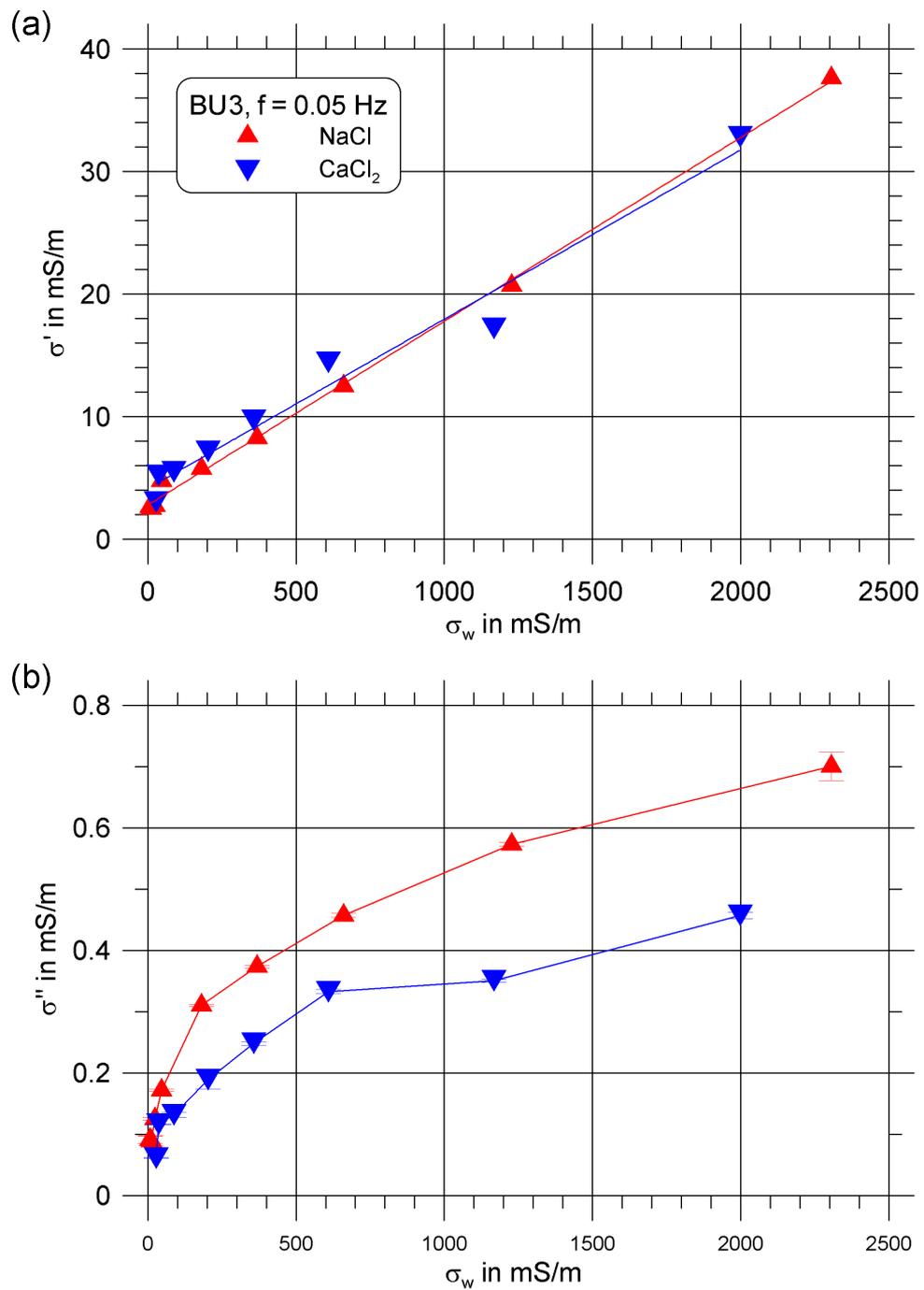


Abbildung 5.7: Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe Bu3 in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für Natrium- und Kalziumchlorid.

eutreten wird. Der kontinuierliche Anstieg deutet daraufhin, dass trotz des geringeren Kationaustauschvermögens von Illit – im Vergleich zu Montmorillonit und den Wechsellagerungsmineralen aus Probe GR – mehr Kationen an der EDL fixiert werden können. Dies könnte auf einen höheren Tongehalt in der Probe hinweisen.

Auffällig ist, dass die porenvolumenspezifische innere Oberfläche mit einem Wert von  $S_{por} \approx 46,34 \mu\text{m}^{-1}$  weit höher als bei den anderen Proben ist (siehe Tab. 4.3 in Kapitel 4.3.3). Dies scheint die Annahme, dass – in Bezug auf das Porenvolumen – mehr Tonminerale als bei den anderen Proben auftreten zu bestätigen.

Zwischen der Kurve für Natrium und derjenigen für Kalzium zeigt sich wie bei Probe GR ein deutlicher, auf den unterschiedlichen Ladungszahlen beruhender Intensitätsunterschied im Imaginärteil.

### 5.2.3 Probe Bu12

#### Vergleichsmessungen: Clausthaler Leitungswasser - Birminghamer „Grundwasser“

Die Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ zeigen für beide Fluide einen Phasenpeak (Abb. A.3). Bei den Messungen mit dem Clausthaler Leitungswasser bildet sich das Phasenmaximum bei einer Frequenz von  $f \approx 1 \text{ Hz}$  mit einer Intensität von  $\varphi \approx 27 \text{ mrad}$  aus. Die Messungen mit der leitfähigeren Lösung zeigt eine Verschiebung des Phasenpeaks zu höheren Frequenzen ( $f \approx 10 \text{ Hz}$ ) und eine deutlich kleinere Intensität ( $\varphi \approx 10 \text{ mrad}$ ).

#### Messungen mit Natrium- und Kalziumchlorid

Abb. 5.8 zeigt die Phasenspektren der Probe Bu12 für die Messungen mit Natriumchlorid. Die kompletten Spektren – inklusive der Spektren für den spezifischen elektrischen Widerstand – sind für Natrium- und Kalziumchlorid in Abb. B.7 und B.8 im Anhang B dargestellt.

Die Spektren der Phasenverschiebung zeigen für alle Konzentrationen ein Phasenmaximum. Allerdings bildet sich dieses – im Gegensatz zu den vorherigen beiden Proben – nicht in dem Frequenzbereich zwischen 0,01 und 1 Hz, sondern bei einer Frequenz von ungefähr 23 Hz. Aufgrund der gleichen Ursache wie bei Probe GR nimmt die Phase mit zunehmender Leitfähigkeit des Porenfluids ab. Die maximale Phase liegt mit 11 mrad deutlich unter derjenigen von GR und Bu3.

Die mineralogischen Untersuchungen konnten weder Tonminerale noch Eisenoxide oder -hydroxide auffinden. Allerdings kann sich auch an anderen Mineralen eine elektrische Doppelschicht ausbilden, die dann allerdings mit kleineren IP-Effekten einhergeht. Ein Vergleich des maximalen Phasenwinkels dieser Probe mit demjenigen von Probe GR oder Bu3 weist auch deutlich kleinere Werte auf.

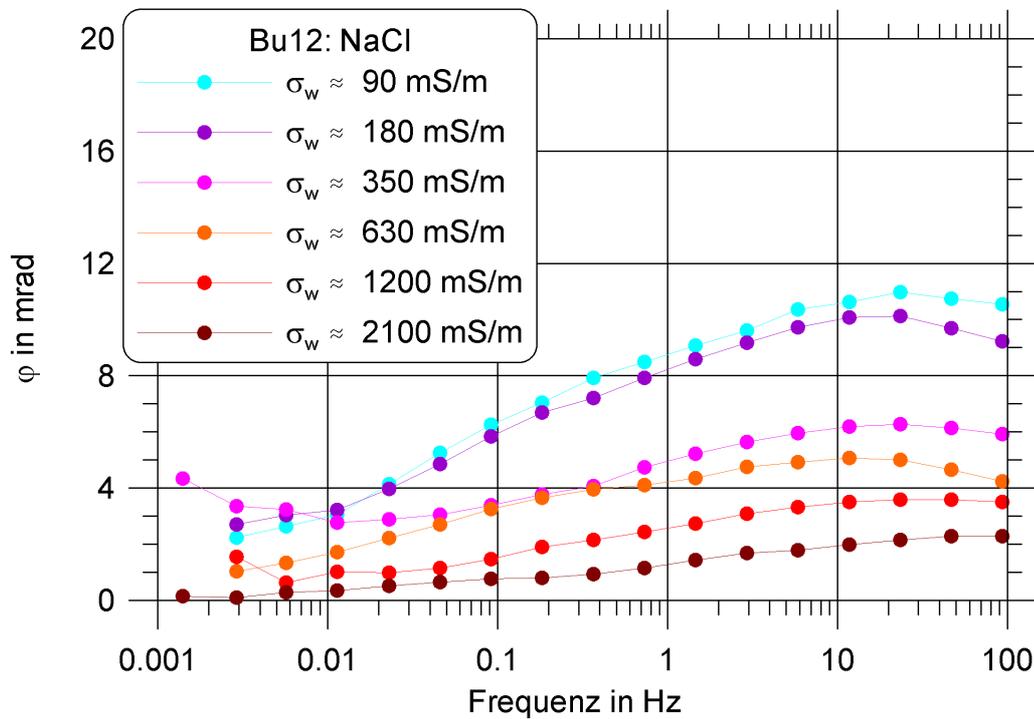


Abbildung 5.8: Phasenspektren der Probe Bu12 für NaCl-Lösungen.

Ebenso wie bei den Messungen mit Natriumchlorid (Abb. B.8) bildet sich für Kalziumchlorid das Phasenmaximum bei höheren Frequenzen aus als bei den anderen Proben. Im Gegensatz zu Natriumchlorid deutet sich bei Kalzium allerdings mit zunehmender Konzentration eine Verschiebung des Phasenpeaks zu größeren Frequenzen an. Dieser Trend stimmt gut mit den Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ überein (Abb. A.3).

### Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit

Abb. 5.9 zeigt Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Sättigungsfluids.

Aus der Geradengleichung des Realteils ergibt sich für Kalziumchlorid ein Formationsfaktor  $F \approx 16$  und eine Grenzflächenleitfähigkeit von  $\sigma'_i \approx 0,5 \text{ mS/m}$ .

Der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit zeigt für beide Salzarten mit zunehmender Konzentration zunächst einen deutlichen Anstieg. Bei höheren Konzentrationen wird sowohl bei Natrium als auch bei Kalzium anscheinend eine Sättigung erreicht.

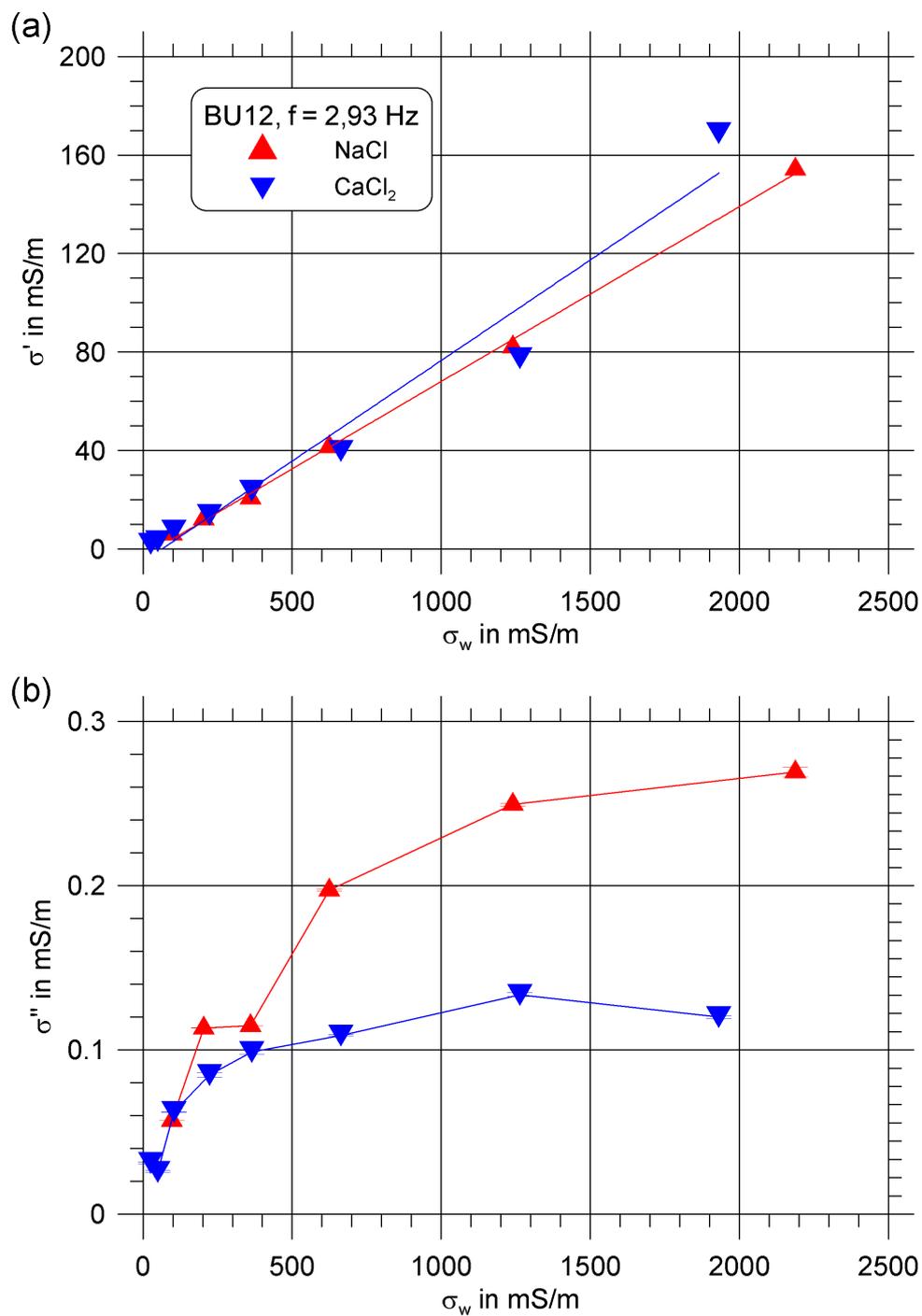


Abbildung 5.9: Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe Bu12 in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für Natrium- und Kalziumchlorid.

Die Größe des Imaginärteils unterscheidet sich, ebenso wie bei Probe GR, bei gleicher Konzentration etwa um einen Faktor 2, was auf die unterschiedlichen Ladungszahlen der Kationen zurückzuführen ist.

### 5.2.4 Probe Bk

#### Vergleichsmessungen: Clausthaler Leitungswasser - Birminghamer „Grundwasser“

Für die Vergleichsmessungen ergab sich mit dem leitfähigerem Birminghamer „Grundwasser“ ein konstanter Phasenwinkel, während sich bei dem Clausthaler Leitungswasser ein Phasenmaximum mit  $\varphi \approx 18 \text{ mrad}$  bei einer Frequenz von  $f \approx 0,02 \text{ Hz}$  ausbildete (Abb. A.4).

#### Messungen mit Natrium-, Kalzium-, Kalium- und Aluminiumchlorid

Abb. 5.10 zeigt die Spektren der Phasenverschiebung für die Messungen mit Natriumchlorid. In den Abbildungen B.9 bis B.12 im Anhang B sind die elektrischen Spektren aller Salzlösungen für diese Probe dargestellt.

Obwohl in dieser Probe „pore-lining“ Tonminerale (Illit und Smectit) vorkommen,

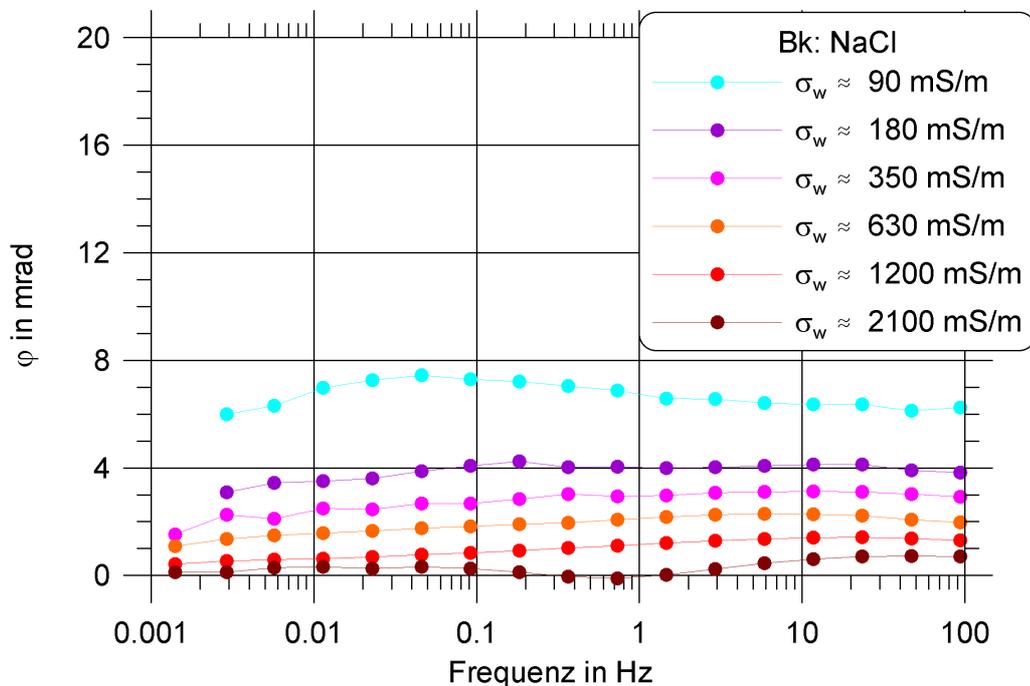


Abbildung 5.10: Phasenspektren der Probe Bk für NaCl-Lösungen.

zeigen die Messungen mit Natrium-, Kalzium- und Kaliumchlorid nur geringe Phasenwerte. Bei den geringeren Konzentrationen deutet sich für alle Salzlösungen ein leichtes Maximum an. Da die Messungen bei dieser Probe erst bei einer Leitfähigkeit des Sättigungsfluids von  $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$  begonnen wurden, konnte sich kein Phasenmaximum ausbilden. Allerdings ist zu vermuten, dass bei geringeren Konzentrationen ein Phasenpeak zu messen gewesen wäre. Die Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ bestätigen diese Vermutung. Bei allen Salzlösungen ist die Phasenverschiebung selbst bei der geringsten Konzentration kleiner als 10 mrad und nimmt mit zunehmender Konzentration ab.

Bei den Messungen mit Aluminiumchlorid sind bei höheren Konzentrationen negative Phasenwinkel zu verzeichnen. Diese beruhen auf den schon beschriebenen ablaufenden chemischen Reaktionen. Bei der höchsten Aluminiumchlorid-Konzentration bildet sich ein Phasenminimum mit  $\varphi \approx -5 \text{ mrad}$  bei einer Frequenz von ungefähr 0,4 Hz aus. Dies ist ein Hinweis auf noch ablaufende Reaktionen und nicht genügend lange Sättigungszeit.

### Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit

In Abb. 5.11 sind Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit dargestellt. Der Realteil zeigt für alle Salzlösungen einen vergleichbaren Anstieg der Geraden, wobei allerdings zwei Punkte der Aluminiumchlorid-Messungen rauszufallen scheinen. Grund hierfür sind die ablaufenden chemischen Reaktionen.

Aus der Steigung der Geraden konnte ein Formationsfaktor  $F \approx 17$  und eine Grenzflächenleitfähigkeit  $\sigma'_i \approx 0,3 \text{ mS/m}$  berechnet werden.

Die Messungen mit Natrium-, Kalzium- und Kaliumchlorid weisen im Vergleich zu den anderen Proben nur einen sehr kleinen Imaginärteil auf ( $\sigma''(\omega) < 0,1 \text{ mS/m}$ ). Trotz der in der Probe enthaltenen Tonminerale zeigt der Sandstein nur eine schwache Polarisierbarkeit. Grund hierfür ist vermutlich die im Vergleich zu den anderen Proben deutlich kleinere innere Oberfläche (siehe auch Tab. 4.3 in Kapitel 4.3.3).

Für die Messungen mit Aluminiumchlorid ist ein starker Abfall des Imaginärteils bis weit in den negativen Bereich hinein festzustellen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass die chemischen Reaktionen in Verbindung der Ausfällung von Aluminiumhydroxid bei den höheren Konzentrationen noch nicht abgeschlossen sind. Bis zu einer Leitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 500 \text{ mS/m}$  ändert sich  $\sigma''(\omega)$  nur geringfügig und ist positiv. Ursache hierfür ist vermutlich, dass die chemischen Reaktionen bei geringen Konzentrationen schon abgeschlossen sind, während sie bei den höheren Konzentrationen weiterhin andauern.

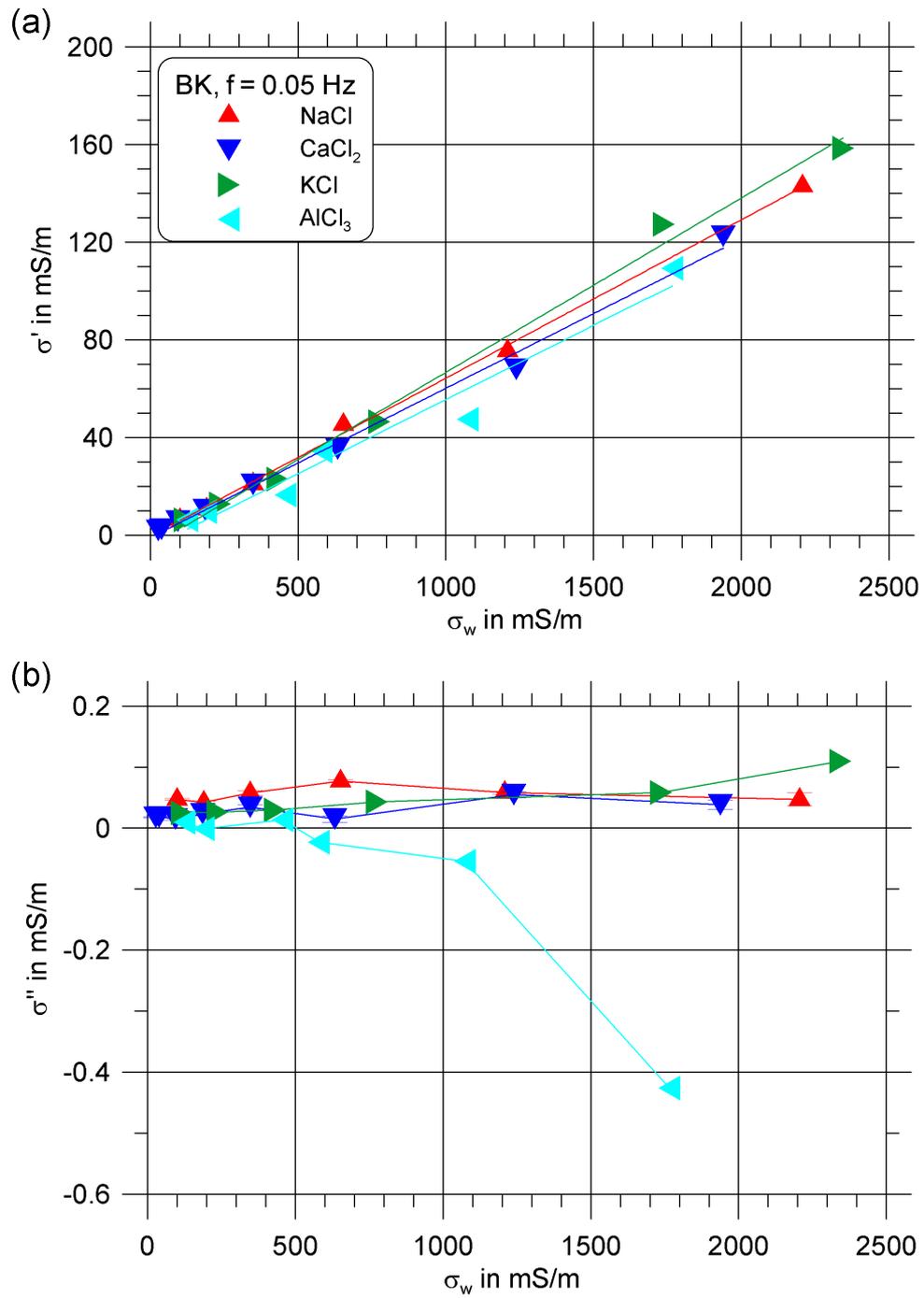


Abbildung 5.11: Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe Bk in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für alle Salzlösungen.

### 5.2.5 Probe BR5

#### Vergleichsmessungen: Clausthaler Leitungswasser - Birminghamer „Grundwasser“

Die Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ zeigen für beide Porenfluide ein Phasenmaximum bei annähernd der gleichen Frequenz (Abb. A.5). Die Intensität des Phasenpeaks ist für das Clausthale Leitungswasser etwa doppelt so groß wie die für das leitfähigere Porenfluid.

#### Messungen mit Natrium-, Kalzium-, Kalium- und Aluminiumchlorid

In Abb. 5.12 sind die Spektren der Phasenverschiebung für die Natriumchlorid-Messungen dargestellt, während das komplette elektrische Spektrum – inklusive des Spektrums des spezifischen elektrischen Widerstands – in Abb. B.13 im Anhang B abgebildet ist.

