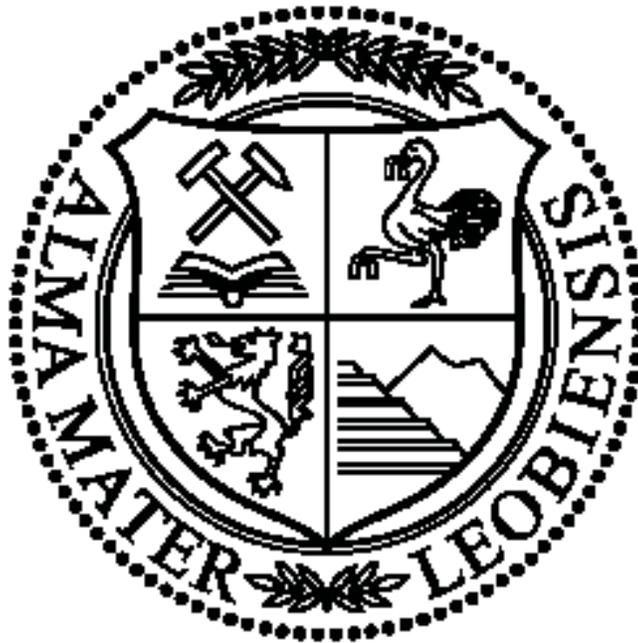


Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Masterarbeit
von
BSc. Oliver Hausberger



eingereicht am
Lehrstuhl Angewandte Geophysik
Montanuniversität Leoben

Betreuer
Schön, Juergen; Hon.Prof. Dr.rer.nat.habil.
Gegenhuber, Nina; Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont.

Leoben, am 22.05 2013

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift
Oliver Hausberger

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Die wichtigsten Typen der unkonventionellen Erdgaslagerstätten (Schenk, 2003).	8
Abb. 2.2: Die technisch gewinnbaren Ressourcen der drei wichtigsten unkonventionellen Erdgaslagerstätten in den USA (European Commission, 2012).	9
Abb. 2.3: Typischer zu beobachtender Abfall der Förderraten nach Erreichen einer maximalen Produktion innerhalb von Monaten (European Commission, 2012).	10
Abb. 2.4: Das Ressourcen-Dreieck stellt die Voraussetzungen für eine Entwicklung von unkonventionellen Lagerstätten dar (Walser & Pursell, 2007).	11
Abb. 2.5: Einige wichtige Additive in Fracfluiden zur künstlichen Rissbildung (Wintershall Holding GmbH, 2011).	12
Abb. 2.6: Der Einsatz eines „downhole motors“ bei einer horizontalen Bohrung (European Commission, 2012).	13
Abb. 2.7: Ein Beispiel einer Multistage Fracturing Open Hole Komplettierung im Barnett Shale in den USA (Lohoefer, Snyder, & Seale, 2010).	13
Abb. 2.8: Die jährliche Produktion der sieben wichtigsten Schiefergas Felder in den USA seit 2000 (Boyer, Clark, Jochen, Lewis, & Miller, 2011).	14
Abb. 2.9: Eine Auflistung aller in Europa verfügbaren Rotary Rigs (http://investor.shareholder.com/bhi/rig_counts/rc_index.cfm?showpage=int , 22.02.2013).	15
Abb. 2.10: Ein von der US Energy Information Administration (kurz EIA) 2011 veröffentlichter Bericht zeigt das weltweite Potential von Shale Gas mit $189 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ($= 6622 \times 10^{12} \text{ ft}^3$) an technisch gewinnbaren Ressourcen (U.S. Department of Energy, 2011).	16
Abb. 2.11: Potentielle Schiefergas Felder in Europa (U.S. Department of Energy, 2011).	18
Abb. 2.12: Einige wichtige Parameter von drei der wichtigsten Schiefergas Formationen im Norddeutschen Becken (U.S. Department of Energy, 2011).	19
Abb. 2.13: Die Verbreitung von drei der bedeutendsten Shale Formationen in Deutschland, den Niederlanden und Belgien (U.S. Department of Energy, 2011).	19
Abb. 2.14: Die gelb schraffierten Flächen stellen die Bergbau-Berechtigungen für unkonventionelle Lagerstätten in Deutschland (Stand: 31.12.2011) dar (Andrulleit et al., 2012).	20
Abb. 2.15: Der Anteil an freiem und adsorbiertem Gas als Funktion des Druckes in der Lagerstätte (Alexander et al., 2011). Die violette Linie zeigt die Langmuir Isotherme mit Hilfe jener der Anteil des adsorbierten Gases (gelbe Linie) berechnet werden kann.	22
Abb. 2.16: Die thermische Reife und die dazugehörigen Vitrinitreflexion (Glorioso & Rattia, 2012).	23
Abb. 2.17: Poren im Micro- und Nanometer-Bereich im organischen Material des Barnett Shales unter dem Rasterelektronenmikroskop (Loucks R. G., Reed, Ruppel, & Jarvie, 2009).	23
Abb. 2.18: Geologische Parameter und ihre Bedeutung zur Berechnung der technisch gewinnbaren Ressourcen in unkonventionellen Lagerstätten (European Commission, 2012).	24
Abb. 2.19: Die Produktionsrate an Gas und der Zusammenhang mit der thermischen Reife und der Sprödigkeit der Formation (Jarvie, Hill, Ruble, & Pollastro, 2007).	27