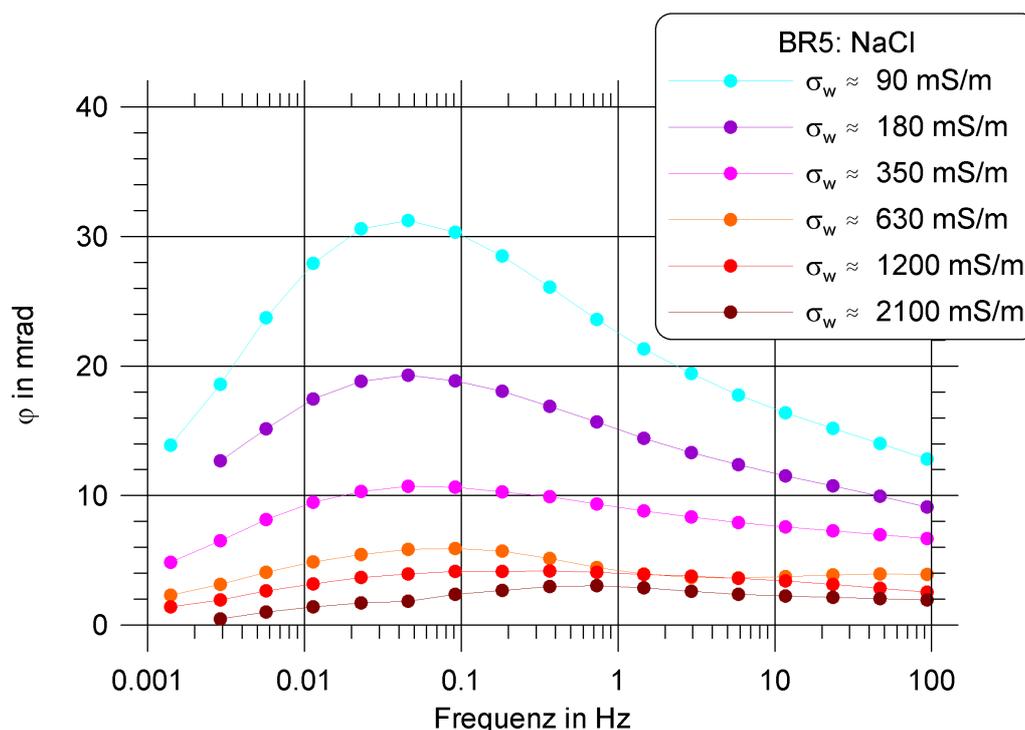


Abbildung 5.12: Phasenspektren der Probe BR5 für NaCl-Lösungen.

Für die Messungen mit Natriumchlorid ergibt sich für die geringeren Konzentrationen – wie bei den meisten Proben – ein Phasenmaximum in dem Frequenzbereich zwischen 0,01 und 0,1 Hz. Mit zunehmendem Salzgehalt sinkt die Intensität der Phase ab, bis bei höheren Konzentrationen kein Phasenpeak mehr ausgeprägt ist. Eine Verschiebung des

Phasenmaximums zu größeren Frequenzen deutet sich nur bei der höchsten Konzentration an.

Bei den Kalziumchlorid-Messungen ergibt sich ebenfalls ein mit zunehmender Konzentration abnehmender Phasenpeak (Abb. B.14). Im Gegensatz zu den Messungen mit Natriumchlorid bildet sich das Maximum jedoch bei einer größeren Frequenz ( $f \approx 0,1 \text{ Hz}$ ) aus. Mit zunehmender Konzentration deutet sich eine leichte Verschiebung des Phasenmaximums zu kleineren Frequenzen an.

Die Messungen mit Kalium ergeben gänzlich andere Spektren der Phasenverschiebung, als jene mit Natrium- und Kalziumchlorid (Abb. B.15). Zwar bildet sich auch bei dieser Salzlösung wieder ein Phasenpeak aus, allerdings kann keine einheitliche Lage festgestellt werden. Bei den beiden geringsten Leitfähigkeiten des Sättigungsfluids befindet sich das Maximum bei einer Frequenz von ungefähr  $0,05 \text{ Hz}$  und verlagert sich mit der nächsthöheren Konzentration zu einer Frequenz von  $f \approx 0,2 \text{ Hz}$ . Die Phase ist für  $\sigma_w \approx 220$  und  $410 \text{ mS/m}$  die gleiche. Die beiden nächsthöheren Konzentrationen weisen einen nahezu konstanten Phasenwinkel auf, während sich bei der höchsten wieder ein leichtes Maximum bei einer Frequenz von ungefähr  $4,5 \text{ Hz}$  andeutet.

Messungen über einen längeren Zeitraum bei einer Konzentration mit einer Fluidleitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 1450 \text{ mS/m}$  ergaben eine zeitliche Variation der Phasenspektren (siehe Abb. 5.13). Bei der ersten Messung zeigen sich insgesamt sehr kleine Phasenwinkel mit kleinen negativen Phasenwerten in einem Frequenzbereich zwischen  $0,2$  und  $7 \text{ Hz}$ . Mehr als zwei Monate später konnte bei Wiederholungsmessungen ein Phasenmaximum von  $\varphi \approx 5 \text{ mrad}$  bei einer Frequenz von  $f \approx 0,02 \text{ Hz}$  gemessen werden. Zehn Tage später zeigte sich eine Verschiebung des Phasenmaximums zu einer Frequenz von  $\varphi \approx 0,2 \text{ Hz}$ . Diese Variation der Phasenspektren über einen längeren Zeitraum hinweg deuten auf noch ablaufende (chemische) Reaktionen hin.

Die Tatsache, dass sich bei höheren Konzentrationen ein CPA-Verhalten einstellt, bevor sich bei der höchsten Konzentration erneut ein leichtes Phasenmaximum andeutet, weist zusammen mit den zeitlichen Variationen der Phasenspektren (Abb. 5.13) möglicherweise auf strukturelle Änderungen der Tonminerale hin. Wie schon in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 beschrieben, können Smectit/Illit-Wechselagerungen in kaliumreicher Umgebung zu Illit übergehen, während bei Illit eine Umwandlung zu feinkörnigem Muskovit stattfinden kann.

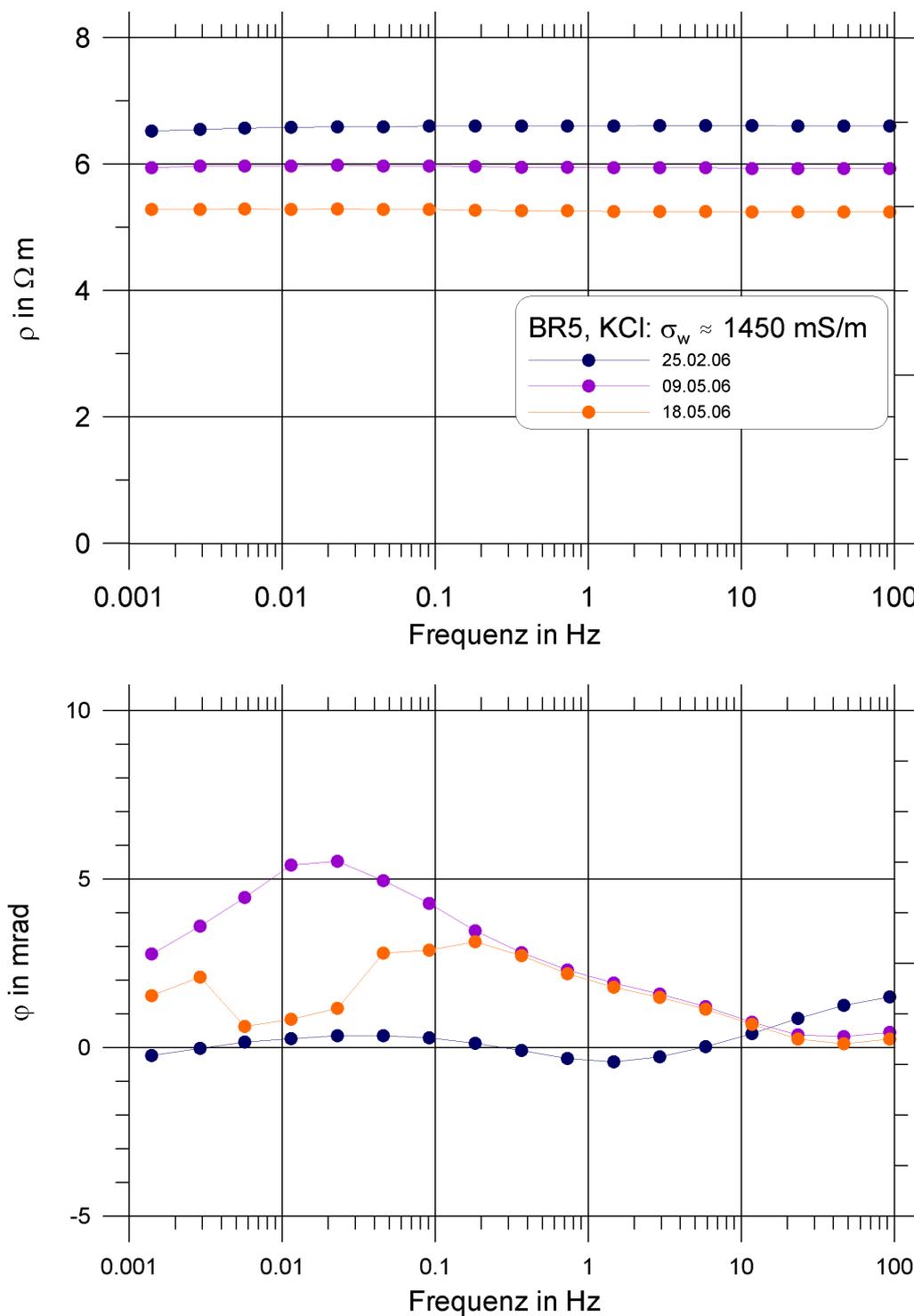


Abbildung 5.13: Zeitliche Veränderung der Phasenspektren für die Kaliumchloridmessungen bei einer Fluidleitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 1450$ .

Die Spektren des spezifischen elektrischen Widerstands und der Phasenverschiebung sind für die Messungen mit Aluminiumchlorid in Abb. B.16 im Anhang B dargestellt. Der Phasenwinkel variiert für alle Konzentrationen nur geringfügig (weniger als  $1\text{ mrad}$ ), woraus sich eine Frequenzunabhängigkeit für die Aluminiumchlorid-Messungen ableiten lässt. Dies hängt vermutlich mit der Ausfällung und Ablagerung des Aluminiumhydroxids zusammen.

Die Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ stimmen vom Trend her mit den Messungen mit Natrium- und Kalziumchlorid überein. Allerdings deutete sich bei den Vergleichsmessung keine Verschiebung des Phasenmaximums zu größeren oder kleineren Frequenzen an.

### Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit

Abb. 5.14 zeigt den Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit.

Aus der Darstellung von  $\sigma'_i(\omega)$  gegen  $\sigma_w$  ergibt sich für die Messungen mit Kalziumchlorid ein Formationsfaktor  $F \approx 9$  und eine Grenzflächenleitfähigkeit  $\sigma'_i \approx 2,2\text{ mS/m}$ .

Der Imaginärteil nimmt – wie auch schon bei den vorherigen Proben – bei geringen Salzkonzentrationen zunächst stärker zu, bevor der Anstieg langsamer abläuft. Aus den Messergebnissen für Natrium ergibt sich zunächst ein kontinuierlicher Anstieg des Imaginärteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit, bis sich bei einer Leitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 1200\text{ mS/m}$  anscheinend ein gesättigter Zustand einstellt. Die Kalziumchlorid-Messungen ergeben hingegen nach einem anfänglichen steilen Anstieg von  $\sigma''(\omega)$  sehr früh einen Sättigungszustand. Zwischen der Kurve für Natrium und derjenigen für Kalzium zeigt sich ein Intensitätsunterschied von einem Faktor  $> 2$ , was wieder auf den unterschiedlichen Ladungszahlen der Kationen beruht. Der leicht verschiedene Kurvenverlauf bzgl. der Sättigung ist auf ein unterschiedliches Polarisationsverhalten dieser beiden Kationarten zurückzuführen.

Der Kurvenverlauf für die Messungen mit Kaliumchlorid zeigt ein komplett anderes Verhalten. So nimmt der Imaginärteil bei geringen Konzentrationen zunächst stark zu, bis ein Maximum bei  $\sigma_w \approx 410\text{ mS/m}$  erreicht wird und ein starker Abfall bis zu einer Leitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 1600\text{ mS/m}$  stattfindet. Ab dieser Leitfähigkeit des Porenfluids scheint  $\sigma''(\omega)$  wieder zuzunehmen. Der stark variierende Verlauf der Kaliumkurve deutet auf noch ablaufende (chemische) Reaktionen hin.

Bei geringen Mengen an Kaliumchlorid in der Lösung scheint eine starke Zunahme der Polarisierbarkeit zu erfolgen. Vermutlich werden die Kaliumionen schon bei geringen Konzentrationen im Austausch für die Kalziumionen in die Tonminerale eingebaut, wodurch die Polarisierbarkeit erhöht wird. Bei weiterer Kaliumzufuhr wird dann möglicherweise der enthaltene „pore-lining“ Illit in feinkörnigen Muskovit und die „pore-lining“ Smectit/Illit-Wechselagerungen in Illit umgewandelt. Diese Strukturänderung hat womöglich zur Folge, dass die Kaliumionen (bei Anlegung eines elektrischen Feldes) nicht

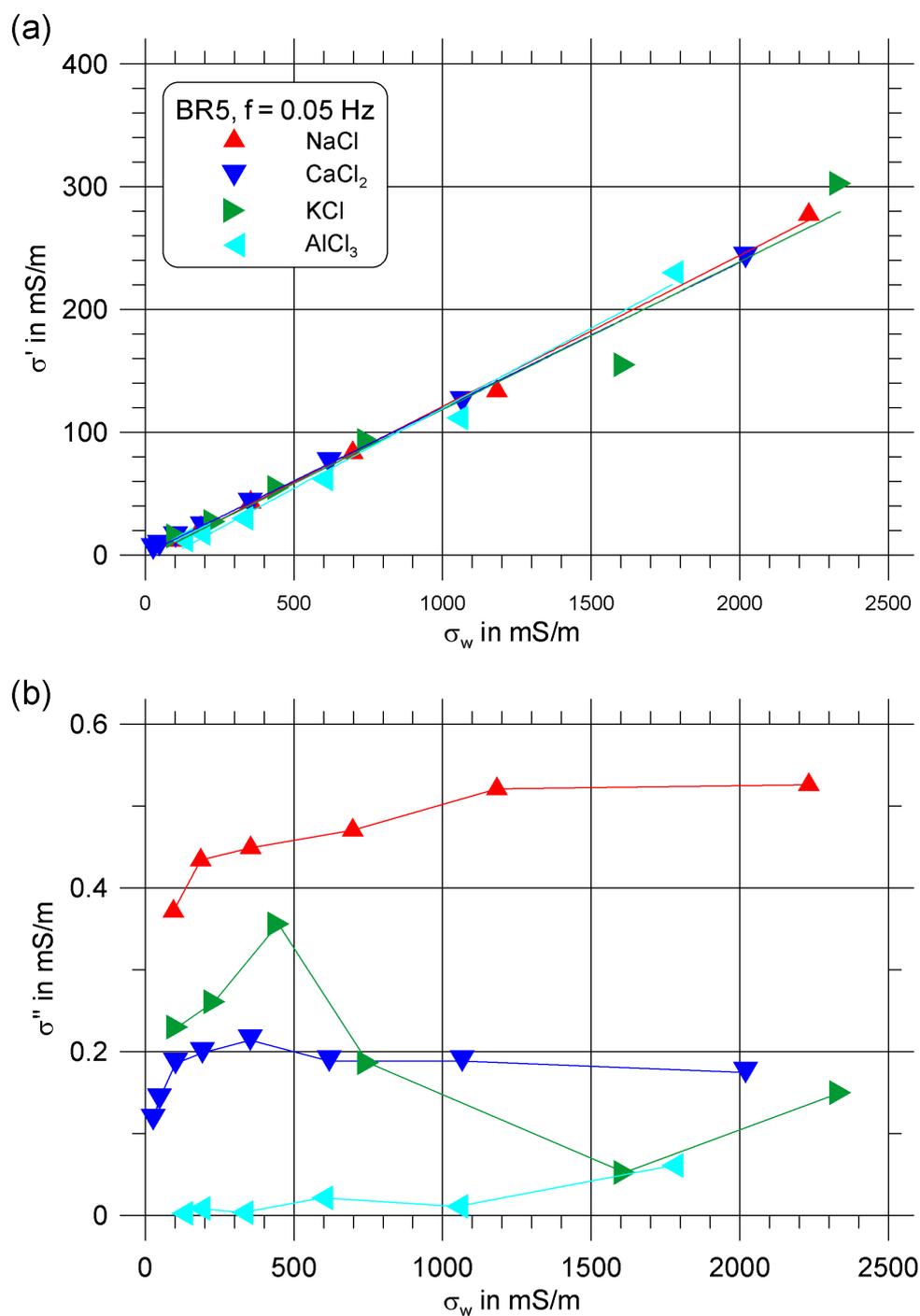


Abbildung 5.14: Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe BR5 in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für alle Salzlösungen.

mehr aus ihrer Ausgangslage ausgelenkt werden können, wodurch die Polarisierbarkeit zunächst wieder abfällt. Bei hohen Kaliumchlorid-Konzentrationen ist die Umwandlung der Tonminerale eventuell abgeschlossen und es können wieder Kaliumionen in die aus den Wechsellagerungsmineralen hervorgegangenen Illite eingebaut werden. Dies führt dann zu einem erneuten Anstieg der Polarisierbarkeit.

Für die Messungen mit Aluminiumchlorid zeigt der Imaginärteil das gleiche Verhalten wie bei der Probe GR. Bei geringen Konzentrationen ist  $\sigma''(\omega)$  nahezu null und nimmt dann ab einer Leitfähigkeit  $\sigma_w \approx 1050 \text{ mS/m}$  zu. Die geringe Polarisierbarkeit bei kleinen Aluminiumchlorid-Konzentrationen resultiert aus der Überlagerung der ursprünglichen inneren Oberfläche mit Aluminiumhydroxid-Überzügen. Bei höheren Konzentrationen fällt aufgrund des geringeren pH-Wertes weniger Aluminiumhydroxid aus und ein Teil der Überzüge wird vermutlich wieder aufgelöst. Die Folge hiervon ist, dass ein größerer Teil der inneren Oberfläche aktiv bleibt (bzw. wird) und die an der EDL mobilen Aluminiumionen zu einer erhöhten Polarisierbarkeit beitragen.

### 5.2.6 Probe Bs4

#### Vergleichsmessungen: Clausthales Leitungswasser - Birminghamer „Grundwasser“

Bei den Vergleichsmessungen mit Clausthales Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ bildet sich bei beiden Porenfluiden ein Phasenmaximum aus (Abb. A.6). Die Messung mit dem Clausthales Leitungswasser weist eine etwas höhere Intensität des Phasenpeaks auf und zeigt eine leichte Verschiebung des Maximums zu höheren Frequenzen.

#### Messungen mit Natrium- und Kalziumchlorid

Abb. 5.15 zeigt die Phasenspektren der Probe Bs4 für die Messungen mit Natriumchlorid. Die elektrischen Spektren für die Natriumchlorid- und Kalziumchlorid-Messungen sind in den Abbildungen B.17 und B.18 im Anhang B dargestellt.

Sowohl bei den Messungen mit Natrium- als auch bei jenen mit Kalziumchlorid bildet sich im Frequenzbereich zwischen 0,01 und 0,1 Hz ein Phasenmaximum aus. Die Intensität des Maximums ist bei Kalzium wesentlich geringer.

Bei den Messungen mit Natrium befindet sich der Phasenpeak bei geringen Konzentrationen bei einer Frequenz von ungefähr 0,06 Hz, wohingegen er bei den Kalziummessungen bei gleicher Konzentration bei einer Frequenz von etwa 0,01 Hz liegt.

Ebenso wie bei der Probe GR deutet sich auch bei dieser Probe die Ausbildung von zwei Phasenmaxima bei größeren Konzentrationen (ab  $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ ) an. Bei der Probe GR trat dieses Verhalten jedoch bei den Messungen mit Aluminiumchlorid auf. Bei Kalziumchlorid bildet sich ein Phasenpeak bei geringen Frequenzen ( $f \approx 0,05 \text{ Hz}$ ) aus und

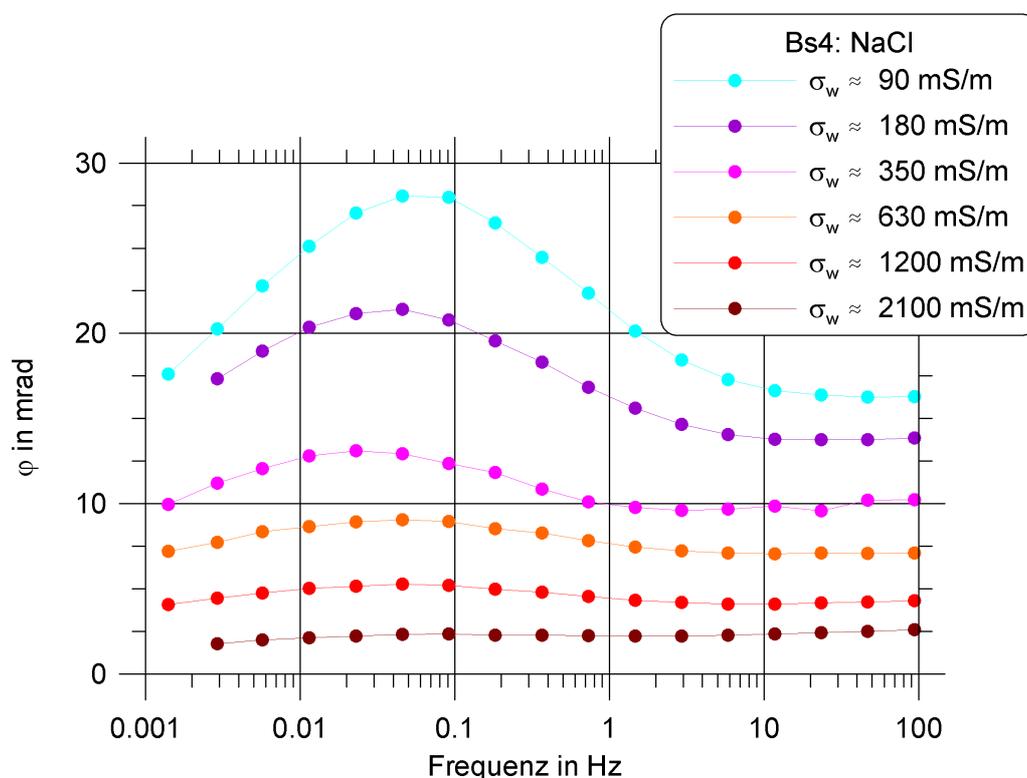


Abbildung 5.15: Phasenspektren der Probe Bs4 für NaCl-Lösungen.

eins bei hohen Frequenzen ( $f \approx 50 \text{ Hz}$ ). Dies deutet darauf hin, dass ab einer Konzentration mit einer Leitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$  zwei verschiedene Relaxationsprozesse mit deutlich unterschiedlichen Relaxationszeiten stattfinden.

Die Verschiebung des Phasenmaximums zu kleineren Frequenzen, die bei den Vergleichsmessungen mit Clausthaler Leitungswasser und Birminghamer „Grundwasser“ nachzuweisen war, deutet sich auch bei den Messungen mit Natriumchlorid leicht an.

### Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit

In Abb. 5.16 sind der Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit gegen die Leitfähigkeit des Sättigungsfluids aufgetragen.

Für Kalzium ergibt sich aus der Geradengleichung des Realteils ein Formationsfaktor  $F \approx 16$  und eine Grenzflächenleitfähigkeit  $\sigma'_i \approx 2,7 \text{ mS/m}$ .

Der Imaginärteil steigt sowohl für Natrium, als auch für Kalzium zunächst an. Bei beiden Lösungen wird bei einer Leitfähigkeit von  $\sigma_w \approx 700 \text{ mS/m}$  ein Sättigungszustand und damit eine maximale Polarisierbarkeit erreicht, anschließend nimmt  $\sigma''(\omega)$  wieder ab. Die Kurvenverläufe des Imaginärteils für Natrium und Kalzium unterscheiden sich in ihrer

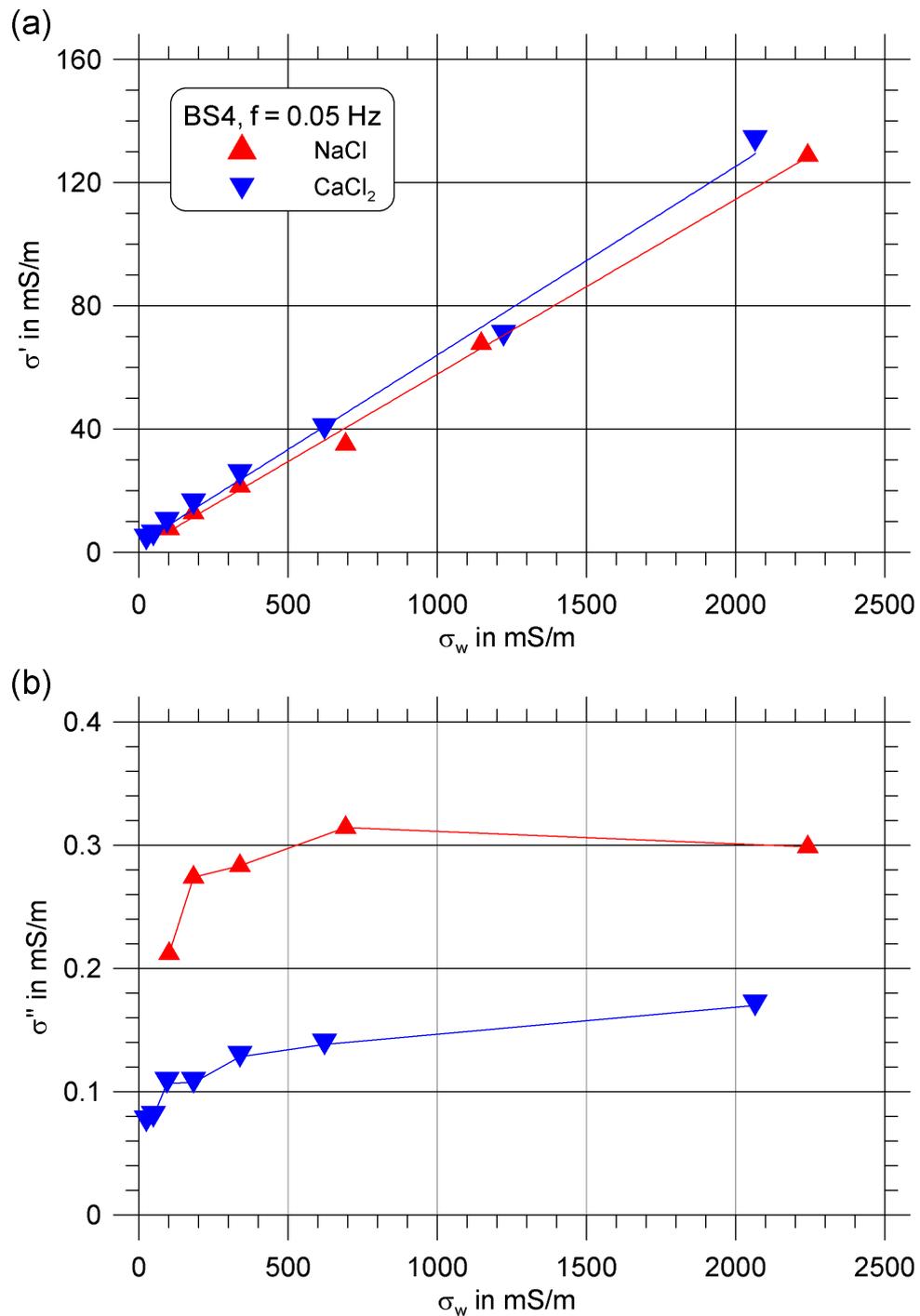


Abbildung 5.16: Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe Bs4 in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für Natrium- und Calciumchlorid.

Intensität aufgrund der verschiedenen Ladungszahlen wieder um den Faktor 2.

### 5.3 Vergleich der Proben

Abb. 5.17 zeigt für die Messungen mit Natriumchlorid den Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit aller Proben bei einer Frequenz von 0,05 Hz in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Sättigungsfluids.

Anhand der Abb. 5.17 ist ein Vergleich der Proben untereinander möglich. Über die 1. ARCHIE-Gleichung

$$F = \frac{a}{\Phi^m} \quad (5.7)$$

besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Formationsfaktor und der Porosität.  $a$  und  $m$  sind empirisch gefundene Konstanten, die von der Gesteinsart abhängig sind. Die Porosität ist also umgekehrt proportional zum Formationsfaktor, was bedeutet, dass sie mit zunehmendem Formationsfaktor und damit mit abnehmender Geradensteigung des Realteils abnimmt.

Anhand der Darstellung des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit gegen die Leitfähigkeit des Porenfluids lassen sich die Proben in drei Gruppen unterteilen:

- kleiner Formationsfaktor, sprich große Porosität: GR und BR5,
- mittlere Porosität: Proben Bu12, Bk und Bs4,
- großer Formationsfaktor, sprich kleine Porosität: Bu3.

Diese Aufteilung stimmt gut mit den gemessenen Porositäten überein, siehe auch Tab. 4.1 in Kapitel 4.1.

Aus der Darstellung des Imaginärteils gegen die Leitfähigkeit des Porenfluids lässt sich eine Aussage über die unterschiedliche Polarisierbarkeit der Gesteine machen. Spitzenreiter ist hierbei mit knapp 1,2 mS/m der Glaukonitsandstein GR. Zum einen weist diese Probe eine große innere Oberfläche auf und zum anderen lässt die Porenradienverteilung die Vermutung zu, dass neben der Membranpolarisation durch Tonminerale auch eine Membranpolarisation durch Konstriktivität hervorgerufen wird (siehe auch Tab. 4.2 in Kapitel 4.2.3). Eine weitere Ursache für die hohe Polarisierbarkeit der Probe sind wahrscheinlich die enthaltenen Eisenhydroxide.

Die nächsthöhere Polarisierbarkeit weisen die Proben BR5 und Bu3 auf, wobei  $\sigma''(\omega)$  für geringe Konzentrationen bei BR5 und für höhere Konzentrationen bei Bu3 größer ist. Die hohe Polarisierbarkeit der Probe Bu3 lässt sich, ebenso wie bei der Probe GR,

durch die Kombination von Membranpolarisation durch Tonminerale und Konstriktivität begründen. Allerdings enthält der Glaukonitsandstein neben Eisenhydroxiden auch Montmorillonit und verschiedene Wechsellagerungsminerale, die für die Polarisierbarkeit eine größere Rolle spielen als die in der Probe Bu3 auftretenden Illite. Im Gegensatz zu den anderen Proben ist bei der Probe Bu3 auch bei hohen Konzentrationen noch kein Sättigungszustand erreicht, so dass die Polarisierbarkeit weiterhin zunimmt. Ursache hierfür ist vermutlich die sehr große porenvolumenspezifische innere Oberfläche (4.3 in Kapitel 4.3.3).

Die Porenradienverteilung der Probe BR5 spricht eher gegen Konstriktivität als Polarisationsursache. Allerdings sorgen die enthaltenen Wechsellagerungsminerale und Eisenhydroxide für eine erhöhte Polarisierbarkeit.

An nächster Stelle kommt die Probe Bs4, welche ebenfalls nur Membranpolarisation vermuten lässt. Da in dieser Probe nur „pore-filling“ Kaolinit als Tonmineral auftritt, wird die Polarisierbarkeit wahrscheinlich zum größten Teil durch Eisenhydroxide verursacht und ist verhältnismäßig klein.

Die Proben Bu12 und Bk weisen mit  $\sigma''(\omega) < 0,1 \text{ mS/m}$  so gut wie keine Polarisierbarkeit auf. Bei Probe Bu12 kann dies mit der Abwesenheit an Tonmineralen begründet werden. Des Weiteren lässt die Porenradienverteilung vermuten, dass Konstriktivität nicht als Ursache für Polarisierungseffekte in Frage kommt. Auffällig ist, dass das Phasenmaximum der Probe Bu12 bei deutlich höheren Frequenzen liegt als bei den anderen Proben. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, dass die Probe Bu12 die einzige Probe ist, die keine Tonminerale enthält. Folge davon könnte sein, dass andere Relaxationsprozesse ablaufen.

Bk weist zwar Tonminerale auf, allerdings lässt sich aus der sehr kleinen inneren Oberfläche ein geringer Tongehalt folgern.

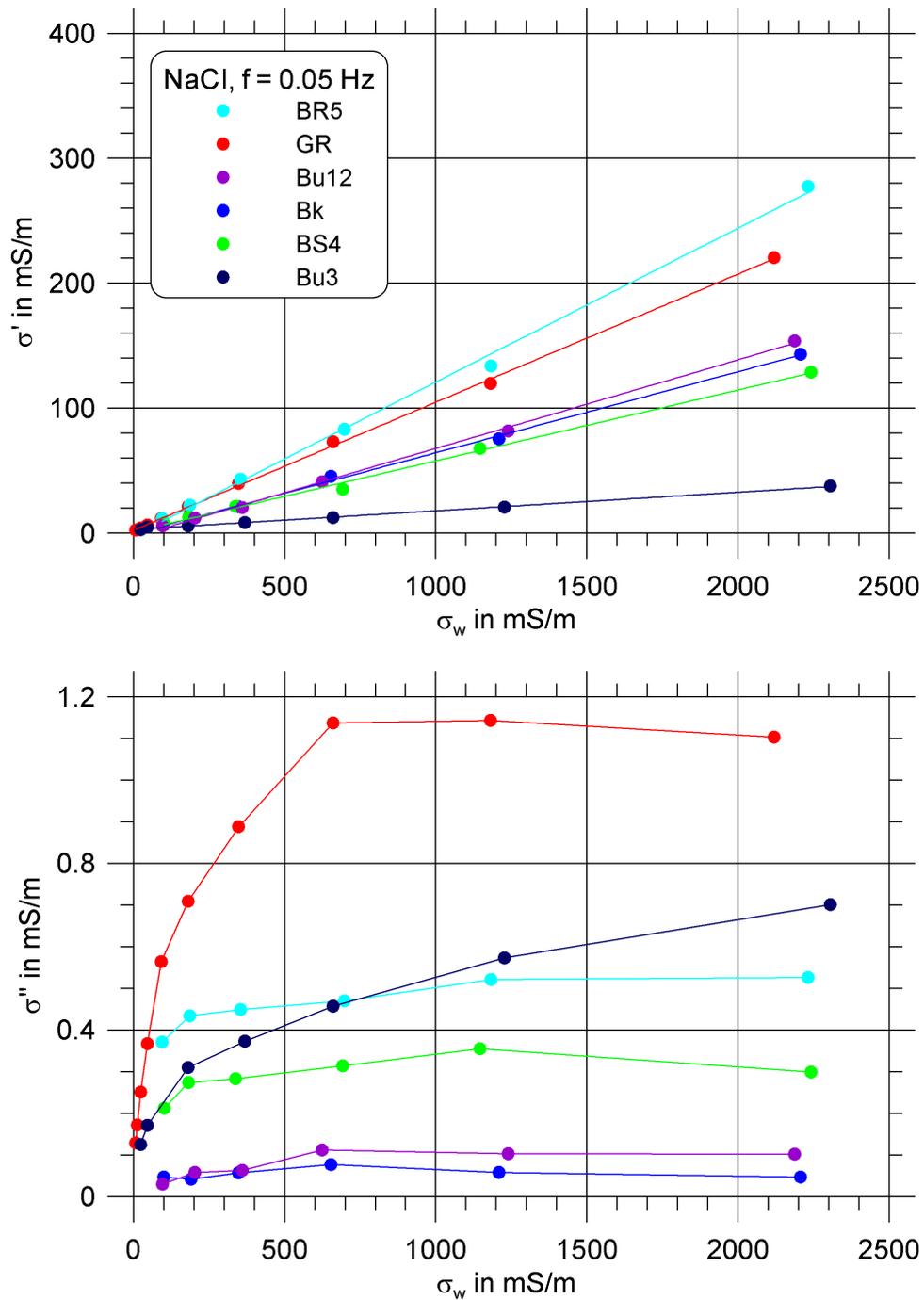


Abbildung 5.17: Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit aller Proben für Natriumchlorid in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids.

In Tabelle 5.3 sind die aus der Geradengleichung des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Formationsfaktoren und Grenzflächenleitfähigkeiten für alle Salzarten aufgelistet.

Proben	GR	Bu3	Bu12	Bk	BR5	Bs4
F (Na)	9,05	66,66	17,96	16,63	8,24	17,62
F (Ca)	8,62	72,36	15,84	17,17	8,94	16,32
F (K)	9,53	-	-	19,03	8,5	-
F (Al)	13,25	-	-	34,2	11,7	-
$\sigma_q(Na)$	1,34	3,25	0,79	- 0,14	- 0,02	1,86
$\sigma_q(Ca)$	1,81	3,69	0,46	0,26	2,22	2,69
$\sigma_q(K)$	1,30	-	-	0,32	1,78	-
$\sigma_q(Al)$	2,67	-	-	3,26	1,87	-

Tabelle 5.3:  
Vergleich der Formationsfaktoren und Grenzflächenleitfähigkeiten der verschiedenen Salzlösungen.

Ein Vergleich der Formationsfaktoren für die verschiedenen Salzarten zeigt, dass der Formationsfaktor für Aluminiumchlorid deutlich über denjenigen der anderen Salze liegt. Ursache hierfür ist in den zur Aluminiumhydroxid-Bildung führenden chemischen Reaktionen zu finden. Infolge der Aluminiumhydroxid-Bildung stehen weniger Aluminiumionen in der Lösung für den Ladungstransport zur Verfügung, was dazu führt, dass die Volumenleitfähigkeit der Probe und damit der Realteil der Leitfähigkeit abnimmt.

Die Grenzleitfähigkeit variiert stärker zwischen den einzelnen Salzlösungen. Für Natriumchlorid ergeben sich für zwei Proben sogar negative Werte, die allerdings auf die eingeschränkte Messgenauigkeit zurückzuführen sind.



# Kapitel 6

## Vergleich SIP - Petrophysik

In diesem Teil der Arbeit sollen Zusammenhänge zwischen den gewonnenen Daten aus den SIP-Messungen und jenen aus den anderen petrophysikalischen Untersuchungen aufgezeigt werden.

### 6.1 Gegenüberstellung: Formationsfaktor gegen Porosität

Anhand der 1. ARCHIE-Gleichung (5.7) ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Formationsfaktor und der Porosität. Abb. 6.1 zeigt eine Gegenüberstellung dieser beiden Parameter.

Aus der Geradengleichung konnte für  $a$  ein Wert von 0,54 berechnet werden. Der sogenannte Zementationsexponent wurde ebenso wie  $a$  für alle Proben aus den Natriumchlorid-Messergebnissen berechnet (siehe Tab. 6.1).

Die berechneten Werte für  $a$  und  $m$  liefern eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten von DACHNOV (1975) für Sandsteine mittlerer Zementation [Schön 1983]:

- $a$  : 0,9 ... 0,5,
- $m$  : 1,5 ... 2,1.

Proben	F	$\Phi$	m
GR	9,05	0,25	1,98
Bu3	66,66	0,09	1,97
Bu12	17,96	0,18	2,00
Bk	16,63	0,17	1,89
BR5	8,24	0,25	1,91
Bs4	17,62	0,17	1,92

Tabelle 6.1:  
Mit Hilfe der 1. ARCHIE-Gleichung berechnete Werte für den Zementationsexponent  $m$ ,  $a = 0,54$ .

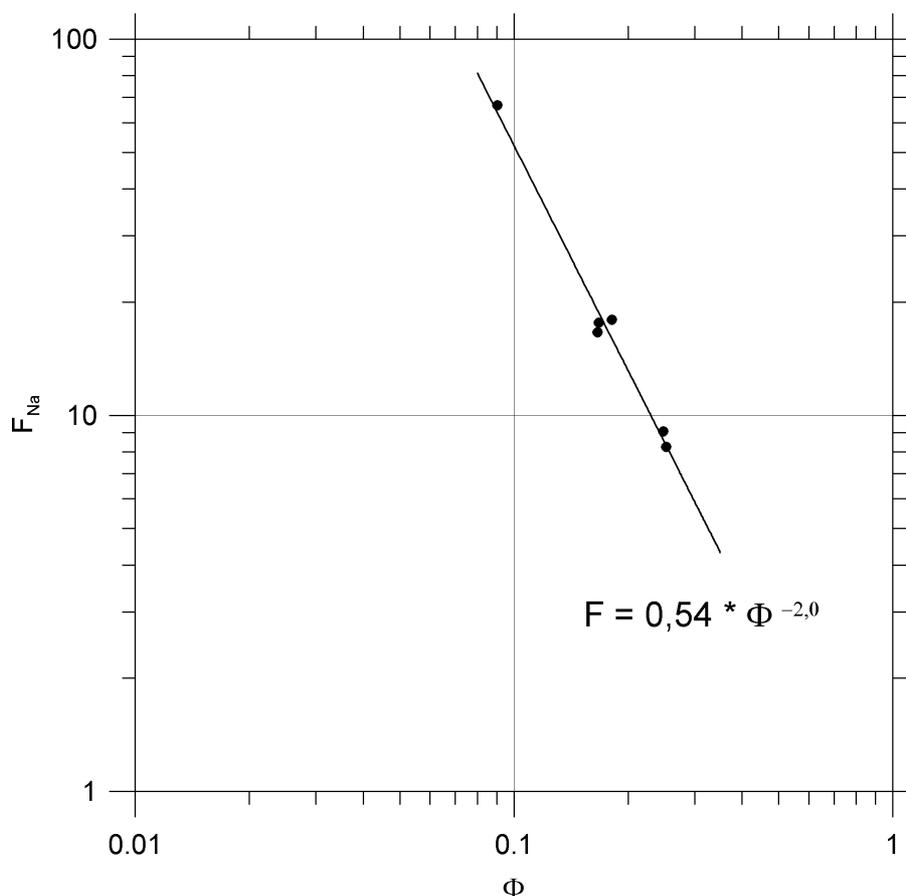


Abbildung 6.1: Formationsfaktor gegen die Porosität aufgetragen.

Ein Vergleich zeigt, dass der berechnete Wert für  $a$  an der unteren Grenze der Literaturwerte liegt, während sich für alle Proben ein hoher Zementationsexponent ergibt.

Nach SCHÖN (1983) wird  $m$  bei den klastisch verfestigten Sedimenten mit zunehmender Zementation größer. Die durchweg großen Zementationsexponenten der gemessenen Proben stimmen gut mit der durch die Mineralogie nachgewiesenen hohen Zementation überein.

## 6.2 Gegenüberstellung: $K * F$ gegen $S_{por}$

Abb. 6.2 zeigt das Produkt der Permeabilität  $K$  und des Formationsfaktors  $F$  in Abhängigkeit der porenvolumensspezifischen inneren Oberfläche. Der Zusammenhang dieser Größen wird durch die sogenannte PARIS-Gleichung beschrieben:

$$K = 475 \cdot \frac{1}{F \cdot S_{por}^{3,1}}, \quad (6.1)$$

mit  $S_{por}$  in  $\mu m^{-1}$  und  $K$  in  $\mu m^2$ .

Diese von PAPE ET AL. (1987) vorgeschlagene Beziehung gilt für verfestigte Sedimentgesteine.

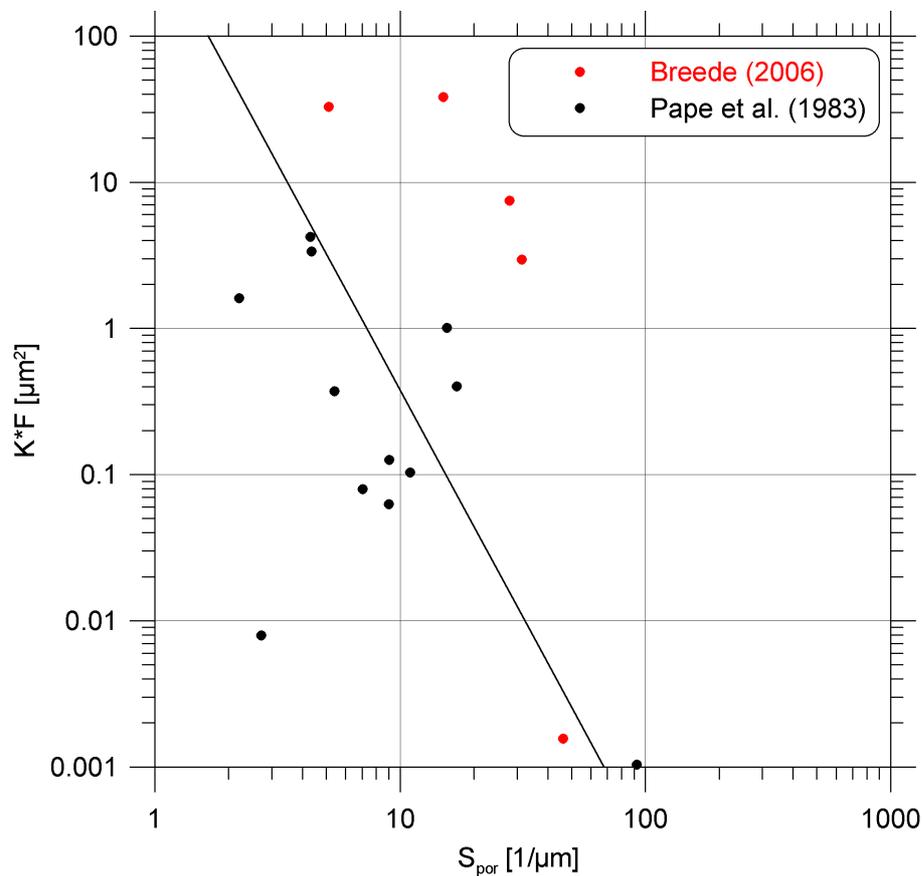


Abbildung 6.2:  $K * F$  gegen  $S_{por}$  aufgetragen für die Clausthaler Proben und Literaturwerte. Die Ausgleichsgerade entspricht der PARIS-Gleichung (6.1). Rote Punkte entsprechen den Clausthaler Proben und schwarze denjenigen von [Pape et al. 1983].

Die Werte, die in Abb. 6.2 rechts von der Ausgleichsgeraden liegen, gehören zu Proben, deren innere Oberfläche durch lamellenartige Strukturen im Vergleich zum Pigeon-hole-Modell vergrößert ist. Links der Geraden befinden sich Proben, deren Oberfläche im Vergleich zu diesem Modell „geglättet“ ist.

Anhand der Abb. 6.2 ist zu sehen, dass sich alle Proben, bis auf Probe Bu3, rechts von der Ausgleichsgeraden befinden und damit eine größere innere Oberfläche besitzen als vom Pigeon-hole-Modell vorausgesagt. Ursache hierfür sind die enthaltenen Tonminerale, die aufgrund ihrer Struktur zu einer Erhöhung der inneren Oberfläche führen, aber nicht zu einer Beeinträchtigung der Permeabilität führen. Die links von der Ausgleichsgeraden befindliche Probe Bu3 weist zwar auch Tonminerale auf, allerdings besteht der Porenraum dieser Probe zum größten Teil aus durch Feldspat-Auflösung hervorgegangenen sekundären Porenräumen. Infolgedessen wurden mehr Poren durch die Messung der inneren Oberfläche ermittelt als letztendlich zur Permeabilitätsmessung beigetragen haben.

### 6.3 Gegenüberstellung: $\sigma''$ gegen $S_{por}$

In Abb. 6.3 ist der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche dargestellt. Die Abbildung zeigt einen Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten mit den Messergebnissen von BÖRNER & SCHÖN (1991). Bei den verwendeten Proben handelt es sich um Sandsteine aus unterschiedlichen Regionen, die mit einer Natriumchlorid-Lösung ( $\sigma_w = 0,1 S/m$ ) gesättigt wurden.

Aus den Messwerten von BÖRNER & SCHÖN (1991) ergibt sich aus der Geradengleichung folgender Zusammenhang zwischen  $\sigma''(\omega)$  und  $S_{por}$ :

$$\sigma''(\omega) = 0,0153 * S_{por}^{0,93}. \quad (6.2)$$

Werden zusätzlich die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Messergebnisse ( $\sigma_w \approx 0,09 S/m$ , Natriumchlorid) verwendet, so ergibt sich:

$$\sigma''(\omega) = 0,0152 * S_{por}^{0,91}. \quad (6.3)$$

Ein Vergleich dieser beiden Beziehungen liefert zusammen mit Abb. 6.3 eine gute Übereinstimmung zwischen den Clausthaler Proben und denjenigen von BÖRNER & SCHÖN (1991). Der Exponent liegt mit 0,91 nahe bei 1 was für einen linearen Zusammenhang spricht.

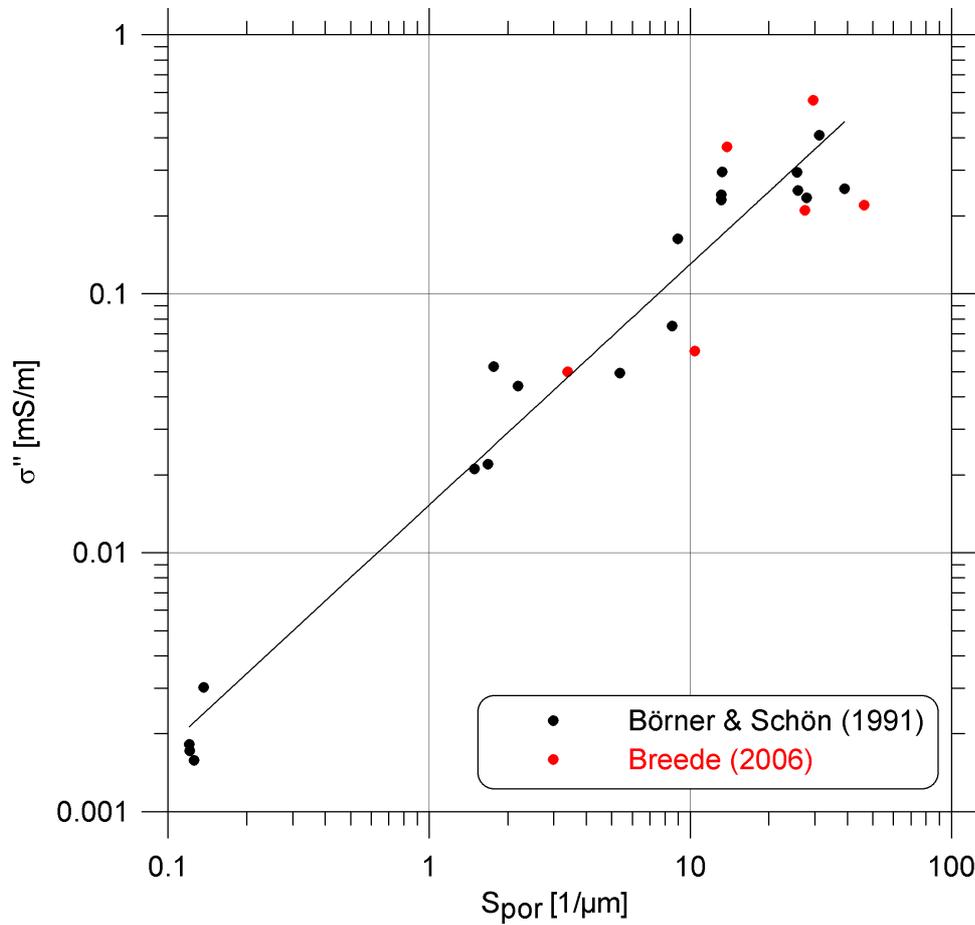


Abbildung 6.3: Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche für die gemessenen Proben und Vergleichswerte aus [Börner & Schön 1991].

## 6.4 Gegenüberstellung: $\sigma'_i$ und $\sigma''$ gegen $S_{por}$

Das Verhältnis von innerer Oberfläche zur Porosität

$$S_{por} = \frac{d_m S_m (1 - \Phi)}{\Phi} \quad (6.4)$$

findet nach RIEPE ET AL. (1979) Verwendung bei der Charakterisierung der Transporteigenschaften poröser Medien.  $d_m$  ist die Matrixdichte,  $S_{por}$  korreliert mit dem Inversen des hydraulischen Radius.