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Abb. 2.20: Das stark vereinfachte petrophysikalische Modell von Schiefergas ohne die Berücksichtigung natürlicher Klüfte (Glorioso & Rattia, 2012).....	28
Abb. 2.21: Entscheidende Faktoren für eine wirtschaftliche Produktion aus Schiefergas Formationen (Glorioso & Rattia, 2012).....	30
Abb. 2.22: Kritische Parameter unkonventioneller Lagerstätten (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010).....	31
Abb. 2.23: Überblick über wichtige petrophysikalische Parameter einiger US Shale Gas Plays (http://spec2000.net/17-specshgas.htm , 10.12.2012).....	32
Abb. 2.24: Ergebnisse der XRD Auswertung der Duvernay Formation in Kanada dargestellt im Dreistoffsystem Quarz, Karbonat und Tonminerale (Dunn et al., 2012).	34
Abb. 2.25: Die Mineralogie einiger Schiefergaslagerstätten in den USA (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010).	34
Abb. 2.26: Die Mineralogie bekannter Schiefergaslagerstätten in den USA, dargestellt im Dreistoffdiagramm nach Gamero-Diaz, Miller, & Lewis (2012).	34
Abb. 2.27: Zur Abschätzung der Gasproduktion in unkonventionellen Schiefergaslagerstätten dient der Reservoir Quality Indikator (linkes Bild) und der Completion Quality Indikator (rechtes Bild) (Gamero-Diaz, Miller, & Lewis, 2012).....	35
Abb. 3.1: Das Hjulström-Diagramm (http://www.jblearning.com/samples/0763759937/59933_CH04_092_133.pdf , 27.02.2013).	36
Abb. 3.2: Die Reifung des organischen Materials in Sedimenten (Andruleit et al., 2012).....	37
Abb. 3.3: Stratigraphische Übersicht der potentiellen Schiefergas Formationen in Deutschland (Andruleit et al., 2012).....	38
Abb. 3.4: Stark überhöhtes geologisches Profil durch das Norddeutsche Becken (Andruleit et al., 2012).39	
Abb. 3.5: Die Verbreitung der bituminösen Tonsteine des Unterkarbon in Deutschland (Andruleit et al., 2012).....	40
Abb. 3.6: Die Verbreitung der bituminösen Tonsteine des Unterjura in Deutschland (Andruleit et al., 2012).....	42
Abb. 3.7: Die Verbreitung der bituminösen Tonsteine der Unterkreide in Deutschland (Andruleit et al., 2012).....	43
Abb. 3.8: Die Verbreitung der bituminösen Tonsteine der Blättertone der Unterkreide in Deutschland (Andruleit et al., 2012)	44
Abb. 4.1: Die zur Verfügung gestellte Kernstrecke der Firma Wintershall Holding GmbH zu jeweils ca. 2 m in vier blauen Kisten.	48
Abb. 4.2: Die Bohrung Dreilingen in der Gemeinde Eimke in Niedersachsen (A) (https://maps.google.at/ , 16.03.2013).	49
Abb. 4.3: Die drei orthogonal aufeinander stehenden Raumrichtungen der Entnahme der Kerne V, H und Z.	50
Abb. 4.4: Im linken Bild ist die verwendete Gesteinssäge und im rechten der Gesteinsbohrer mit einem Innendurchmesser von 2,5 cm zu sehen.	50
Abb. 4.5: Die Einteilung der gesamten Kernstrecke in A, B, C und D sowie die genaue Position der Entnahme der Kerne.	51