BÖRNER ET AL. (1996) fanden durch eine Gegenüberstellung der Grenzflächenleitfähigkeit und des Imaginärteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit gegen die porenvolumenspezifische innere Oberfläche heraus, dass ein linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen besteht. Im Fall von einheitlicher Zusammensetzung des Porenfluids und nur leicht variierenden Formationsfaktoren kann  $S_{por}$  direkt aus  $\sigma''(\omega)$  gewonnen werden:

$$S_{por} = a' \sigma''(\omega). \quad (6.5)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ermittelten BÖRNER ET AL. (1996) für  $a'$  einen experimentellen Wert von ungefähr  $8,6 \cdot 10^4 \text{ m}/(S \cdot \mu\text{m})$ . Die Messungen wurden an verschiedenen Sedimenten durchgeführt, die aus einer nicht-leitfähigen silikatischen Matrix und einem leitfähigen Porenfluid bestehen. Alle Proben ergaben in einem Frequenzbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^3 \text{ Hz}$  einen nahezu konstanten Phasenwinkel. Aus diesem Grund konnte die Frequenzabhängigkeit von  $\sigma''(\omega)$  für die gemessenen Proben vernachlässigt werden.

Da die meisten Proben, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, kein CPA-Verhalten zeigen, muss die Frequenzabhängigkeit berücksichtigt werden. Abb. 6.4 und 6.5 zeigen die Grenzflächenleitfähigkeit und den Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche für Natrium- bzw. Kalziumchlorid bei  $\sigma_w \approx 0,1 \text{ S/m}$ . Aufgrund der Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils wurde  $\sigma''(\omega)$  jeweils bei einer Frequenz von ungefähr  $0,05 \text{ Hz}$  betrachtet, was für die meisten Proben der Frequenz des Phasenmaximums entspricht.

Aus der Geradengleichung ergibt sich für Natriumchlorid:

$$\sigma'_i(\omega) = 0,12 \cdot S_{por}^{0,84}, \quad (6.6)$$

$$\sigma''(\omega) = 0,03 \cdot S_{por}^{0,67}. \quad (6.7)$$

Wird ein Exponent von 1 erzwungen, so ergibt sich:

$$\sigma'_i(\omega) = 0,06 \cdot S_{por}^1, \quad (6.8)$$

$$\sigma''(\omega) = 0,01 \cdot S_{por}^1. \quad (6.9)$$

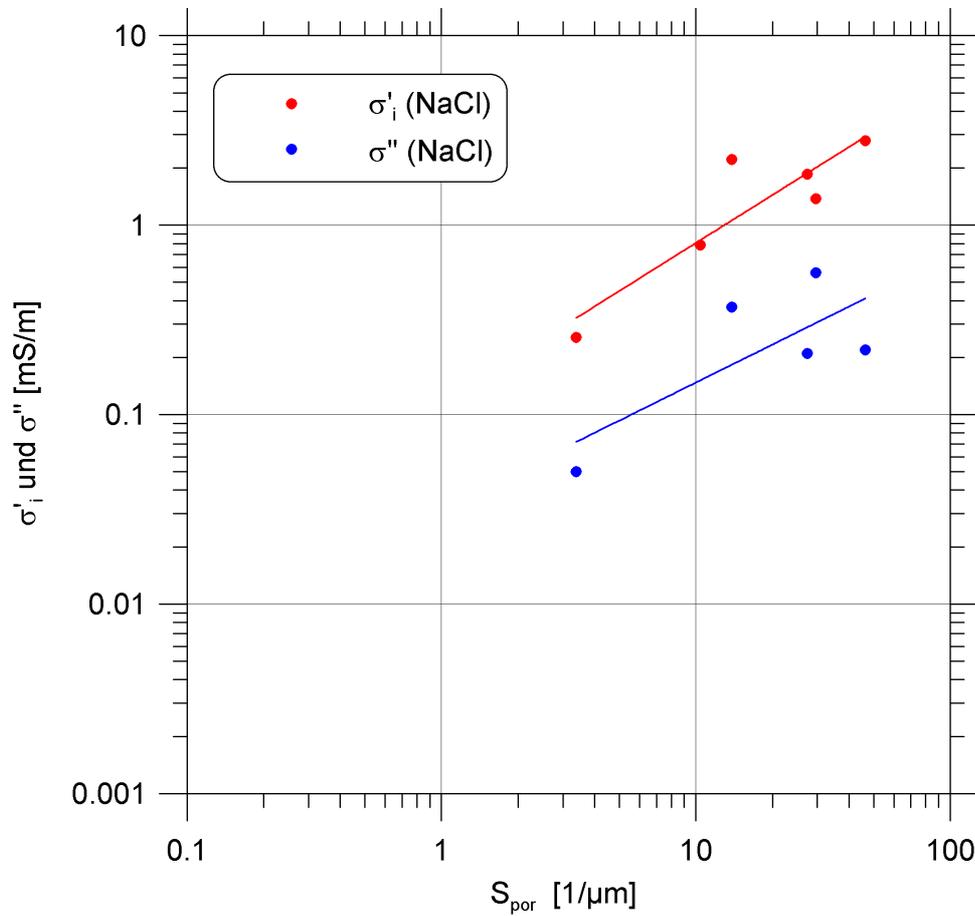


Abbildung 6.4: Grenzflächenleitfähigkeit und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der porenvolumen-spezifischen inneren Oberfläche für die Messungen mit Natriumchlorid ( $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ ).

Für die Messungen mit Kalziumchlorid ergeben sich:

$$\sigma'_i(\omega) = 0,07 \cdot S_{por}^{1,04}, \quad (6.10)$$

$$\sigma''(\omega) = 4,34 \cdot 10^{-3} \cdot S_{por}^{1,10}. \quad (6.11)$$

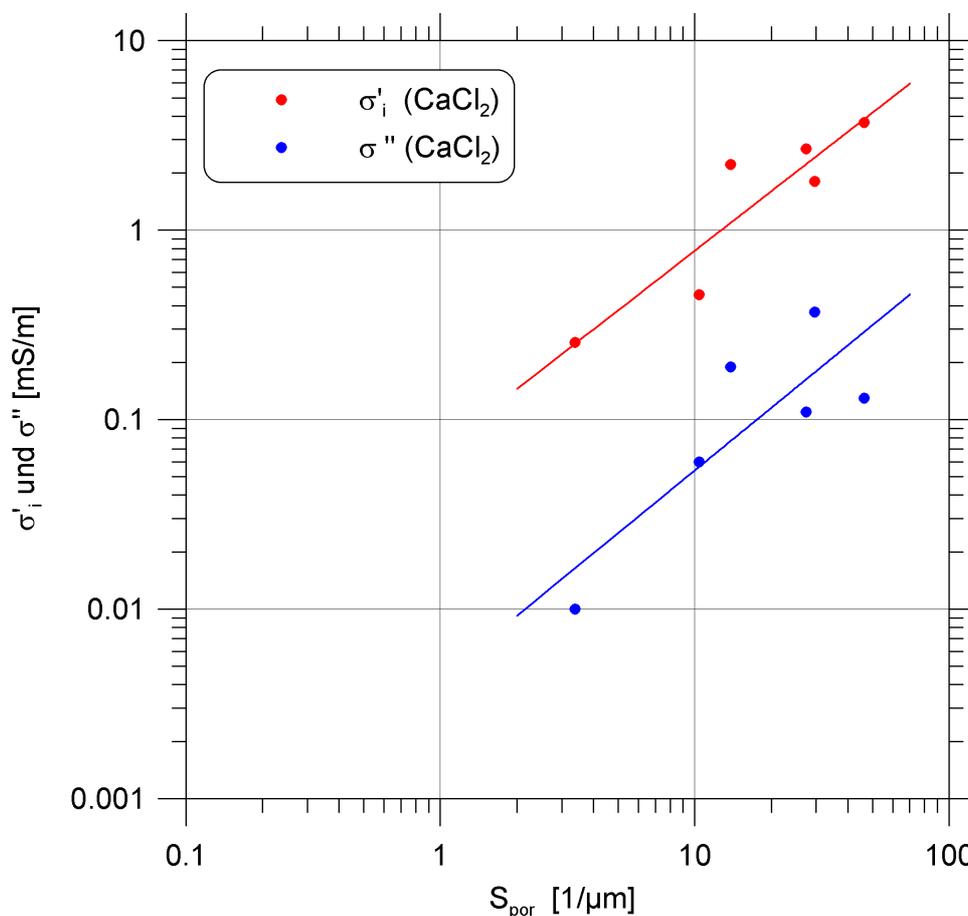


Abbildung 6.5: Grenzflächenleitfähigkeit und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche für die Messungen mit Kalziumchlorid ( $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ ).

In Tab. 6.2 ist die porenvolumenspezifische innere Oberfläche, der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit für Natrium- und Kalziumchlorid und die aus Gleichung (6.5) berechneten Werte für  $a'$  für beide Salzlösungen aufgelistet.

Anhand der Abbildungen 6.4 und 6.5 und Tab. 6.2 kann festgestellt werden, dass die Werte von  $a'$ , aufgrund ihrer Abhängigkeit vom Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit nicht nur von der Konzentration des Porenfluids abhängen, sondern auch von dessen chemischen Zusammensetzung. Es zeigt sich, dass  $a'$  für die Natriumchlorid-Lösung größer ist als für Kalziumchlorid. Ein einheitlicher Faktor zwischen diesen Lösungen kann jedoch nicht erkannt werden. Es fällt allerdings auf, dass der Faktor für alle Proben außer Bk zwischen 1,5 und 2,0 liegt. Dies entspricht in etwa dem Faktor zwischen dem Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit für Natrium- und Kalziumchlorid und kann somit vermutlich auch auf die unterschiedlichen Ladungszahlen der Kationen zurückgeführt werden. Für die Probe Bk ist der Faktor zwischen  $a'_{Na}$  und  $a'_{Ca}$  mit 5 deutlich

größer als bei den anderen Proben. Ursache hierfür kann sein, dass die Auflösungsgrenze der SIP-Messapparatur erreicht bzw. überschritten wurde. Für Natriumchlorid ergibt sich ein Mittelwert  $\bar{a}' = 10,84 \cdot 10^4 \frac{m}{S \cdot \mu m}$  und für Kalzium von  $\bar{a}' = 24,33 \cdot 10^4 \frac{m}{S \cdot \mu m}$ . Im Vergleich mit dem von BÖRNER ET AL. (1996) ermittelten Wert von  $a' = 8,6 \cdot 10^4 \frac{m}{S \cdot \mu m}$  sind die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Werte im Durchschnitt höher.

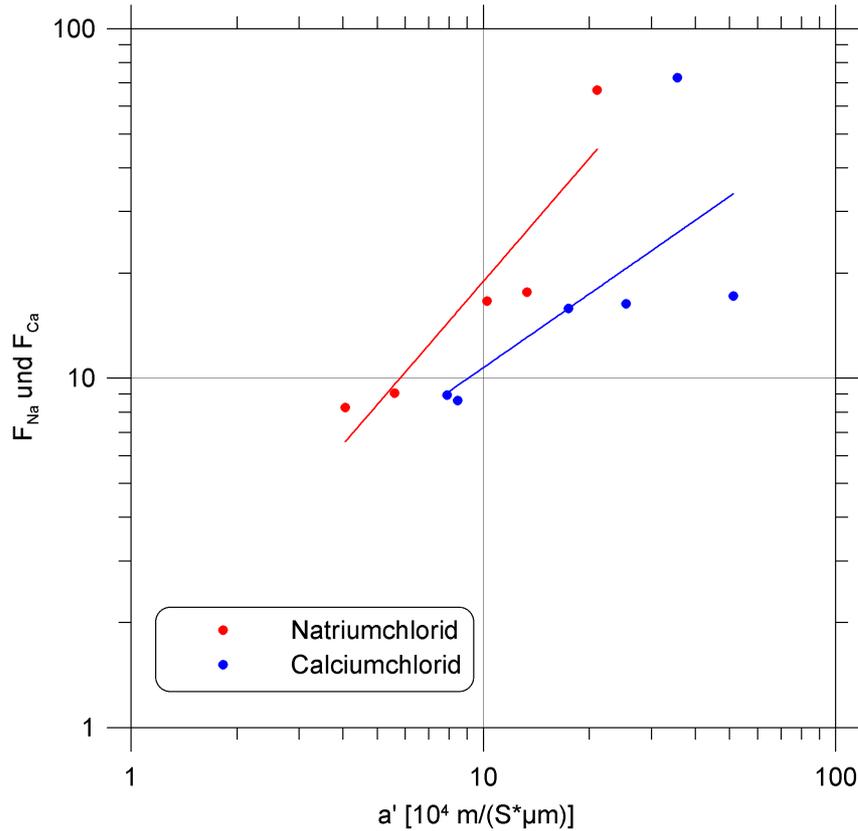


Abbildung 6.6: Formationsfaktor gegen  $a'$  in Abhängigkeit des Sättigungsfluids aufgetragen: rot = Natriumchlorid  $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ ; blau = Kalziumchlorid  $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ .

In Abb. 6.6 ist der Formationsfaktor gegen  $a'$  für die Messungen mit Natrium- und Kalziumchlorid aufgetragen. Mit Hilfe dieser Abbildung kann noch einmal die bestehende Abhängigkeit dieser Werte von der chemischen Zusammensetzung der Salzlösung aufgezeigt werden.

Tabelle 6.2: Berechnete Werte von  $a'$  für Natrium- und Kalziumchlorid.

Proben	$S_{por} [\mu m^{-1}]$	$\sigma''_{Na} [mS/m]$	$a'_{Na} [10^4 \frac{m}{S \cdot \mu m}]$	$\sigma''_{Ca} [mS/m]$	$a'_{Ca} [10^4 \frac{m}{S \cdot \mu m}]$
GR	31,33	0,56	5,59	0,37	8,47
Bu3	46,24	0,22	21,02	0,13	35,57
Bu12	10,46	-	-	0,06	17,43
Bk	5,12	0,05	10,24	0,01	51,20
BR5	15,01	0,37	4,06	0,19	7,90
Bs4	27,95	0,21	13,31	0,11	25,41

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Die SIP-Messungen haben gezeigt, dass die elektrischen Spektren von der chemischen Zusammensetzung des Porenfluids grundlegend beeinflusst werden.

Bei allen Salzlösungen konnte bei hohen Konzentrationen (ab  $\sigma_w \approx 350 \text{ mS/m}$ ) eine Abnahme der Phase mit zunehmender Konzentration festgestellt werden.

Die Darstellung des Realteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit gegen die Leitfähigkeit des Porenfluids ergab, dass mit zunehmender Leitfähigkeit des Elektrolyten auch der Realteil ansteigt. Nach Archie ergibt sich aus der Geradensteigung der Formationsfaktor eines Gesteins und aus dem Achsenabschnitt der Geraden die Grenzflächenleitfähigkeit. Der Formationsfaktor war für die meisten Salzlösungen vergleichbar und wies nur geringe Unterschiede auf.

Aus der Darstellung des Imaginärteils gegen die Leitfähigkeit des Porenfluids konnten Aussagen über die Polarisierbarkeit der Proben getroffen werden. Bei den geringsten Leitfähigkeiten des Porenfluids, sprich bei den kleinsten Salzkonzentrationen, konnte die größte Veränderung in der Polarisierbarkeit in Form eines steilen Anstiegs des Imaginärteils verzeichnet werden. Mit zunehmender Leitfähigkeit des Porenfluids wird der Anstieg der Kurve flacher bis eine Sättigung erreicht wird, ab der die Kurve keine weitere Zunahme des Imaginärteils aufzeigt bzw. teilweise wieder eine leichte Abnahme auftritt. Bei hohen Salzkonzentrationen scheint folglich nur eine geringe Abhängigkeit des Imaginärteils von der Leitfähigkeit des Porenfluids zu bestehen.

Die Höhe des Imaginärteils der komplexen elektrischen Leitfähigkeit und damit auch die Stärke der Polarisierbarkeit variierte je nach Salzlösung für die Proben. Die stärkste Polarisierbarkeit zeigte sich für Natriumchlorid. An zweiter Stelle folgten Kalzium- und Kaliumchlorid und die geringste Polarisierbarkeit konnte mit Aluminiumchlorid nachgewiesen werden. Die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Ionenart, die in der Po-

renlösung vorkommt, ist zum Teil auf die unterschiedlichen Ladungszahlen der Kationen zurückzuführen und teilweise auf den Ionenradius oder auftretende chemische Reaktionen.

Die einwertigen Natriumionen werden aufgrund ihrer geringen Ladungszahl nicht so stark in der elektrischen Doppelschicht gebunden wie die zweiwertigen Kalziumionen. Die geringere Bindung sorgt dafür, dass die Ionen in der elektrischen Doppelschicht mobiler sind und damit eine höhere Polarisierbarkeit aufweisen. Da Kalziumionen stärker gebunden werden, weisen sie aufgrund der geringeren Mobilität auch eine kleinere Polarisierbarkeit auf.

Kaliumchlorid weist eine Polarisierbarkeit auf, die von der Stärke her mit derjenigen von Kalziumchlorid vergleichbar ist. Ursache hierfür ist, dass Kaliumionen infolge ihres spezifischen Ionenradius sehr gut in die Kristallgitter der meisten Tonminerale eingebaut werden können. Dies führt zu einer von der Ladungszahl unabhängigen Verringerung der Mobilität in der elektrischen Doppelschicht und damit auch zu einer geringeren Polarisierbarkeit.

Aluminiumchlorid zeigt nur einen geringen Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit. Begründung für die geringe Polarisierbarkeit ist, dass Aluminiumchlorid mit Wasser zu Aluminiumhydroxid reagiert und dieses als gelartiger Feststoff in der Probe ausgefällt wird. Das Aluminiumhydroxid legt sich auf den Kornoberflächen und auch bevorzugt auf Tonminerale ab, wodurch es zur Verringerung der inneren Oberfläche und damit auch zur Verringerung der Polarisierbarkeit kommt. Die teilweise auftretenden negativen Werte des Imaginärteils sind auf die noch andauernden chemischen Reaktionen der Aluminiumhydroxidbildung zurückzuführen.

Je nach Salzlösung trat eine (leichte) Verschiebung eines vorhandenen Phasenmaximums zu größeren oder kleineren Frequenzen auf.

Bei den Messungen mit Aluminiumchlorid ergab sich bei den meisten Konzentrationen kein Phasenmaximum sondern ein kleiner Phasenwinkel. Ursache hierfür sind chemische Reaktionen in der Lösung und zwischen dieser und der Probe.

Aus dem Vergleich der geoelektrischen Daten mit jenen aus den anderen petrophysikalischen Untersuchungen konnten verschiedene Zusammenhänge festgestellt werden. Mit der Gegenüberstellung von Formationsfaktor und Porosität konnte ein direkter Zusammenhang zwischen diesen Größen bestätigt werden. Des Weiteren ergaben sich aus dieser Darstellung für alle Proben verhältnismäßig hohe Zementationsfaktoren, die eine gute Übereinstimmung mit den mineralogischen Untersuchungen aufzeigten.

Sowohl die Grenzflächenleitfähigkeit als auch der Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit wiesen eine (nahezu) lineare Abhängigkeit von der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche auf.

Die Korrelation des Produkts aus Permeabilität und Formationsfaktor mit der inneren Oberfläche zeigte eine gute Übereinstimmung der Proben mit der Literatur und ergab für fast alle Proben aufgrund der enthaltenen Tonminerale eine größere Oberfläche als vom Pigeon-hole-Modell vorausgesagt wurde.

## Ausblick

Für zukünftige Arbeiten würden sich weitere Untersuchungen mit Kationenarten anbieten, die im Grundwasser oft vorkommen und dadurch für die Hydrogeologie relevant sind. Ein Beispiel wäre hier Magnesium.

Von Interesse wären auch Verbindungen, die nicht Chloride, sondern andere Anionen wie beispielsweise Sulfate enthalten, da auf diese Weise auch die Abhängigkeit der elektrischen Spektren von den im Porenfluid enthaltenen Anionen untersucht werden könnten. Untersuchungen von *Frau Kruschwitz* an der BAM (privates Gespräch) haben jedoch ergeben, dass Kationen einen größeren Einfluss auf die SIP-Messungen haben als Anionen.

Da sich herausgestellt hat, dass die Messungen im Rahmen dieser Arbeit vor allem durch die Tonminerale und den an diesen Mineralen auftretenden Reaktionen ausschlaggebend beeinflusst wurden, würden sich auch vergleichbare Messungen an tonfreien Gesteinen anbieten. Auf diese Weise könnte überprüft werden, ob sich auch bei tonfreien Gesteinen eine Frequenz-Verlagerung des Phasenmaximums ergibt, oder ob diese auf die Tonminerale und die Kationenaustauschreaktionen zurückzuführen ist. Allerdings weisen tonfreie Gesteine wahrscheinlich zu kleine Messeffekte auf.

Sofern mit Gesteinen gearbeitet werden soll, die Tonminerale enthalten, wäre eine Untersuchung bezüglich der in den Zwischenschichten gebundenen Kationen hilfreich. Bei Kenntnis der Kationenart können die IP-Effekte, wie beispielsweise Verschiebung des Phasenpeaks, möglicherweise besser beurteilt werden.



# Anhang A

## Vergleich Clausthal - Birmingham

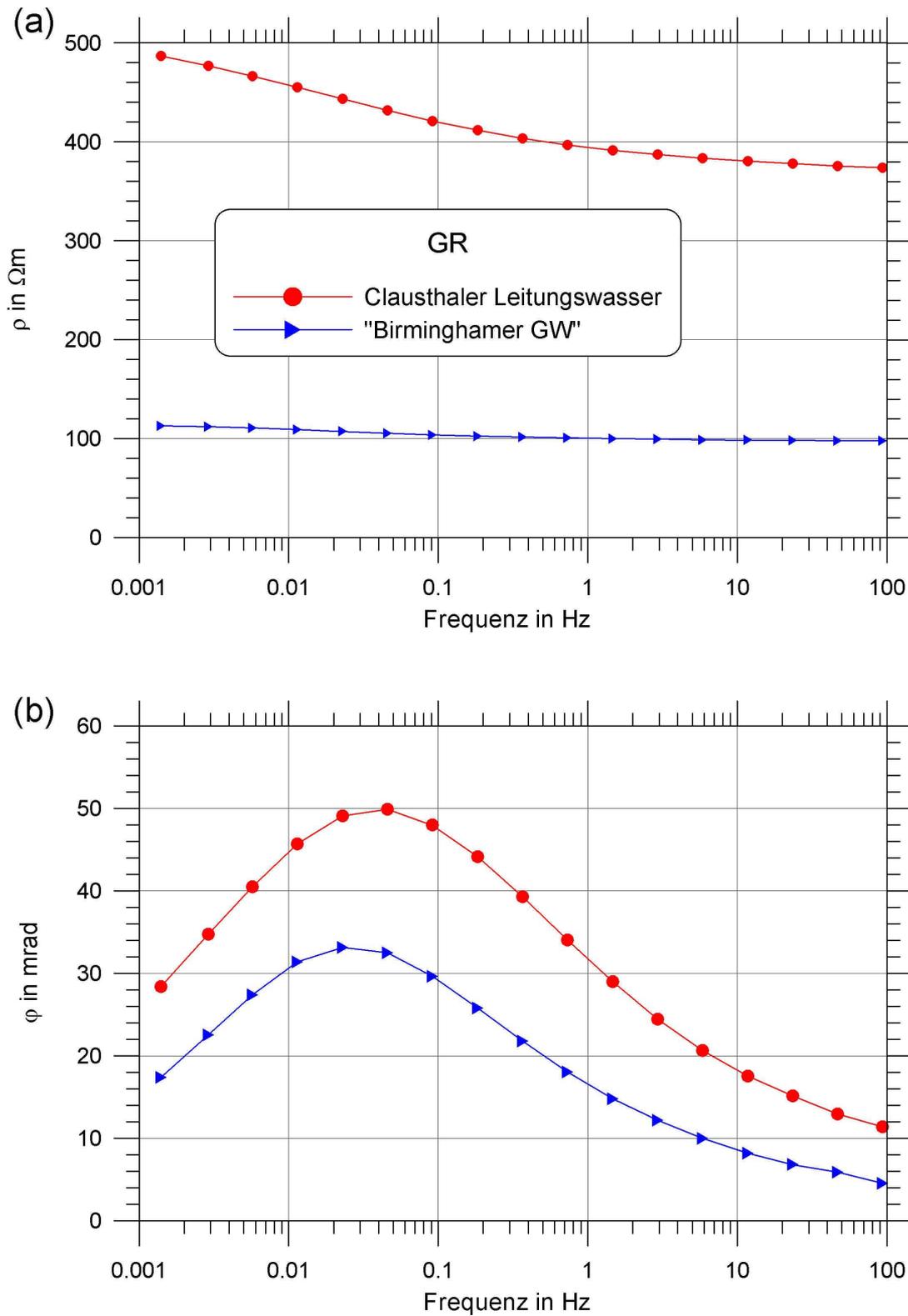


Abbildung A.1: Vergleich der elektrischen Spektren von den Messungen mit Clausthaler Leitungswasser mit denjenigen mit „Birminghamer Grundwasser“ für die Probe GR. (a): Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  in Abhängigkeit der Frequenz. (b): Phase  $\varphi$  gegen die Frequenz aufgetragen.

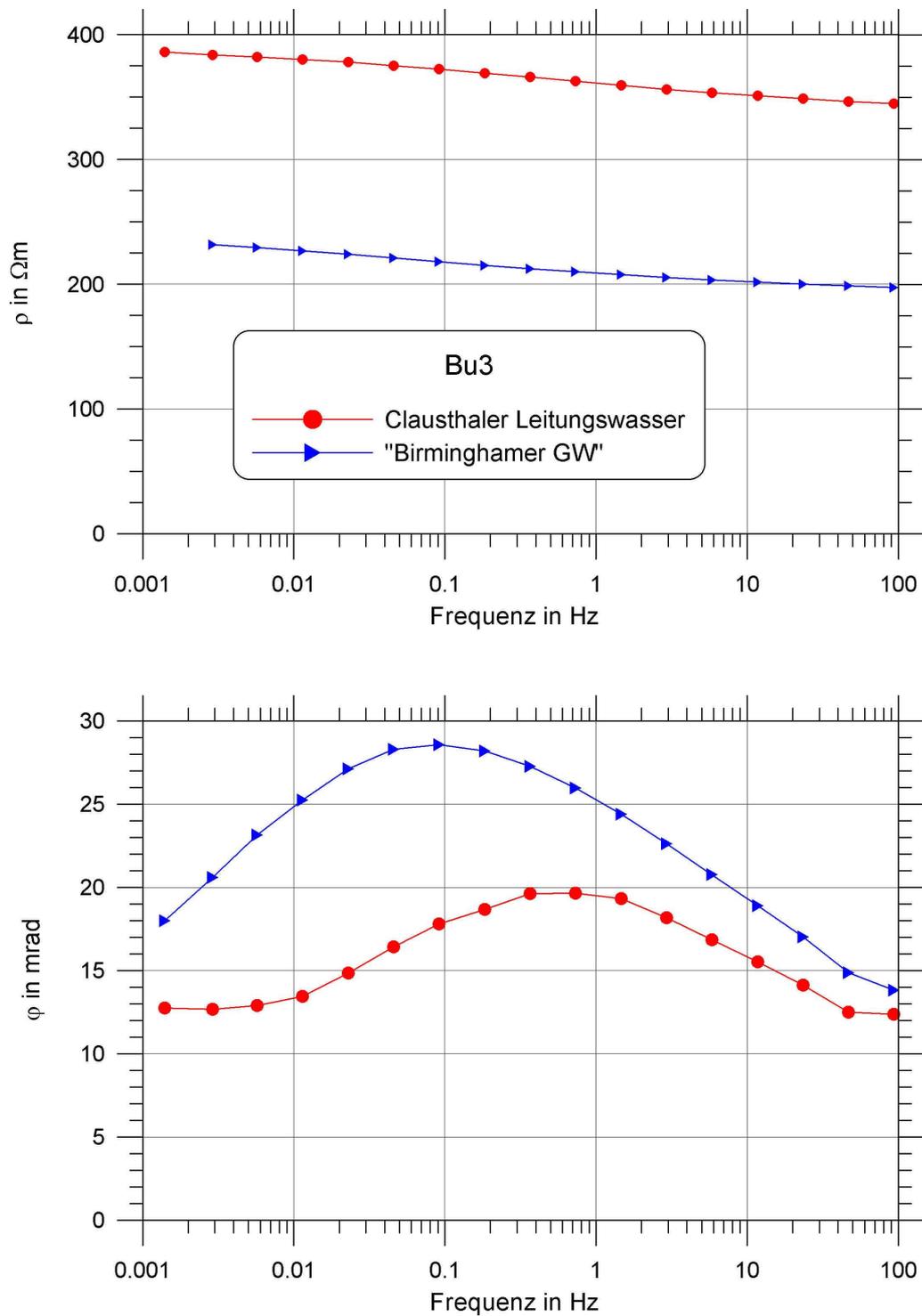


Abbildung A.2: Vergleich der elektrischen Spektren von den Messungen mit Clausthaler Leitungswasser mit denjenigen mit „Birminghamer Grundwasser“ für die Probe Bu3.

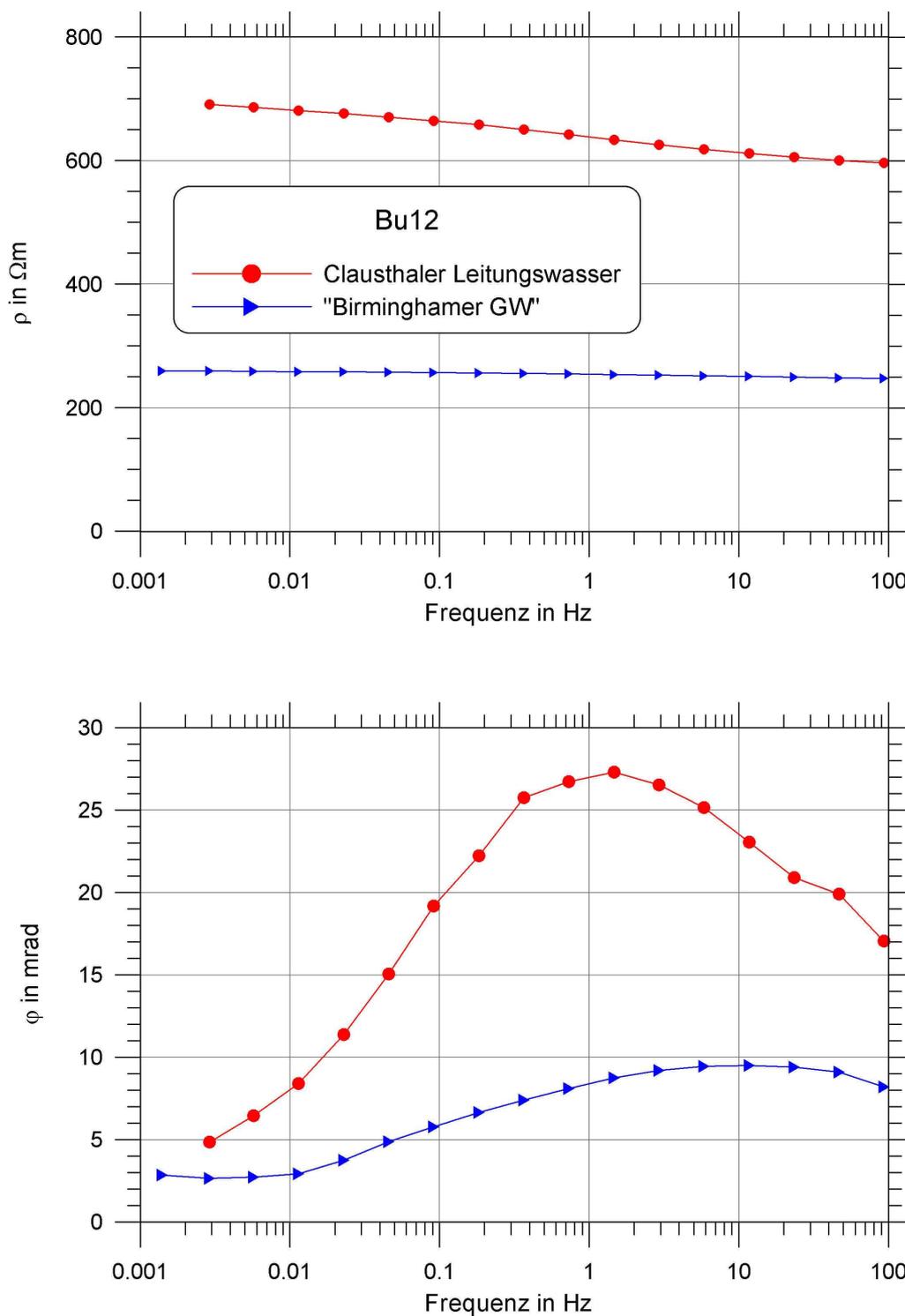


Abbildung A.3: Vergleich der elektrischen Spektren von den Messungen mit Clausthaler Leitungswasser mit denjenigen mit „Birminger Grundwasser“ für die Probe Bu12.

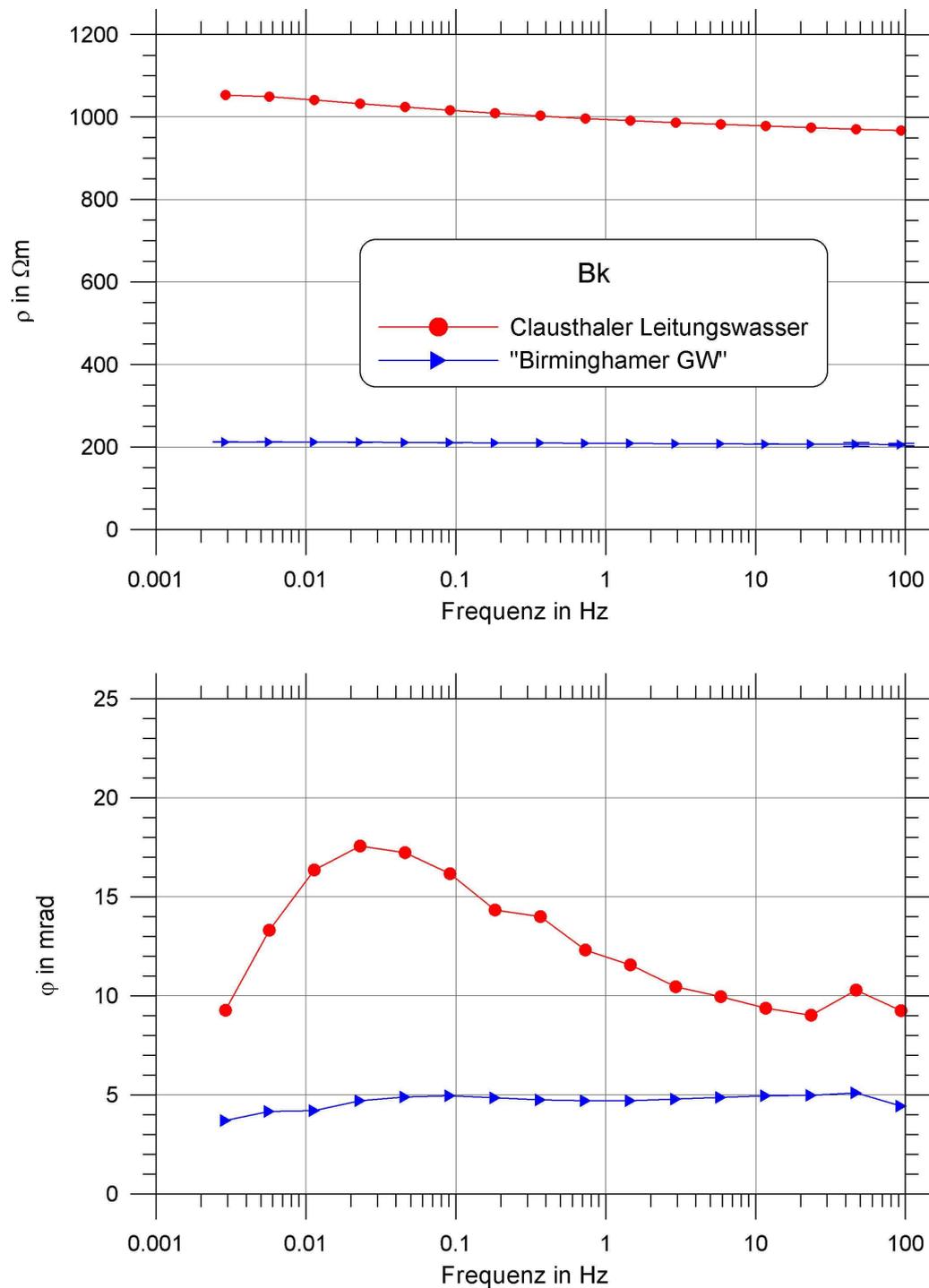


Abbildung A.4: Vergleich der elektrischen Spektren von den Messungen mit Clausthaler Leitungswasser mit denjenigen mit „Birminghamer Grundwasser“ für die Probe Bk.

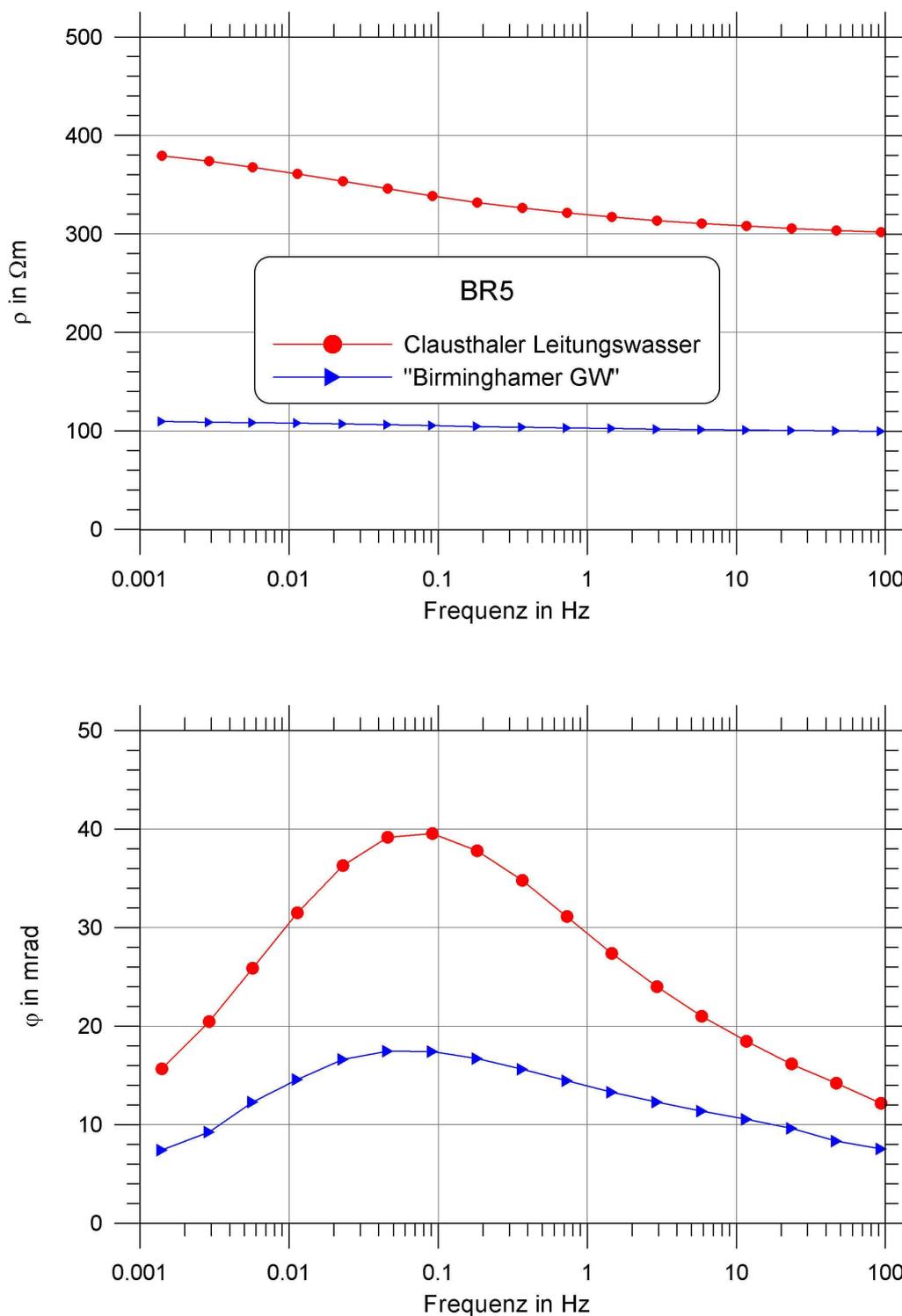


Abbildung A.5: Vergleich der elektrischen Spektren von den Messungen mit Clausthaler Leitungswasser mit denjenigen mit „Birminger Grundwasser“ für die Probe BR5.

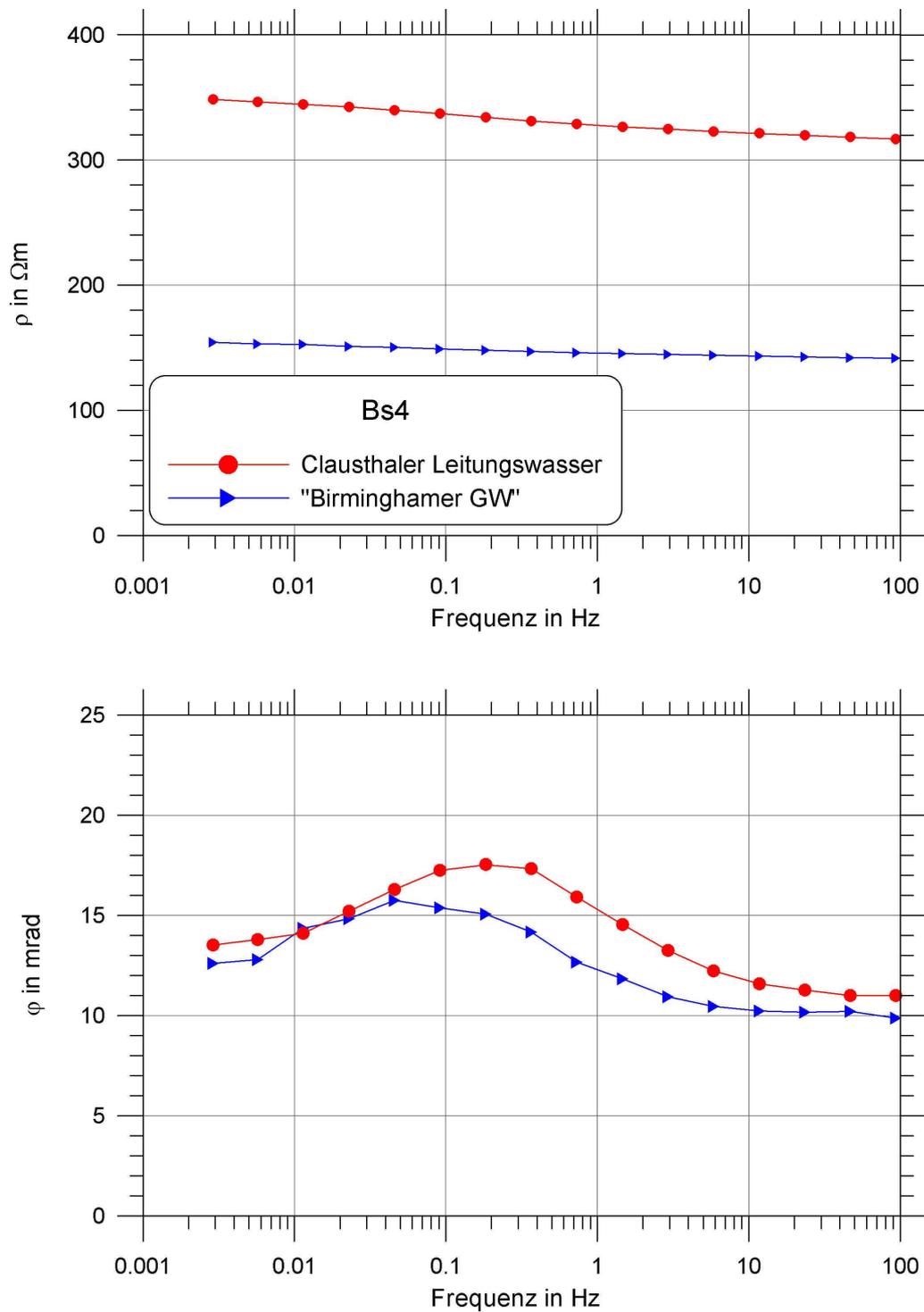


Abbildung A.6: Vergleich der elektrischen Spektren von den Messungen mit Clausthaler Leitungswasser mit denjenigen mit „Birminghamer Grundwasser“ für die Probe Bs4.



# Anhang B

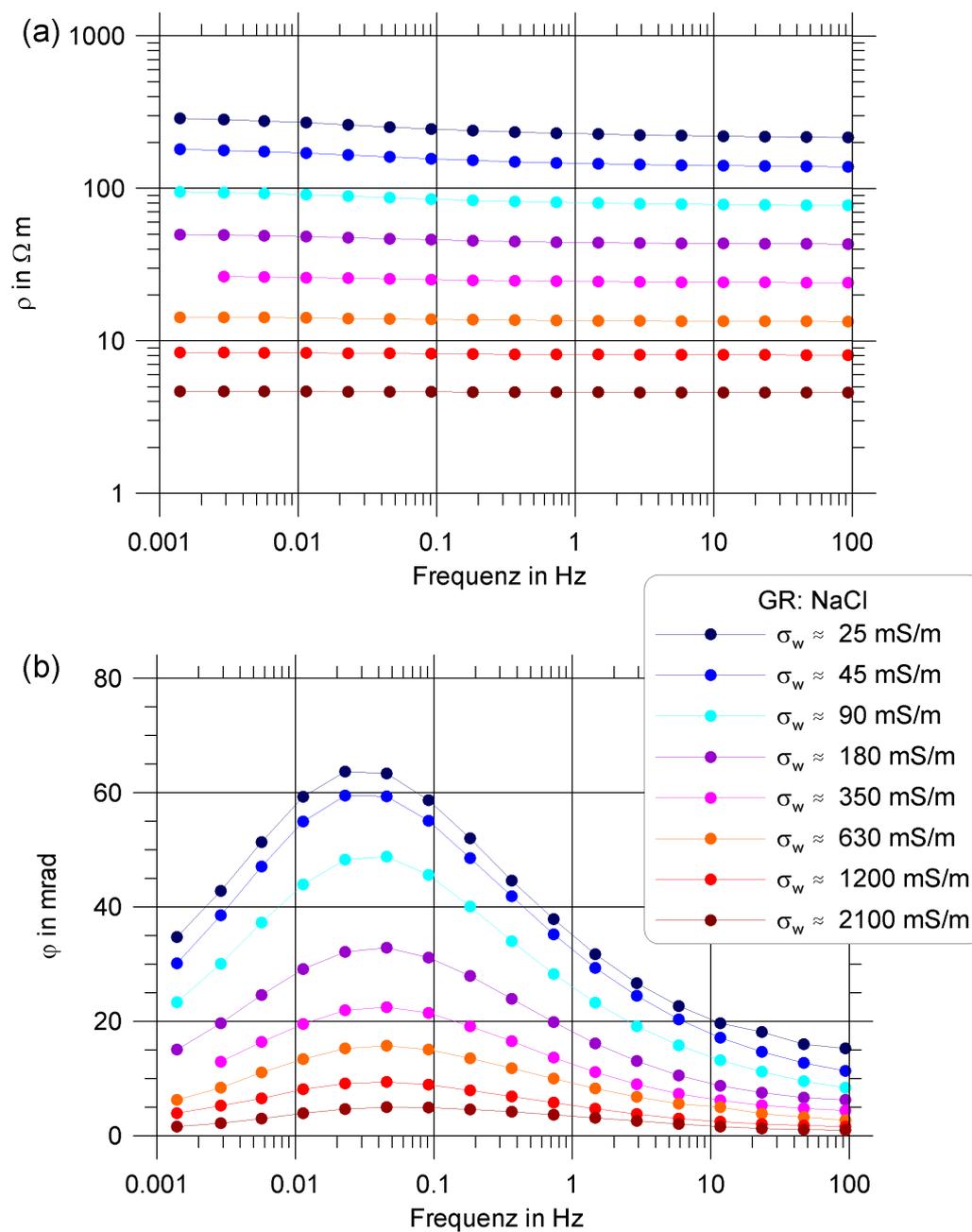


Abbildung B.1: Elektrische Spektren der Probe GR für NaCl-Lösungen. (a): Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho$  in  $\Omega m$  gegen die Frequenz aufgetragen. (b): Phase  $\varphi$  in mrad gegen die Frequenz aufgetragen.

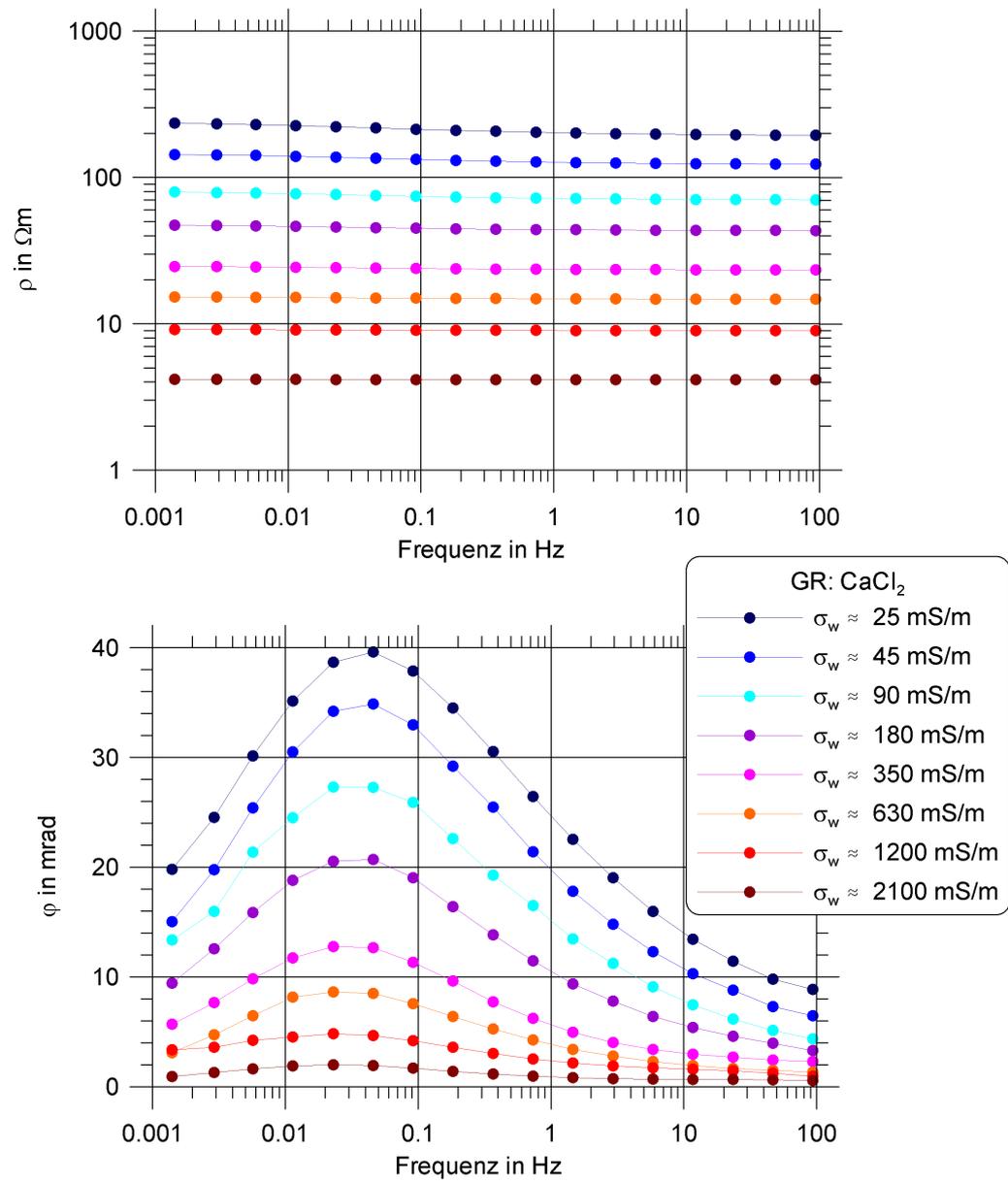


Abbildung B.2: Elektrische Spektren der Probe GR für  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen.