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Abb. 4.6: Die Position der Entnahme und die Länge der Kernabschnitte.....	52
Abb. 4.7: Der Trocknungsverlauf der Proben AH 1 und CH 1.....	53
Abb. 4.8: Gesteinsdichten einiger Sedimente (Schön, 2011).....	54
Abb. 4.9: Das Flussdiagramm des verwendeten Pyknometers von Quantachrome Instruments (Quantachrome Instruments, 2007).	56
Abb. 4.10: Das für die Messung verwendete Ultrapycnometer 1000 der Firma Quantachrome Instruments.	57
Abb. 4.11: Die Graphik zeigt die Ergebnisse der Messung der permischen Tonsteine sowie die über die mineralogische Zusammensetzung erhaltenen Linien mit drei unterschiedlichen Hämatitgehalten.	60
Abb. 4.12: Bestimmung des Volumens mittels Archimedes. Die Proben mit Porositäten in roter Schrift wurden zusätzlich mit Klebeband gegen das schnelle Eindringen von Wasser isoliert.	63
Abb. 4.13: Der Laborbericht für die Bestimmung der Porosität und der Korndichte.	64
Abb. 4.14: Der Laborbericht für die Messung der Korndichte und des Kornvolumens.	65
Abb. 4.15: Der Laborbericht für die Messung der Korndichte und des Kornvolumens.	66
Abb. 4.16: Die primäre Porosität bei Tonsteinen ist größer als jene von Sandsteinen. Jedoch nimmt die Porosität während der mechanischen Kompaktion stärker ab. Aufgrund von chemischen Prozessen in größerer Tiefe (z.B. Quarzzementation in 2-3 km Tiefe) bleibt der Porenraum in Tonsteinen im Gegensatz zu Sandsteinen hingegen weitestgehend erhalten (Avseth, Mukrtji, & Mavko, 2005).	68
Abb. 4.17: Die Definition der totalen und effektiven Porosität in Schiefergas-Formationen (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010).....	68
Abb. 4.18: Einige Beispiele bekannter Shale Gas Lagerstätten mit Angabe des vorherrschenden Typs der Porosität als Ergebnis einer Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (Dunn et al., 2012).	70
Abb. 4.19: Typische Permeabilitäten wichtiger unkonventioneller Lagerstätten (Littke, 2011)	75
Abb. 4.20: Die Abbildung zeigt ein REM Bild der Porenstruktur einer devonischen Schiefergas-Formation. Bei Poren im Nanometer-Bereich ist vor allem die molekulare Strömung, die Desorption und die Diffusion von Bedeutung. Die Grenzen können mit Hilfe der Knudsen Zahl als das Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle zum Durchmesser der Porenhäule bestimmt werden (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010).	76
Abb. 4.21: Die Strömung in den Klüften und Rissen kann mit Darcy berechnet werden. Für die Matrix selbst ist das Fließgesetz nach Darcy um den Effekt der Diffusion, der Desorption und der molekularen Strömung zu erweitern. Ein numerisches 2-D Modell nach Bustin, Bustin, & Cui (2008).	77
Abb. 4.22: Das im Petrophysiklabor der Montanuniversität Leoben verwendete Stickstoff-Permeameter.	79
Abb. 4.23: Das Histogramm der Permeabilitätswerte der untersuchten Kerne (mit Ausnahme von AV 1).	81
Abb. 4.24: Die Klinkenberg Korrektur für die Probe BH 4 ergibt eine Permeabilität für Flüssigkeiten von ca. 0,236 mD anstatt der mit Stickstoff gemessenen 0,311 mD.	82
Abb. 4.25: Die Permeabilität horizontal gegen die Permeabilität vertikal in mD ergeben eine Abschätzung der Anisotropie der Formation.....	83
Abb. 4.26: Die Ergebnisse der Messung der Permeabilität.....	84