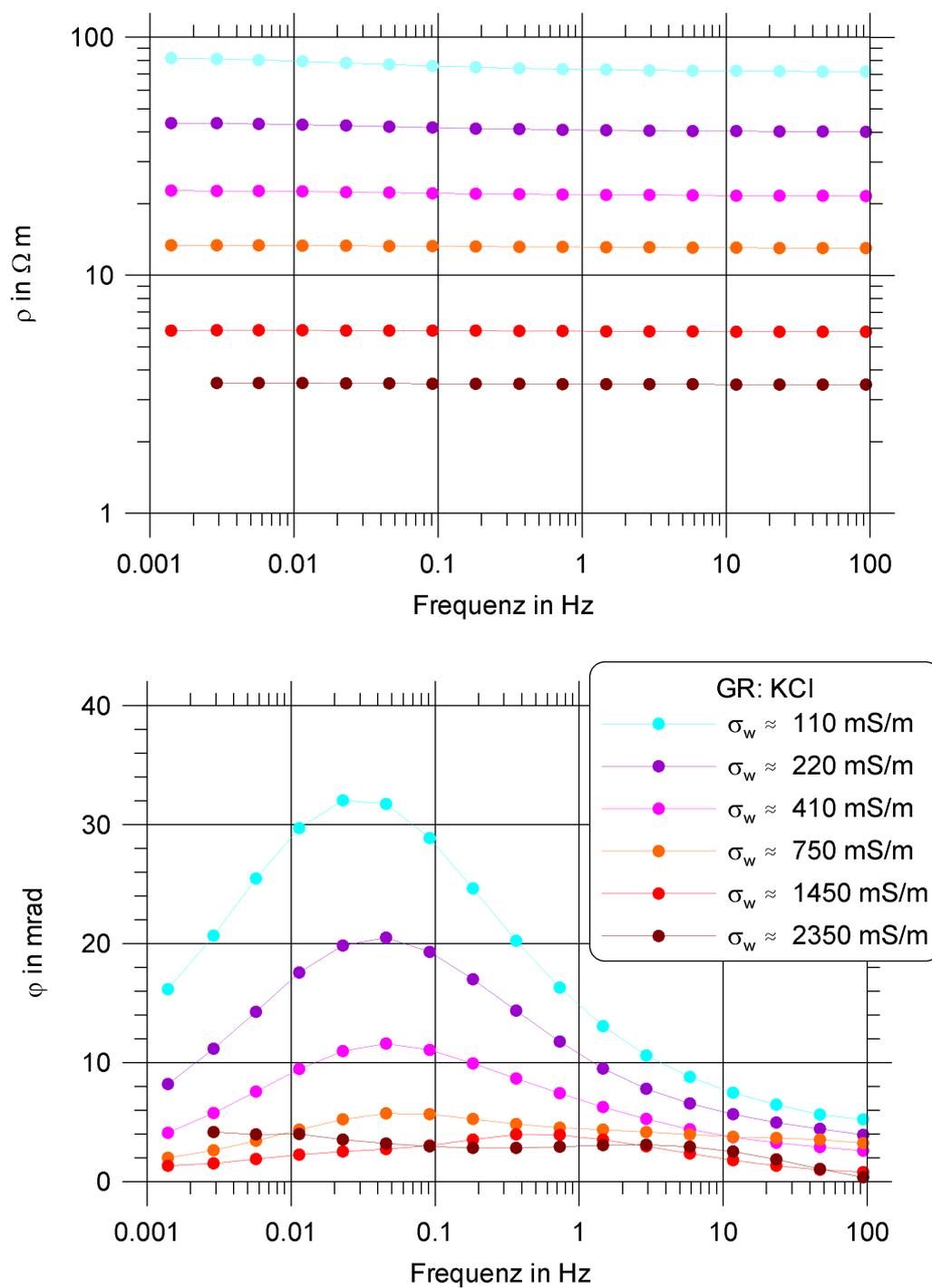


Abbildung B.3: Elektrische Spektren der Probe GR für KCl-Lösungen.

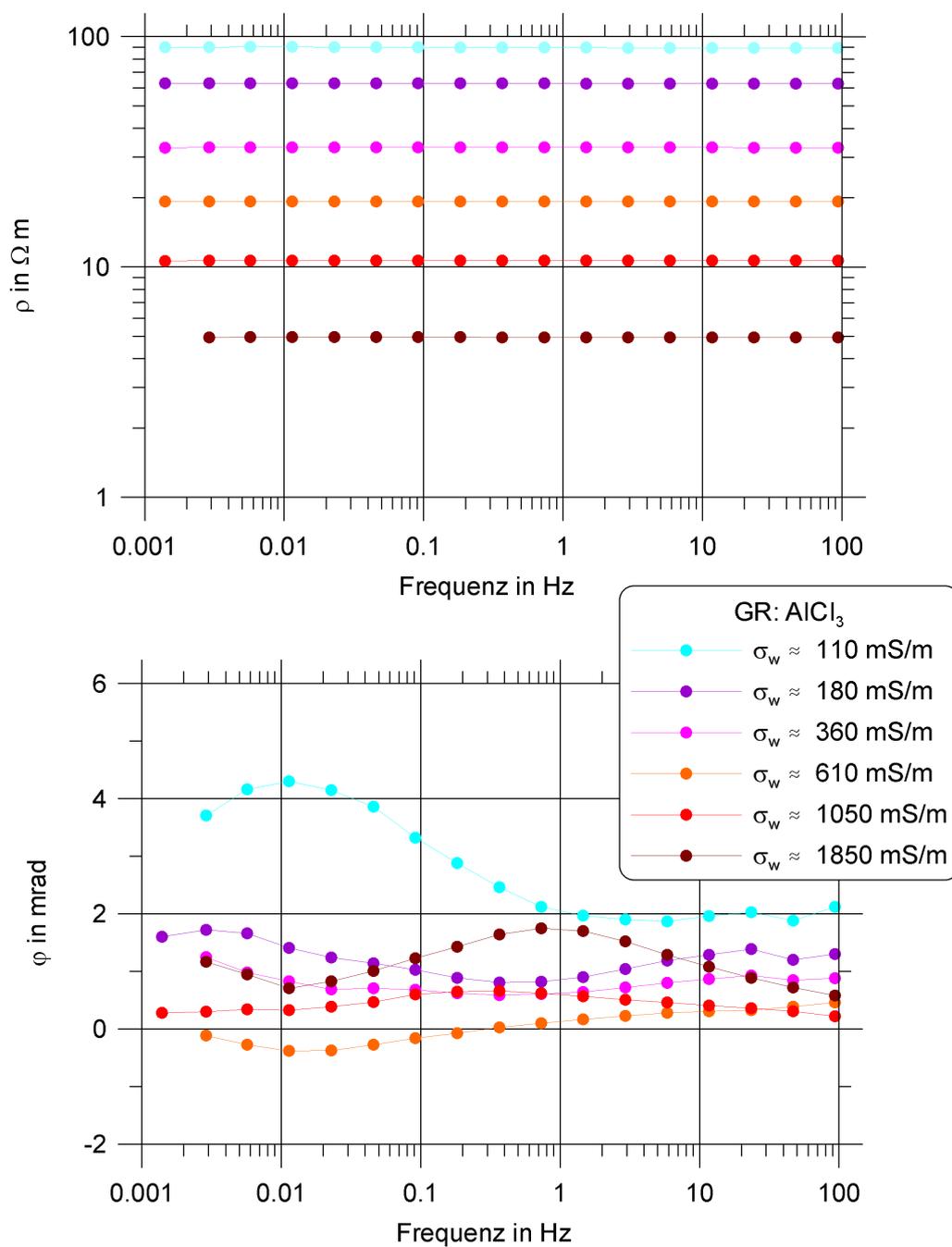


Abbildung B.4: Elektrische Spektren der Probe GR für  $AlCl_3$ -Lösungen.

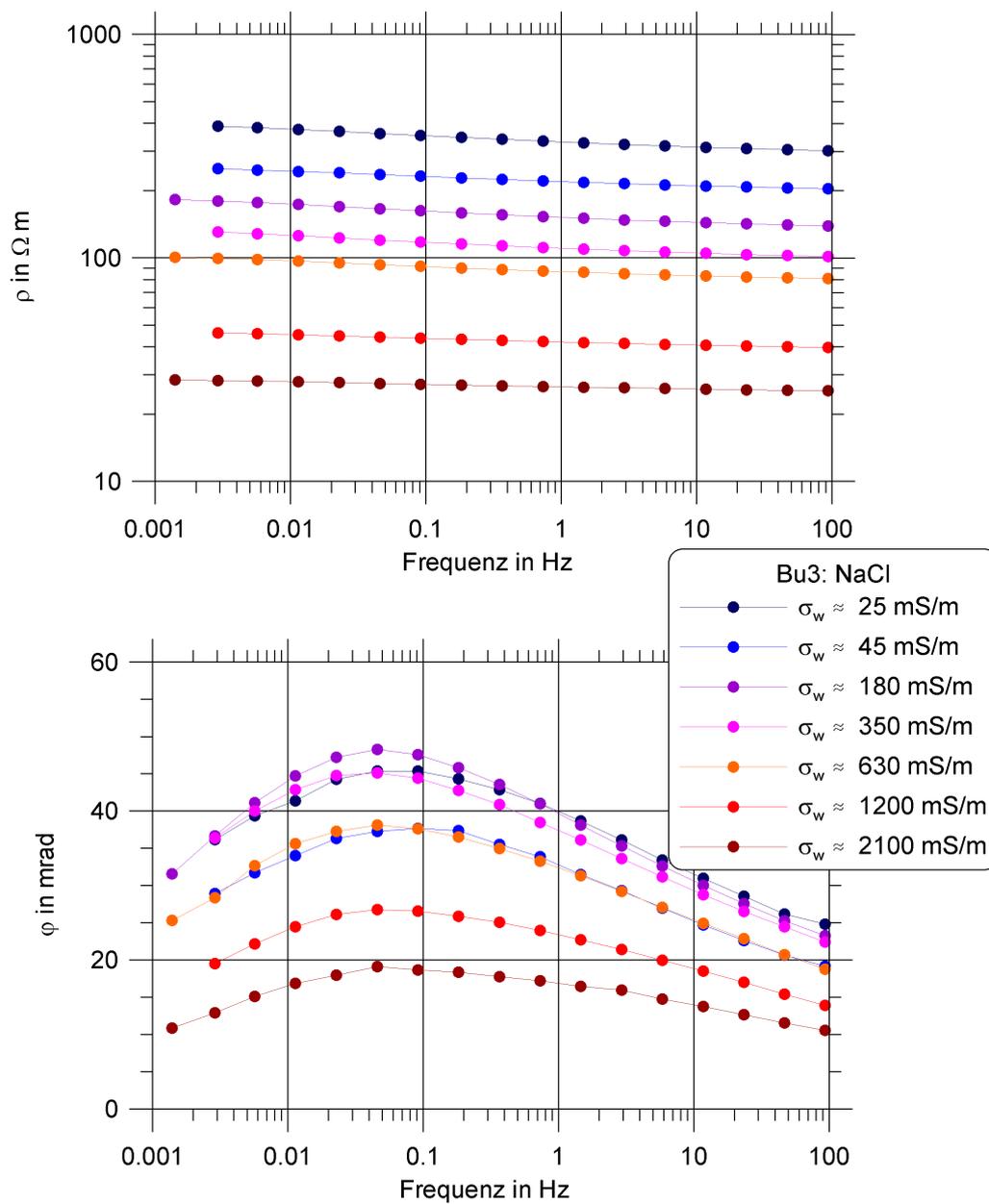
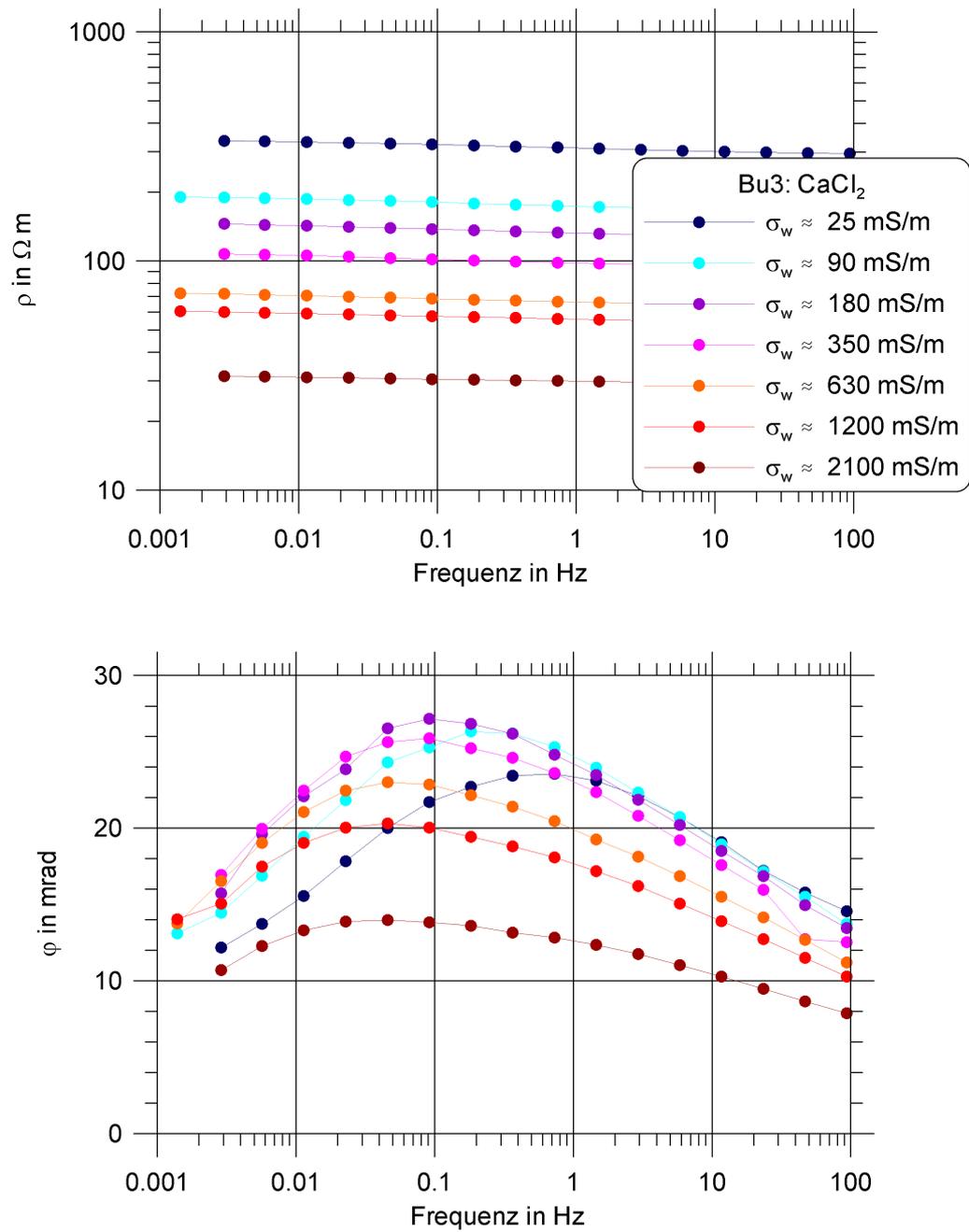


Abbildung B.5: Elektrische Spektren der Probe Bu3 für NaCl-Lösungen.

Abbildung B.6: Elektrische Spektren der Probe Bu3 für  $CaCl_2$ -Lösungen.

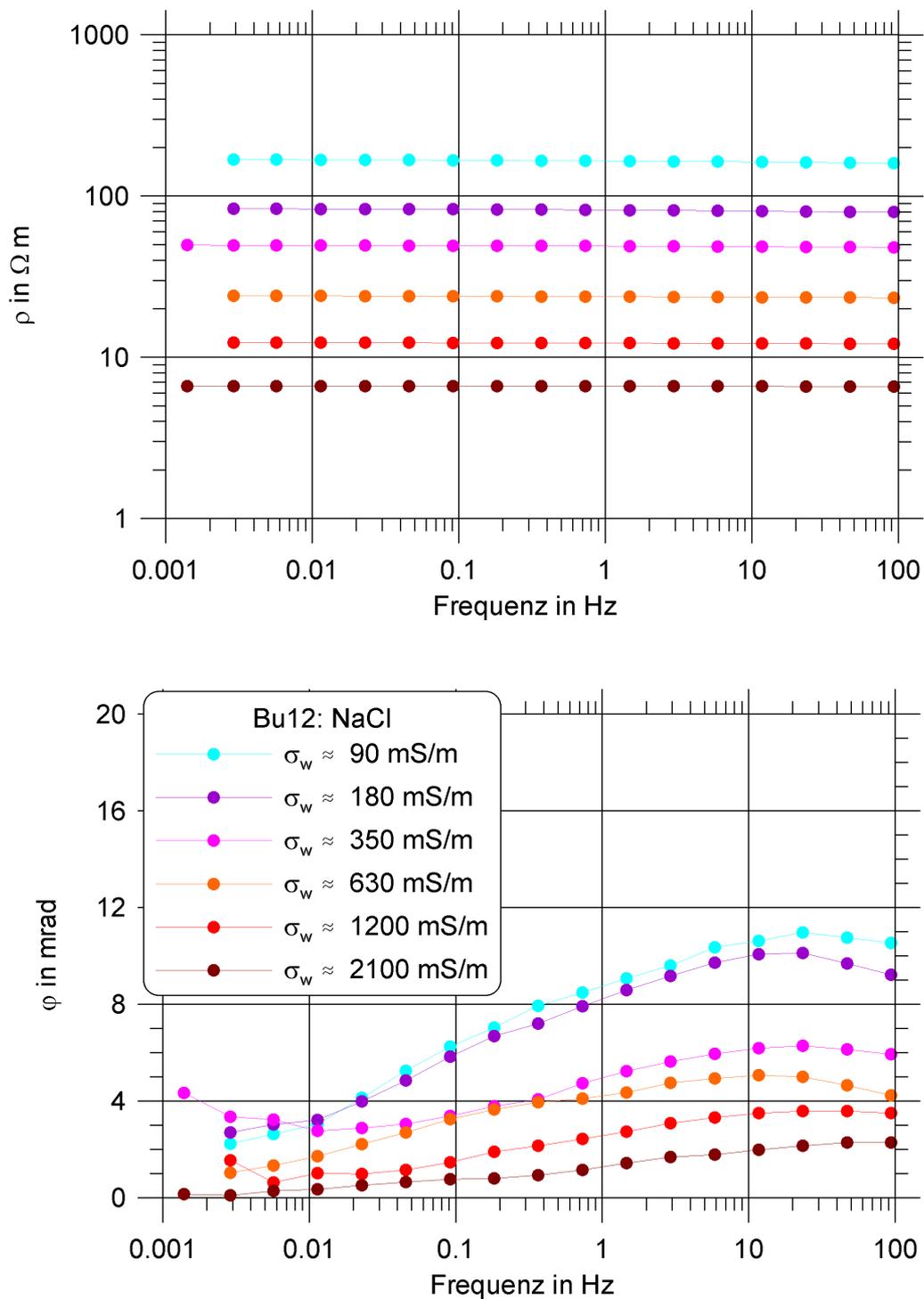


Abbildung B.7: Elektrische Spektren der Probe Bu12 für NaCl-Lösungen.

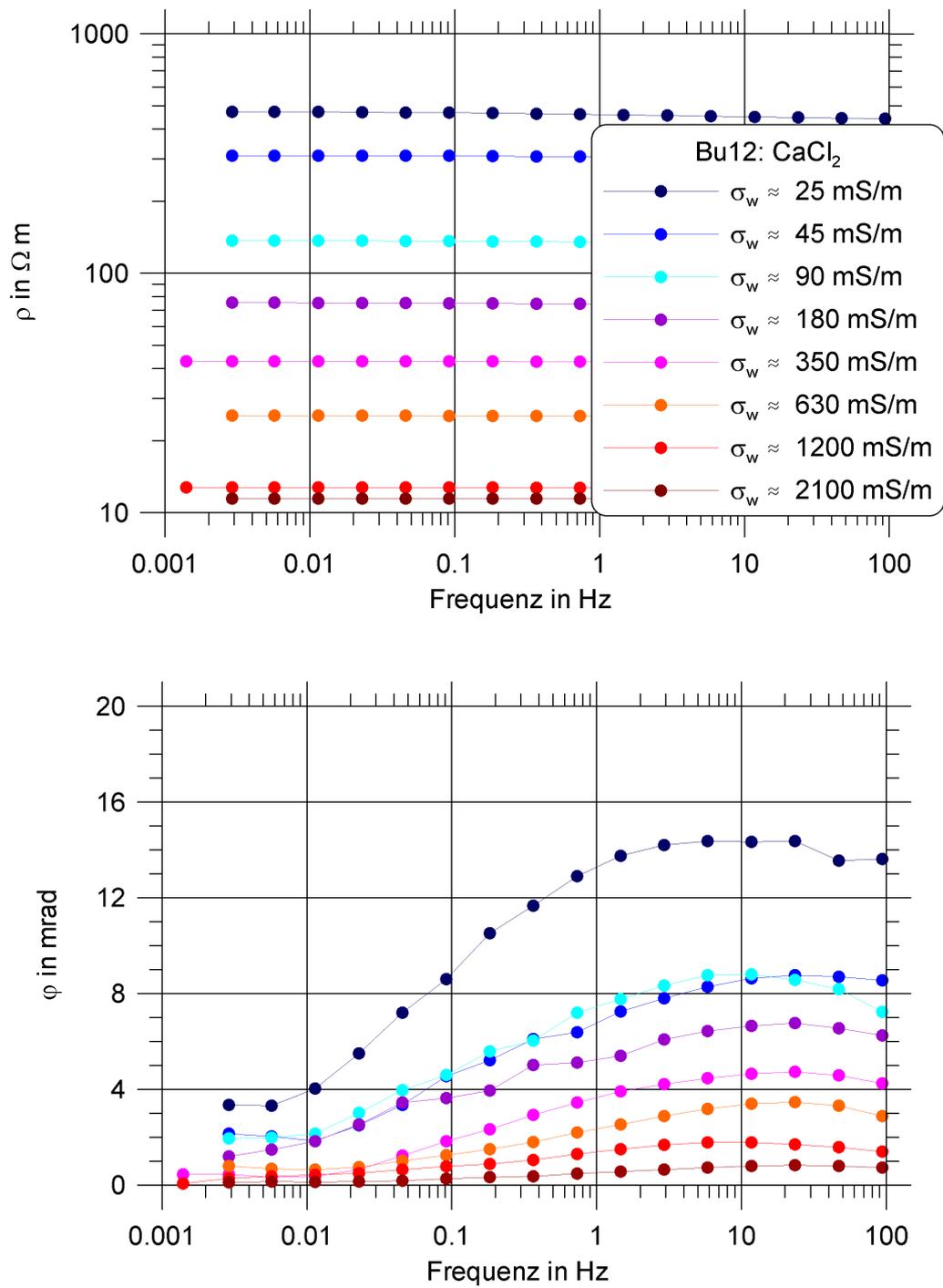


Abbildung B.8: Elektrische Spektren der Probe Bu12 für  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen.

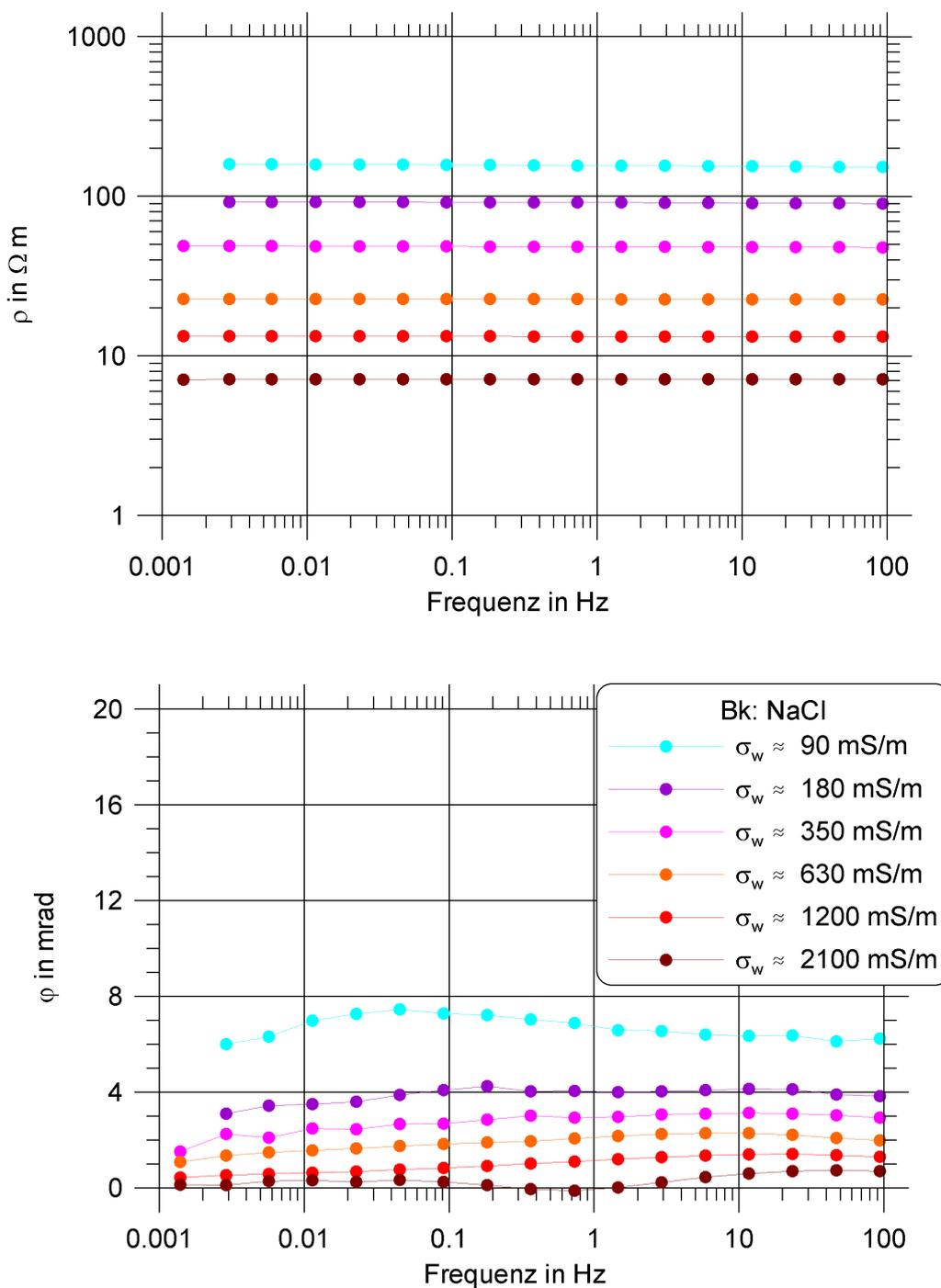


Abbildung B.9: Elektrische Spektren der Probe Bk für NaCl-Lösungen.

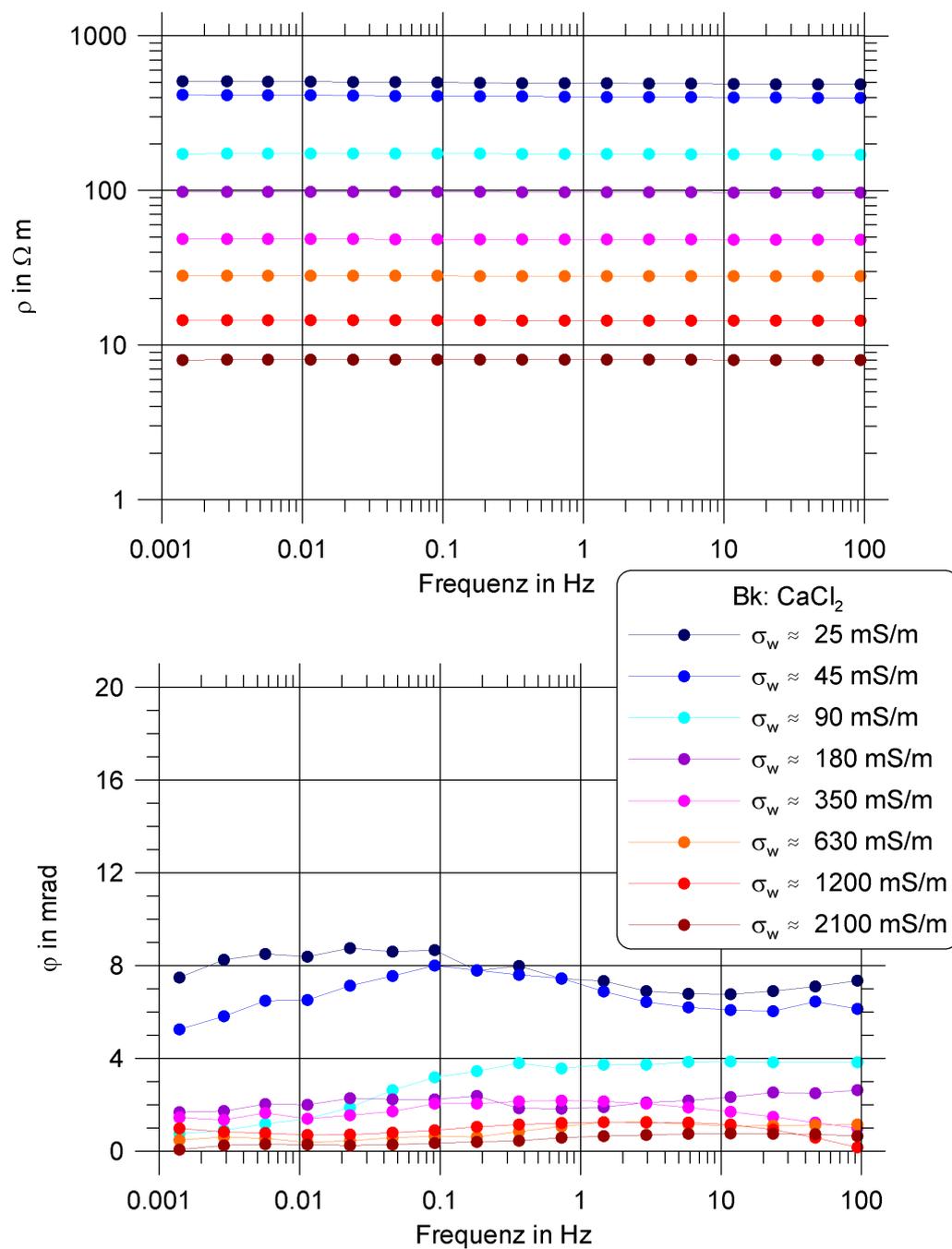


Abbildung B.10: Elektrische Spektren der Probe Bk für  $CaCl_2$ -Lösungen.

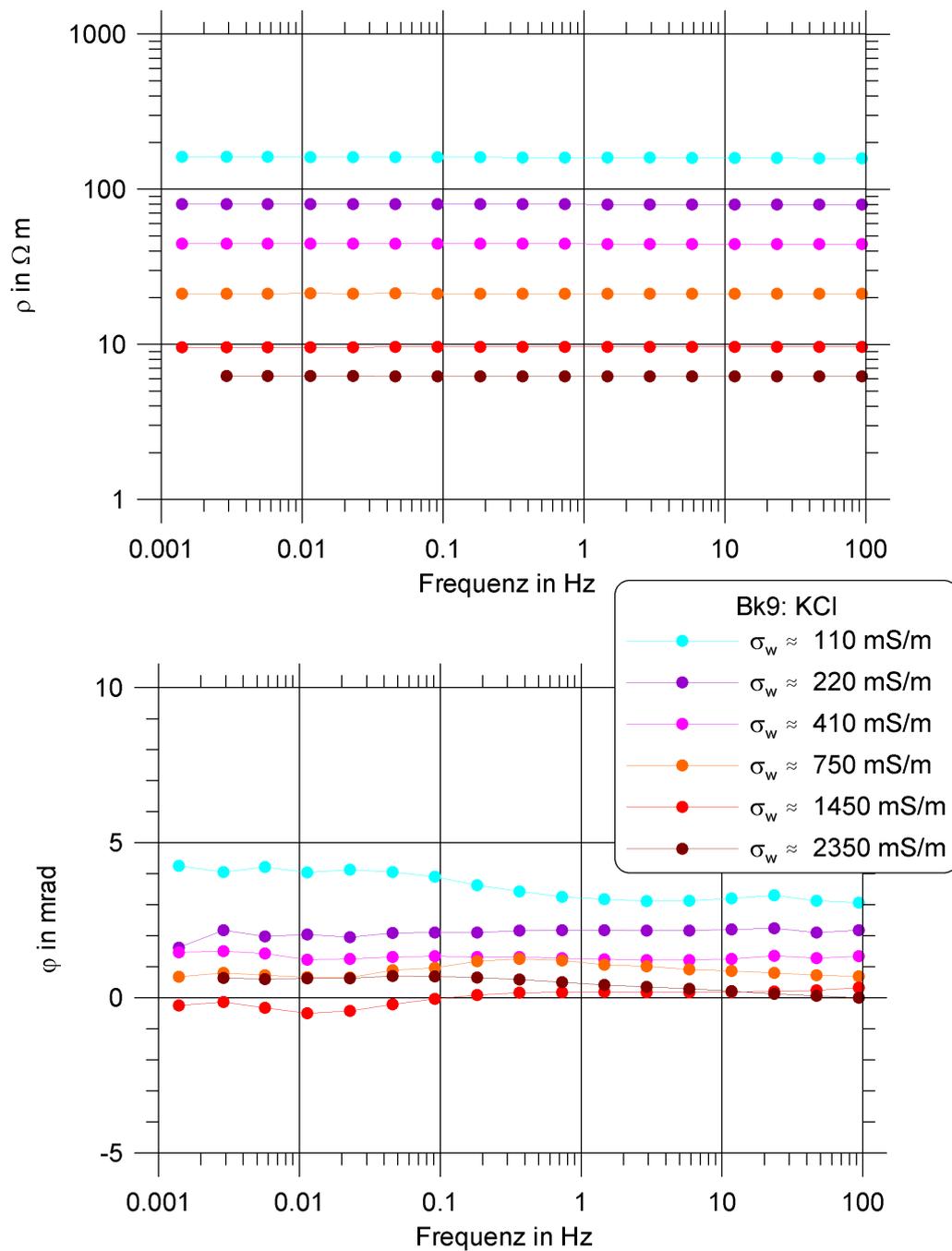


Abbildung B.11: Elektrische Spektren der Probe Bk für KCl-Lösungen.

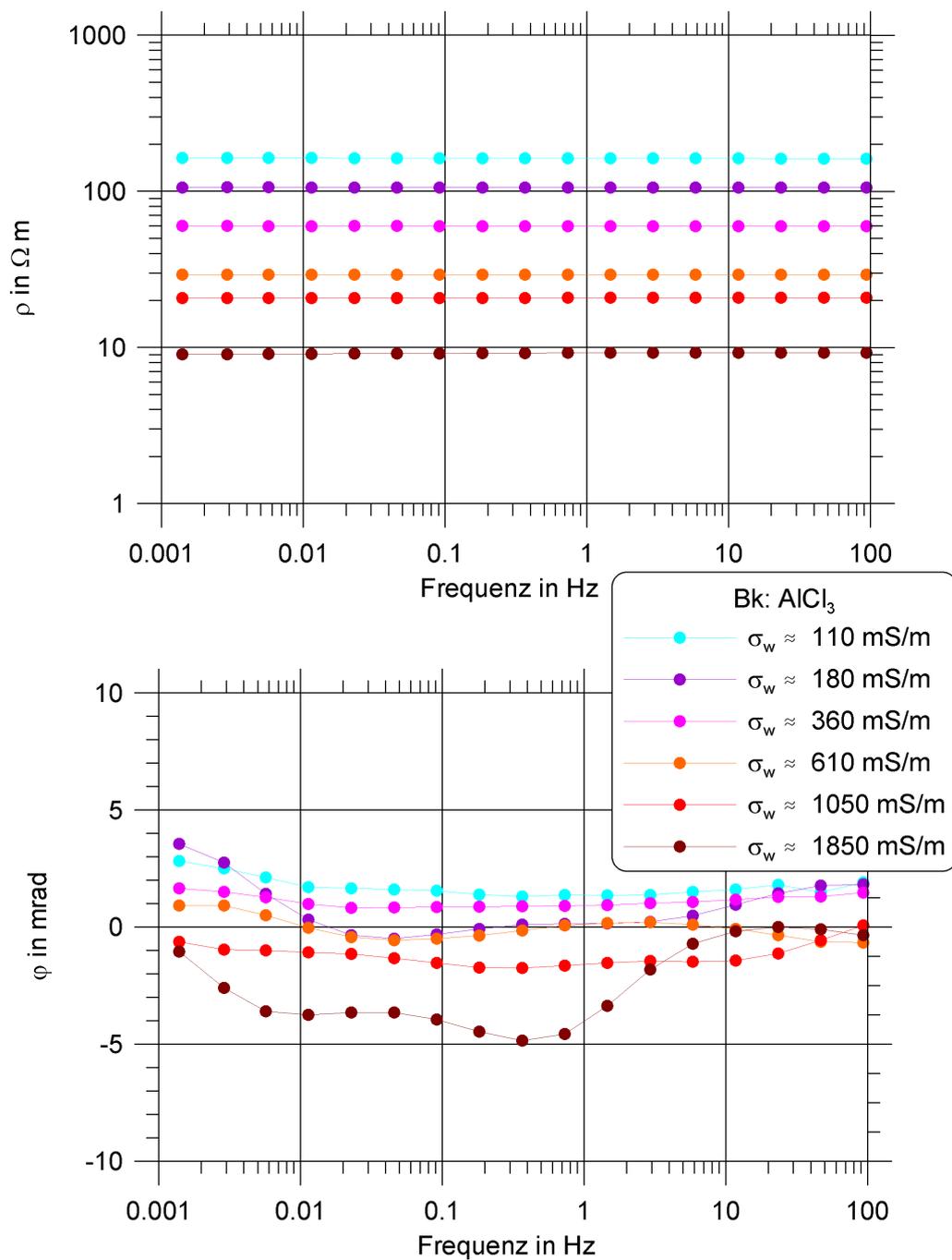


Abbildung B.12: Elektrische Spektren der Probe Bk für  $AlCl_3$ -Lösungen.

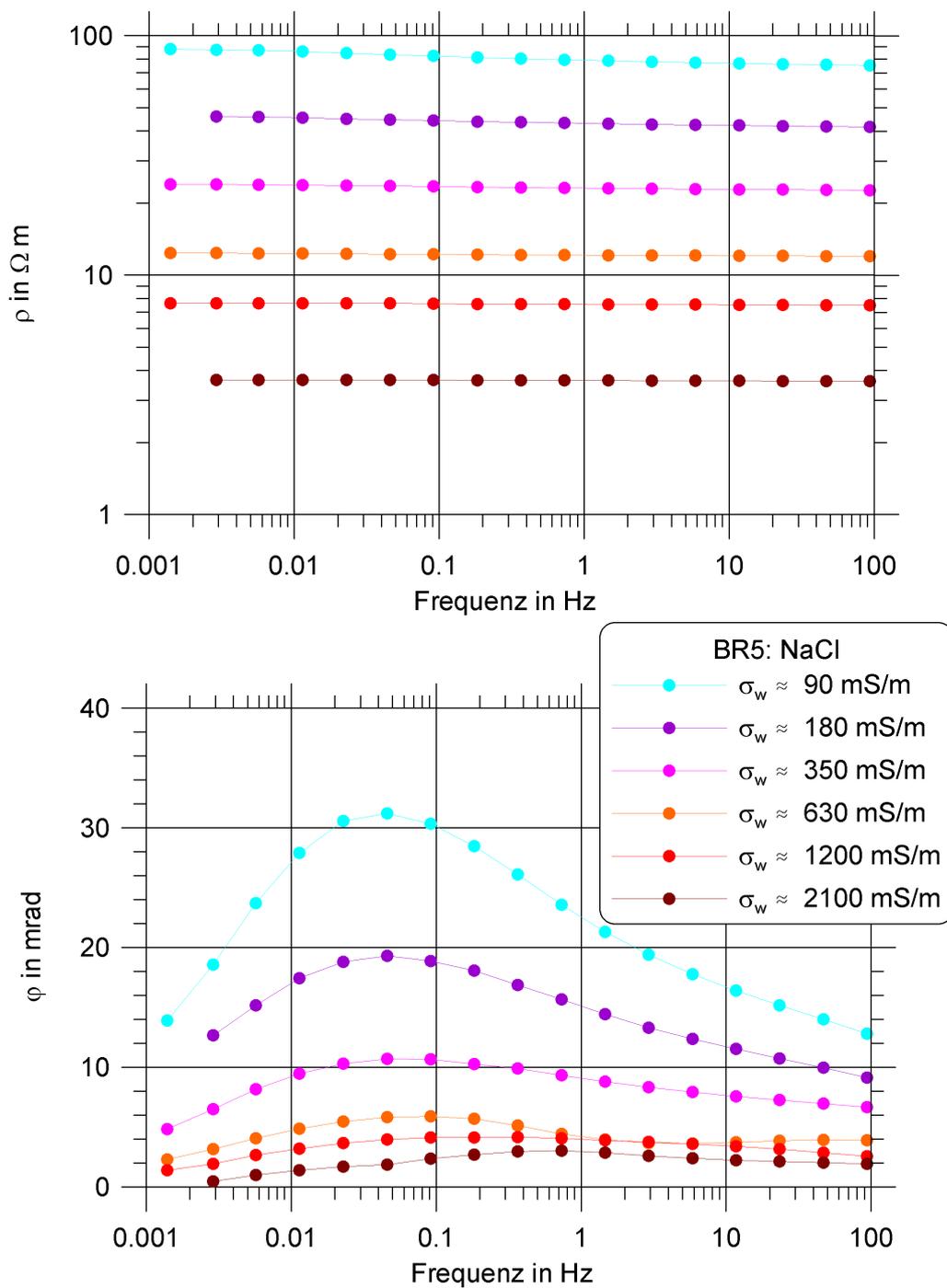


Abbildung B.13: Elektrische Spektren der Probe BR5 für NaCl-Lösungen.

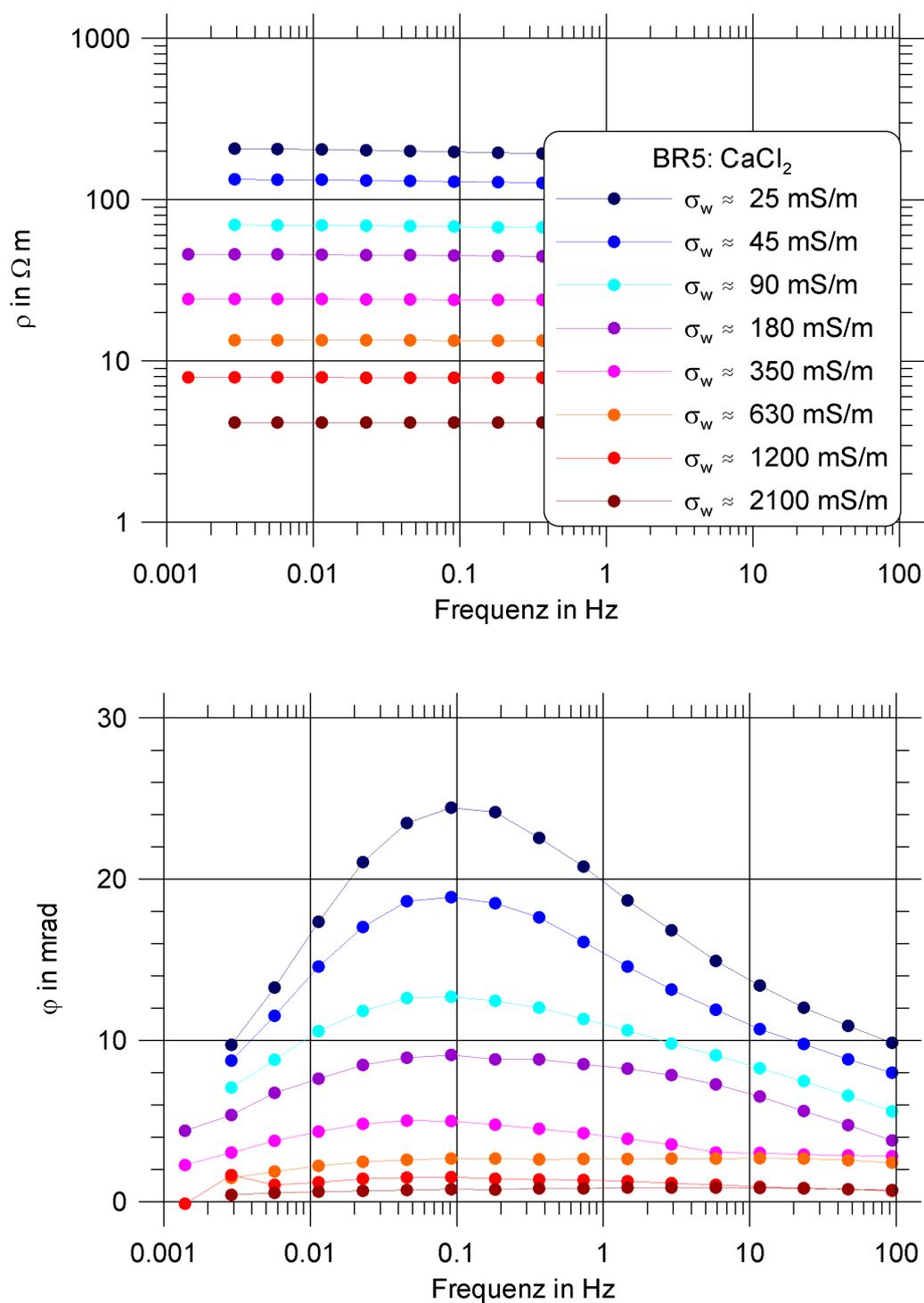


Abbildung B.14: Elektrische Spektren der Probe BR5 für  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen.

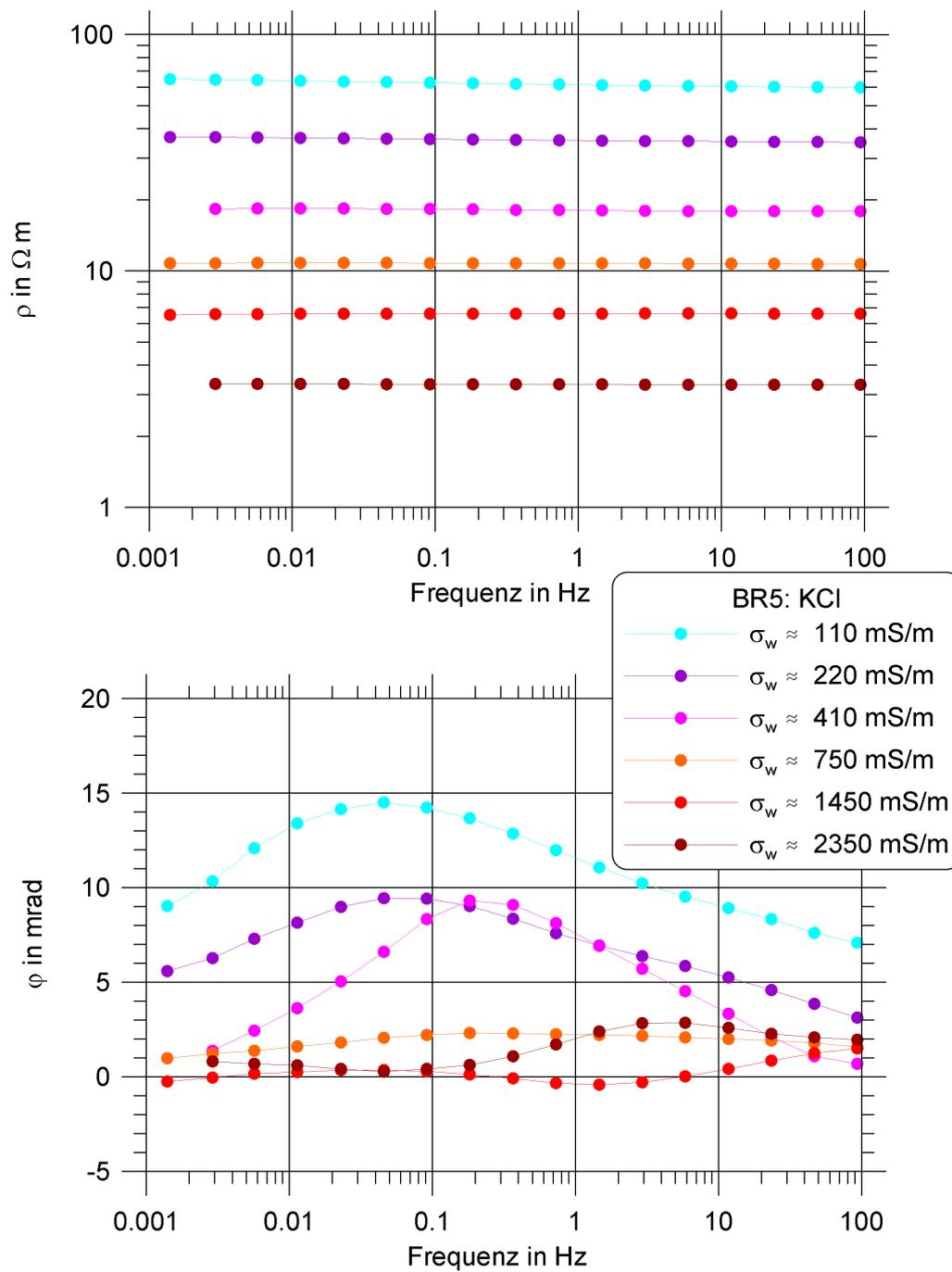


Abbildung B.15: Elektrische Spektren der Probe BR5 für KCl-Lösungen.

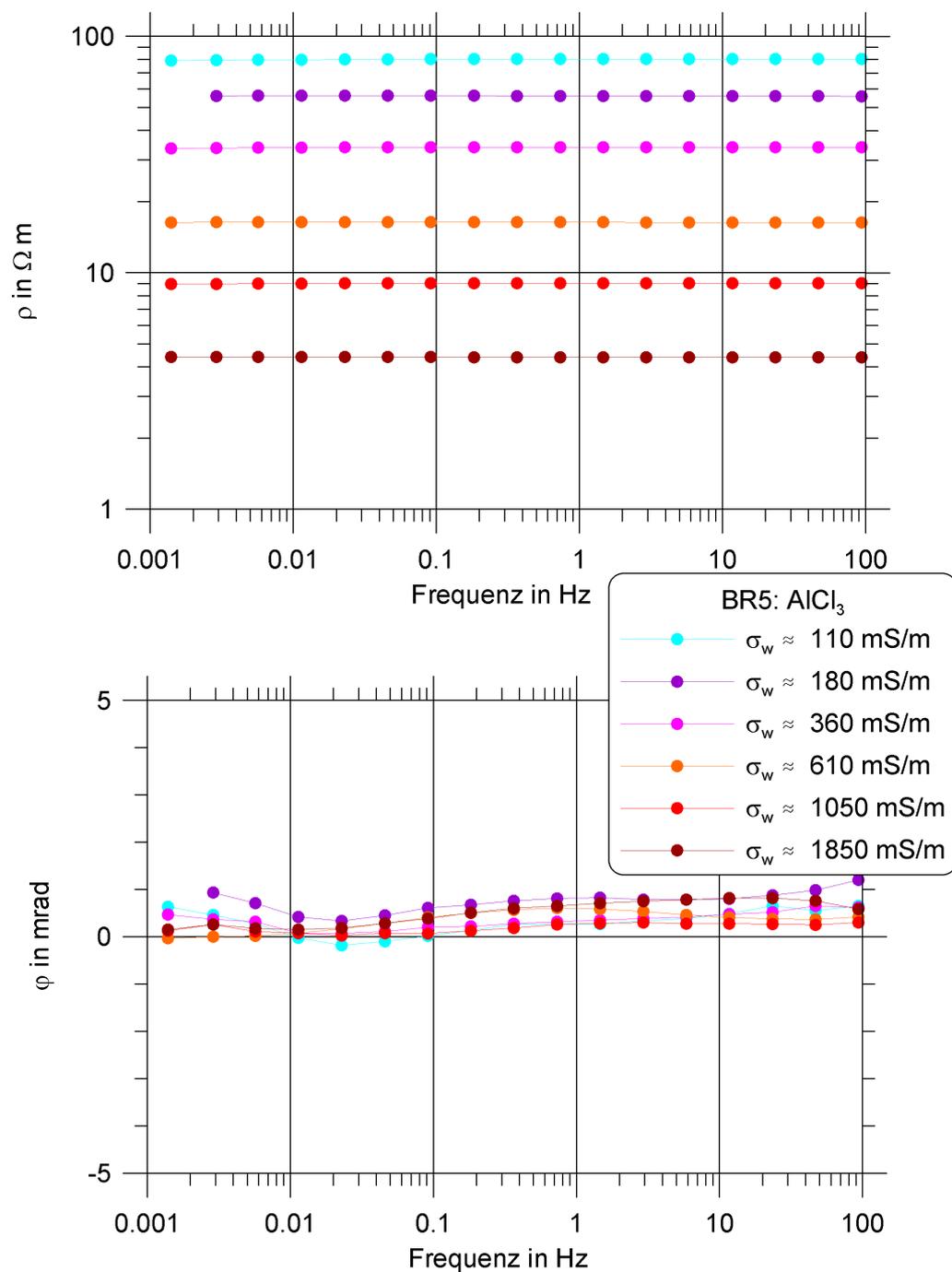


Abbildung B.16: Elektrische Spektren der Probe BR5 für  $AlCl_3$ -Lösungen.