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Abb. 4.27: Die Beprobung durch drei Kerne zur Bestimmung des Elastizitätstensors des transversal isotropen Mediums (Wang, 2002).	87
Abb. 4.28: Ergebnisse der Untersuchung an Bohrkernen des Eagle Ford Shale (Mullen J. , 2010).	88
Abb. 4.29: Das Ultraschallmessgerät im Petrophysiklabor der Montanuniversität Leoben.	89
Abb. 4.30: Einige Werte für den statischen E-Modul und der Poissonzahl für Shale Gas Formationen (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010).....	91
Abb. 4.31: Die elastischen Parameter der Kerne.	92
Abb. 4.32: Der E-Modul und die Poissonzahl für unterschiedlichste Gesteine (Schön, 2011 nach Tabelle von Johnson & DeGraff, 1988)	93
Abb. 4.33: Die Poissonzahl und der E-Modul einiger Formationen des Barnett Shales mit berechnetem Brittleness-Index in Prozent. Eine niedrige Poissonzahl und ein hoher E-Modul kennzeichnen spröde Gesteine (rote Punkte) mit einem hohen Index (Rickman, Mullen, Grieser, & Kundert, 2008).	94
Abb. 4.34: Der berechnete Brittleness-Index nach Rickman et al. (2008) für die permischen Tonsteine des Norddeutschen Beckens.....	95
Abb. 4.35: Die Ergebnisse der Ultraschallmessung.	97
Abb. 4.36: Die manuelle Messung der Suszeptibilität in 15 Richtungen mit der Kappabridge MFK 1 von Agico Inc. (Agico, 2011).	99
Abb. 4.37: Die Suszeptibilitätsachsen des Gefügeellipsoids (http://wwwuser.gwdg.de/~geomasek/anisotropie.htm , 25.04.2013).....	100
Abb. 4.38: Die MFK1 Kappabridge mit der die manuelle Messung der Suszeptibilität in 15 Richtungen erfolgte (Agico, 2011).	101
Abb. 4.39: Das L-F Diagramm nach Balsley und Buddington (1960) (verändert).....	102
Abb. 4.40: Das T-P` Diagramm nach Jelinek (1981).....	102
Abb. 4.41: Die magnetischen Hauptrichtungen der Gruppe 1, berechnet und dargestellt mit der Software Anisoft 4.2.	104
Abb. 4.42: Die Diagramme nach Balsley und Buddington (1960) auf der linken sowie Jelinek (1981) auf der rechten Seite für Kerne der Gruppe 1.....	104
Abb. 4.43: Die magnetischen Hauptrichtungen der Gruppe 1, berechnet und dargestellt mit der Software Anisoft 4.2.	105
Abb. 4.44: Die Diagramme nach Balsley und Buddington (1960) auf der linken sowie Jelinek (1981) auf der rechten Seite für Kerne der Gruppe 1.....	105
Abb. 4.45: Dargestellt ist der Zusammenhang der Suszeptibilität mit der Trockendichte.	106
Abb. 4.46: Die gemessene Volumensuszeptibilität und das berechnete Volumen an Magnetit für sämtliche Kerne.....	107
Abb. 5.1: Das für die Untersuchung verwendete Polarisationsmikroskop Olympus BX40. (http://www.artisan-scientific.com/Category/generallab.htm?Page=7 , 08.03.2013)	109
Abb. 5.2: Der Dünnschliff des Kernabschnitts A im Polarisationsmikroskop unter 10x Vergrößerung. Die weiß-grauen Körner sind vorwiegend monokristalliner Quarz. Die tonige Matrix zwischen den Körnern erscheint dunkelbraun bis schwarz. Deutlich zu erkennen ist die angerundete bis subanguläre Rundung und die Korngrößen im überwiegend schluffig, tonigen Bereich.	111

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Abb. 5.3: Der Plagioklas im Dünnschliff. Deutlich zu erkennen sind die Zwillinge nach dem Albit-Gesetz bei eingeklapptem Analysator (rechtes Bild).	112
Abb. 5.4: Die hohen Interferenzfarben bei eingeklapptem Analysator, am rechten Bild zu sehen, sind typisch für ein Karbonat.	112
Abb. 5.5: Der schichtartig aufgebaute Muskovit unter dem Polarisationsmikroskop.	113
Abb. 5.6: Der idiomorph ausgebildete Chlorit bei 50x Vergrößerung im Mikroskop.	113
Abb. 6.1: Die drei Kerogentypen I, II und III und ihre Entwicklung bei zunehmender Reife im Van Krevelen Diagramm (Tissot & Welte, 1978).	114
Abb. 6.2: Das tragbare Gamma Ray Spektrometer GS-256 der Firma Geofyzika Brno (http://www.satisgeo.com/ , 11.03.2013).	116
Abb. 6.3: Einige Werte für Kalium (in %), Thorium und Uran (in ppm) für ausgewählte Sedimente (Schön, 2011).	117
Abb. 6.4: Der TOC in Gewichtsprozent und die Porosität einiger bekannter US Shale Gas Plays (Glorioso & Rattia, 2012).	117
Abb. 6.5: Der Urangehalt aus dem spektralen Gamma-Log gibt Auskunft über das Volumen an Kerogen in der Formation. Die angegebene empirische Gleichung gilt für devonische Schiefer (Luffel, Guidry, & Curtis, 1992). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.	118
Abb. 6.6: Eine weitere empirische Gleichung zur Abschätzung des TOC für devonische Schiefer (Guidry, Luffel, & Curtis, 1995). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.	119
Abb. 6.7: Im Lewis Shale im Green River Becken der USA besteht eine gute Korrelation zwischen dem TOC und dem radioaktiven Uran (LaGesse & Hurley, 2