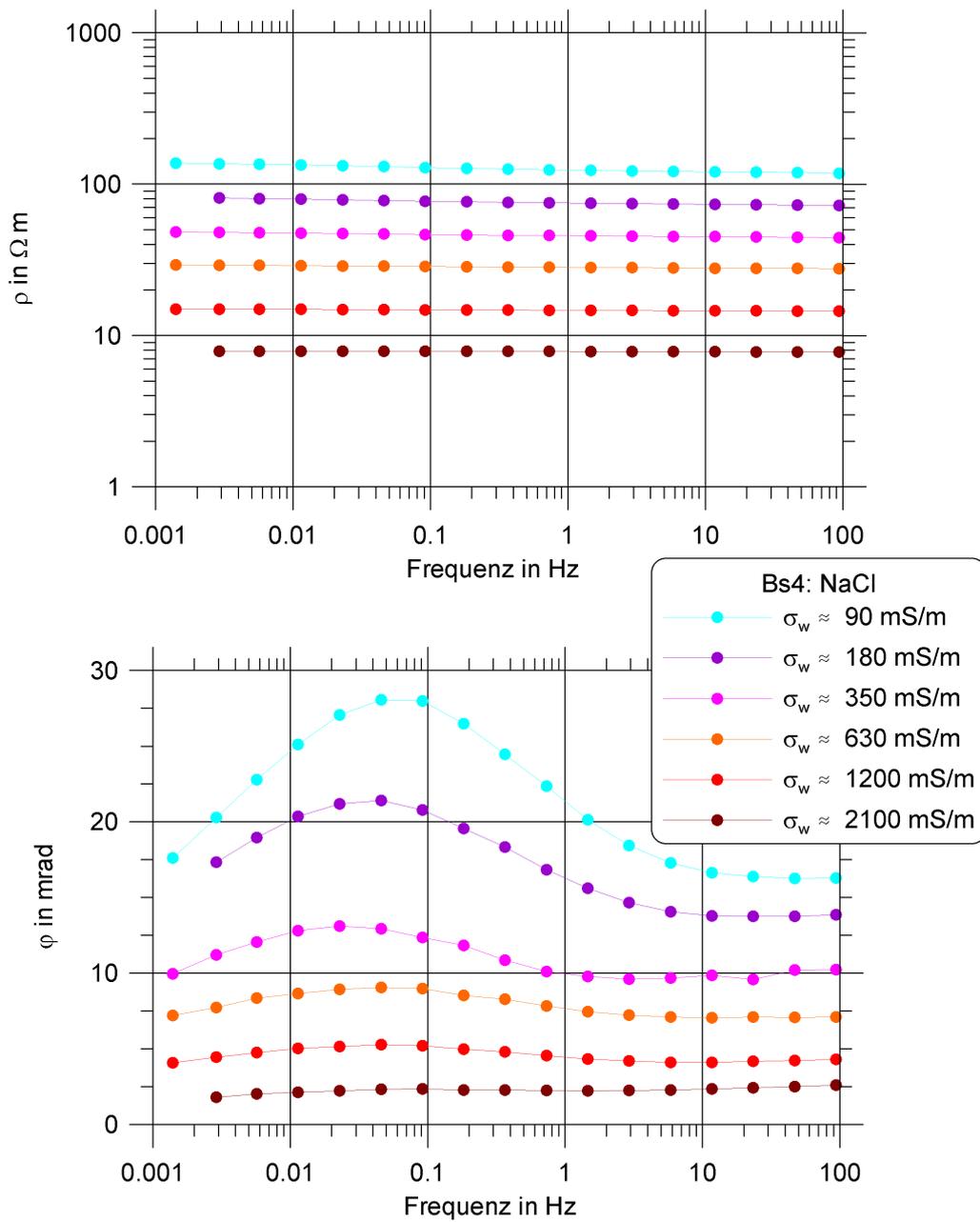


Abbildung B.17: Elektrische Spektren der Probe Bs4 für NaCl-Lösungen.

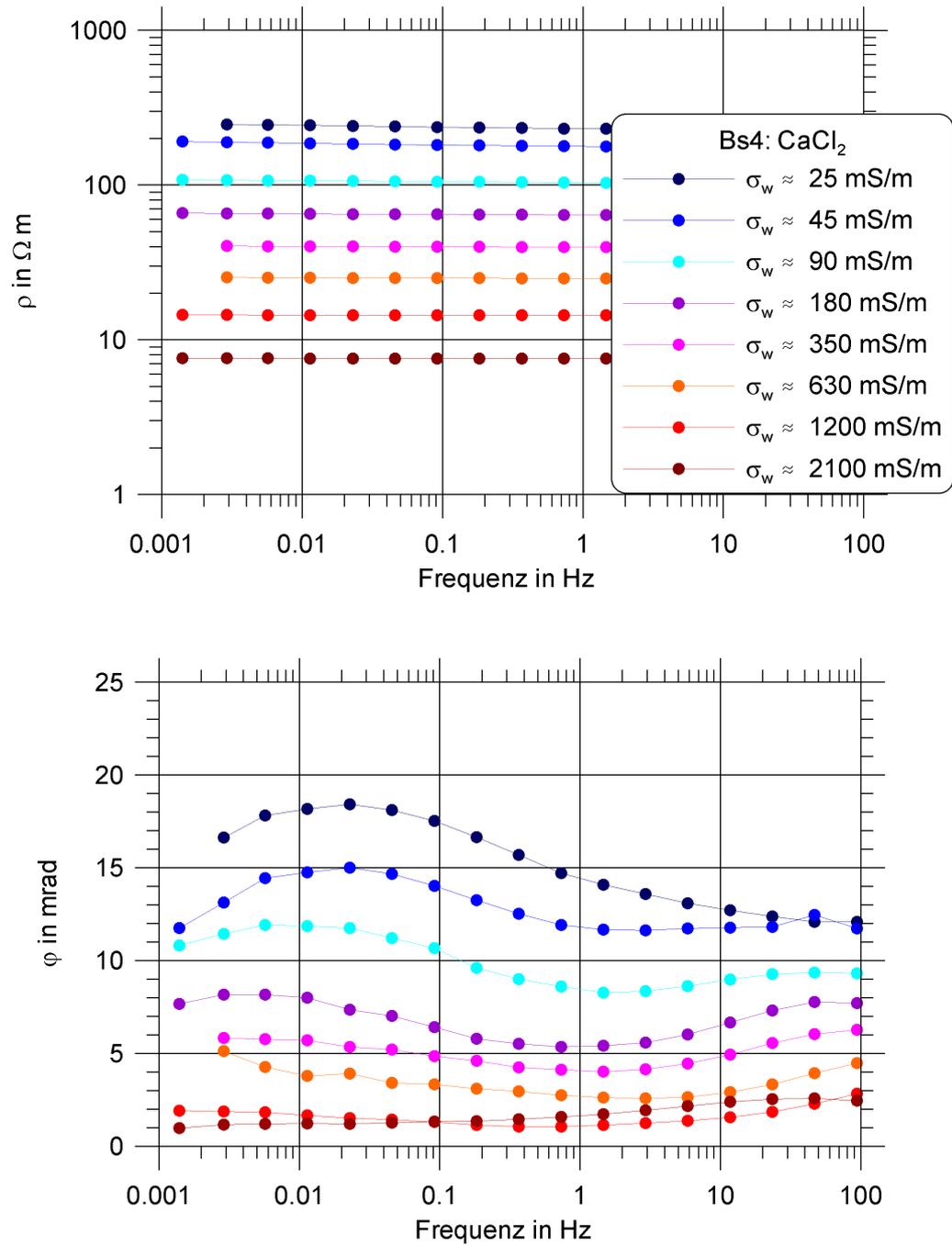


Abbildung B.18: Elektrische Spektren der Probe Bs4 für  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Abklingkurve bei IP-Effekten. . . . .	5
2.2	Schematische Darstellung zur Elektrodenpolarisation. . . . .	7
2.3	Schematische Darstellung zur Membranpolarisation. . . . .	8
2.4	Polarisationseffekte in Abhängigkeit des Tongehalts. . . . .	9
2.5	Schematische Darstellung der Elektrochemischen Doppelschicht und die zugehörige Potenzialverteilung. . . . .	11
2.6	Schematische Darstellung zur Polarisation durch Konstriktivität der Poren. . . . .	12
2.7	Messapparatur „SIP-Fuchs“ von Radic-Research. . . . .	14
2.8	SIP-Messzelle. . . . .	14
3.1	Schematischer Aufbau des Polarisationsmikroskops. . . . .	16
3.2	Schematischer Aufbau des REM/EDX-Systems. . . . .	19
3.3	REM-Übersichtsaufnahme der Probe GR. . . . .	22
3.4	Übergang von Glaukonit in Eisenhydroxide in der Probe GR. . . . .	22
3.5	EDX-Aufnahme der Eisenhydroxide in der Probe GR (von Abb.3.4 rechts). . . . .	23
3.6	Strukturmodelle der Tonmineral-Hauptgruppen. . . . .	25
3.7	REM-Aufnahmen der Tonminerale von Probe Gr. . . . .	26
3.8	Übersichtsbilder der Probe Bu3. . . . .	27
3.9	Dünnschliff-Aufnahme eines Totporenraums. . . . .	27
3.10	Tonminerale der Probe Bu3. . . . .	28
3.11	Herabsetzung der Permeabilität durch Kaolinit- und Illitzemente. . . . .	29
3.12	Übersichtsbilder der Probe Bu12. . . . .	30
3.13	Übersichtsbilder der Probe Bk. . . . .	31
3.14	Tonminerale der Probe Bk. . . . .	32
3.15	Übersichtsaufnahmen der Probe BR5. . . . .	33
3.16	Tonminerale der Probe BR5. . . . .	34
3.17	Übersichtsbilder der Probe Bs4. . . . .	35
3.18	Tonminerale der Probe Bs4. . . . .	36
4.1	Messaufbau der archimedischen Wägung . . . . .	38

4.2	Messapparatur zur Bestimmung der Porenradienverteilung: „Porosimeter 2000“ . . . . .	42
4.3	Quecksilberdilatometer. . . . .	43
4.4	Porenradienverteilung der Probe GR . . . . .	44
4.5	Porenradienverteilung der Probe Bu3 . . . . .	45
4.6	Porenradienverteilung der Probe Bu12 . . . . .	45
4.7	Porenradienverteilung der Probe BR5 . . . . .	46
4.8	Messaufbau des Areameters. . . . .	49
4.9	Schematische Skizze der von D'ARCY verwendeten Messapparatur. . . . .	54
4.10	KLINKENBERG-Korrektur. . . . .	56
4.11	Foto des Gaspermeameters. . . . .	59
5.1	Phasenspektren der Probe GR für NaCl-Lösungen. . . . .	70
5.2	Elektrische Spektren der Probe GR für eine Aluminiumchlorid-Lösung mit einer Leitfähigkeit des Sättigungsfluids von ungefähr $1850 \text{ mS/m}$ . . . . .	73
5.3	REM-Aufnahmen des Aluminiumhydroxid-Überzugs in Probe GR. . . . .	74
5.4	EDX-Aufnahme des Aluminiumhydroxid-Überzugs (von Abb.5.3 Punkt 1). . . . .	75
5.5	Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe GR in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für alle Salzlösungen. . . . .	77
5.6	Phasenspektren der Probe Bu3 für NaCl-Lösungen. . . . .	79
5.7	Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe Bu3 in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für Natrium- und Kalziumchlorid. . . . .	81
5.8	Phasenspektren der Probe Bu12 für NaCl-Lösungen. . . . .	83
5.9	Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe Bu12 in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für Natrium- und Kalziumchlorid. . . . .	84
5.10	Phasenspektren der Probe Bk für NaCl-Lösungen. . . . .	85
5.11	Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe Bk in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für alle Salzlösungen. . . . .	87
5.12	Phasenspektren der Probe BR5 für NaCl-Lösungen. . . . .	88
5.13	Zeitliche Veränderung der Phasenspektren für die Kaliumchloridmessungen bei einer Fluidleitfähigkeit von $\sigma_w \approx 1450$ . . . . .	90
5.14	Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe BR5 in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für alle Salzlösungen. . . . .	92
5.15	Phasenspektren der Probe Bs4 für NaCl-Lösungen. . . . .	94
5.16	Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit der Probe Bs4 in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids für Natrium- und Calciumchlorid. . . . .	95
5.17	Real- und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit aller Proben für Natriumchlorid in Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Porenfluids. . . . .	98

6.1	Gegenüberstellung: Formationsfaktor und Porosität. . . . .	102
6.2	K*F gegen $S_{por}$ aufgetragen für die Clausthaler Proben und Literaturwerte. . . . .	103
6.3	Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche. . . . .	105
6.4	Grenzflächenleitfähigkeit und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche für die Messungen mit Natriumchlorid ( $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ ). . . . .	107
6.5	Grenzflächenleitfähigkeit und Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der porenvolumenspezifischen inneren Oberfläche für die Messungen mit Kalziumchlorid ( $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ ). . . . .	108
6.6	Formationsfaktor gegen $a'$ in Abhängigkeit des Sättigungsfluids aufgetragen: rot = Natriumchlorid $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ ; blau = Kalziumchlorid $\sigma_w \approx 90 \text{ mS/m}$ . . . . .	109
A.1	Elektrische Spektren: Vergleich Clausthaler Leitungswasser mit „Birminghamer Grundwasser“ für Probe GR. . . . .	116
A.2	Elektrische Spektren: Vergleich Clausthaler Leitungswasser mit „Birminghamer Grundwasser“ für Probe Bu3. . . . .	117
A.3	Elektrische Spektren: Vergleich Clausthaler Leitungswasser mit „Birminghamer Grundwasser“ für Probe Bu12. . . . .	118
A.4	Elektrische Spektren: Vergleich Clausthaler Leitungswasser mit „Birminghamer Grundwasser“ für Probe Bk. . . . .	119
A.5	Elektrische Spektren: Vergleich Clausthaler Leitungswasser mit „Birminghamer Grundwasser“ für Probe BR5. . . . .	120
A.6	Elektrische Spektren: Vergleich Clausthaler Leitungswasser mit „Birminghamer Grundwasser“ für Probe Bs4. . . . .	121
B.1	Elektrische Spektren der Probe GR für NaCl-Lösungen. . . . .	124
B.2	Elektrische Spektren der Probe GR für $CaCl_2$ -Lösungen. . . . .	125
B.3	Elektrische Spektren der Probe GR für KCl-Lösungen. . . . .	126
B.4	Elektrische Spektren der Probe GR für $AlCl_3$ -Lösungen. . . . .	127
B.5	Elektrische Spektren der Probe Bu3 für NaCl-Lösungen. . . . .	128
B.6	Elektrische Spektren der Probe Bu3 für $CaCl_2$ -Lösungen. . . . .	129
B.7	Elektrische Spektren der Probe Bu12 für NaCl-Lösungen. . . . .	130
B.8	Elektrische Spektren der Probe Bu12 für $CaCl_2$ -Lösungen. . . . .	131
B.9	Elektrische Spektren der Probe Bk für NaCl-Lösungen. . . . .	132
B.10	Elektrische Spektren der Probe Bk für $CaCl_2$ -Lösungen. . . . .	133
B.11	Elektrische Spektren der Probe Bk für KCl-Lösungen. . . . .	134
B.12	Elektrische Spektren der Probe Bk für $AlCl_3$ -Lösungen. . . . .	135
B.13	Elektrische Spektren der Probe BR5 für NaCl-Lösungen. . . . .	136
B.14	Elektrische Spektren der Probe BR5 für $CaCl_2$ -Lösungen. . . . .	137

B.15 Elektrische Spektren der Probe BR5 für KCl-Lösungen. . . . .	138
B.16 Elektrische Spektren der Probe BR5 für $AlCl_3$ -Lösungen. . . . .	139
B.17 Elektrische Spektren der Probe Bs4 für NaCl-Lösungen. . . . .	140
B.18 Elektrische Spektren der Probe Bs4 für $CaCl_2$ -Lösungen. . . . .	141

# Tabellenverzeichnis

4.1	Berechnete Porositäten aus der Archimedischen Wägung. . . . .	39
4.2	Berechneter mittlerer und dominanter Porenradius der Proben. . . . .	44
4.3	Berechnete Spezifische innere Oberfläche. . . . .	52
4.4	Ermittelte wahre Permeabilitäten. . . . .	60
4.5	Einflüsse auf die Permeabilität. . . . .	61
4.6	Zusammenfassung der petrophysikalischen Parameter. . . . .	63
5.1	Salzkonzentrationen. . . . .	66
5.2	Chemische Zusammensetzung und elektrische Leitfähigkeit der verwendeten Porenfluide. . . . .	68
5.3	Vergleich der Formationsfaktoren und Grenzleitfähigkeiten der verschiedenen Salzlösungen . . . . .	99
6.1	Berechnete Werte des Zementationsexponents $m$ . . . . .	101
6.2	Berechnete Werte von $a'$ für Natrium- und Kalziumchlorid. . . . .	110



# Literaturverzeichnis

- [Allaud & Martin 1977] Allaud, L. A. und Martin, M. H., 1977: Schlumberger – the history of a technique. John Wiley and Sons, Inc..
- [Binley et al. 2005] Binley, A., Slater, L. D., Fukes, M. und Cassiani, G., 2005: Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone. *Water resources research* **41**, W12417.
- [Börner & Schön 1991] Börner, F. D. und Schön, J. H., 1991: A Relation between the Quadrature Component of Electrical Conductivity and the Specific Surface Area of Sedimentary Rocks. *The Log Analyst* **32**, p. 612-613.
- [Börner et al. 1993] Börner, F., Gruhne, M. und Schön, J., 1993: Contamination indications derived from electrical properties in the low frequency range. *Geophysical Prospecting* **41**, p. 83-98.
- [Börner et al. 1996] Börner, F.D., Schopper, J.R. und Weller, A., 1996: Evaluation of transport and storage properties in the soil and groundwater zone from induced polarization measurements. *Geophysical Prospecting* **44**, p. 583-601.
- [Debschütz 1995] Debschütz, W.-G., 1995: Dissertation - Hydraulische Untersuchungen an Sediment- und Kristallingesteinen unter variablen hydro- und lithostatischen Druckbedingungen: Trennung strömungscharakterisierender Kenngrößen und Korrelation mit anderen petrophysikalischen Größen. Institut für Geophysik, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.
- [Dzombak & Morel 1990] Dzombak, D.A. und Morel, F.M.M., 1990: Surface complexation modeling - Hydrous Ferric Oxide. Wiley-Interscience Publication, New York.
- [Forchheimer 1901] Forchheimer, P., 1901: Wasserbewegung durch Boden. *ZVDI* **45**, p. 1781.
- [Füchtbauer 1988] Füchtbauer, H., 1988: Sedimente und Sedimentgesteine. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

- [Hamann & Vielstich 1985] Hamann, C.H. und Vielstich, W., 1985: Elektrochemie I - Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [Haul & Dümbgen 1963] Haul, R. und Dümbgen, G., 1963: Vereinfachte Methode zur Messung von Oberflächengrößen durch Gasadsorption. 2. Mitteilung. Chemie-Ing. Techn. **35**, Nr. 8.
- [Heim 1990] Heim, D., 1990: Tone und Tonminerale - Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie. Enke Verlag, Stuttgart.
- [Jasmund & Lagaly 1993] Jasmund, K. und Lagaly, G., 1993: Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- [Jonscher 1983] Jonscher, A.K., 1983: Dielectric relaxation in solids. Chelsea Dielectrics Press, London .
- [Keller & Frischknecht 1966] Keller, G.V., Frischknecht, F.C., 1966: Electrical Methods in Geophysical Prospecting. Pergamon Press Ltd., Oxford.
- [Klinkenberg 1941] Klinkenberg, L.-J., 1941: The Permeability of Porous Media to Liquids and Gases. API Drill. Prod. Prac.
- [Knödel et al. 1997] Knödel, H., Krumme, H. und Lange, G., 1997: Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Bd. 3 Geophysik. BGR, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Kretzschmar 2001] Kretzschmar, D., 2001: Dissertation - Untersuchungen zur Inversion von spektralen IP-Daten unter Berücksichtigung elektromagnetischer Kopplungseffekte. Fachbereich Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften, TU Berlin.
- [Leeder & Blankenburg 1989] Leeder, O. und Blankenburg, H.-J., 1989: Polarisationsmikroskopie. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- [Marshall & Madden 1959] Marshall, D. J. und Madden, T. R., 1959: Induced polarization, a study of its causes. Geophysics **24**, p. 790-816.
- [Müller & Raith 1976] Müller, G. und Raith, M., 1976: Clausthaler Tektonische Hefte - Methoden der Dünnschliffmikroskopie. Geologisches Institut der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.
- [Olhoeft 1985] Olhoeft, G.R., 1985: Low-frequency electrical properties. Geophysics **50**, No. 12, p. 2492-2503.

- [Pape et al. 1983] Pape, H., Riepe, L. und Schopper, J.R., 1983: Conversion between Specific Surface Measurements of Different Resolution Power with the Aid of Pigeon-hole Model Theory. Proceedings of the RILEM/CNR International Symposium, Milan (1983), Paper 20.
- [Pape et al. 1987] Pape, H., Riepe, L. und Schopper, J.R., 1983: Theory of self-similar network structures in sedimentary and igneous rocks and their investigation with microscopical and physical methods. *Journal of Microscopy* **148**, p. 121-147.
- [Riepe et al. 1979] Riepe, L., Rink, M. und Schopper, J.R., 1979: Relations between specific surface dependent rock properties. Transactions of the 6th European Logging Symposium, London, Paper D.
- [Scheffer & Schachtschabel 1992] Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H. und Schwertmann, U., 1992: Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- [Schön 1983] Schön, J., 1983: Petrophysik - Physikalische Eigenschaften von Gesteinen und Mineralen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- [Scott 2003] Scott, J. B. T., 2003: Low-frequency electrical spectroscopy of sandstone. School of Geography, Earth and Environmental Sciences, The University of Birmingham.
- [Scott & Barker 2003] Scott, B. T. und Barker, R. D., 2003: Determining pore-throat size in Permo-Triassic sandstones from low-frequency electrical spectroscopy. *Geophysical Research letters* **30**, No. 9, 1450.
- [Slater & Lesmes 2002] Slater, L. und Lesmes, D. P., 2002: IP interpretation in environmental investigations. *Geophysics* **67**, p. 77-88.
- [Sumner 1976] Sumner, J.S., 1976: Principles of Induced Polarization for Geophysical Exploration. Elsevier, Amsterdam.
- [Tong et al. 2006] Tong, M., Li, L., Wang, W. und Jiang, Y., 2006: Determining capillary-pressure curve, pore-size distribution, and permeability from induced polarization of shaley sand. *Geophysics* **71**, p. N33-N40.
- [Tucker 1990] Tucker, M., 1996: Methoden der Sedimentologie. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- [Vacquier et al. 1957] Vacquier, V., Holmes, R., Kintzinger, P.R. und Lavergne, M., 1957: Prospecting for ground water by induced electrical polarization. *Geophysics* **22**, p. 660-687.

- [Vanhala et al. 1992] Vanhala, H., Soininen, H. und Kukkonen, L., 1992: Detecting organic chemical contaminants by spectral-induced polarization method in glacial till environment. *Geophysics* **57**, p. 1014-1017.
- [Vinegar & Waxman 1984] Vinegar, H. J. und Waxman, M. H., 1984: Induced polarization of shaly sands. *Geophysics* **49**, p. 1267-1287.
- [Welton 1984] Welton, J.E., 1984: SEM Petrology Atlas. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, USA.

## Weitere Quellen

### Bedienungsanleitungen

- [Radic 2000] Radic-Research, 2000: Bedienungsanleitung SIP-Fuchs Apparatur. Berlin.

## Über die TU Clausthal zugängliche Quellen

- [Athmer 2005] Athmer, W., 2005: Diplomarbeit - Petrophysikalische und petrologische Charakterisierung der Bahariya Formation (Ägypten). Institut für Geophysik, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.
- [Dietzel 1976] Dietzel, H.-J., 1976: Diplomarbeit - Messungen der spezifischen inneren Oberfläche von Sedimentgesteinen und Korrelation mit anderen petrophysikalischen Größen. Institut für Geophysik, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.
- [Domscheit 1988] Domscheit, H., 1988: Diplomarbeit - Inbetriebnahme und Erprobung einer Kapillardruckapparatur. Institut für Geophysik, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.
- [Sachs 1982] Sachs, W., 1982: Diplomarbeit - Untersuchungen zur Abhängigkeit der Gaspermeabilität poröser Sedimentgesteine von Hangenddruck, Porendruck und Fließdruck. Institut für Geophysik, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.
- [Sellmann 1990] Sellmann, C., 1990: Diplomarbeit - Bestimmung der vollständigen Porenradialverteilung natürlicher Gesteine. Institut für Geophysik, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld.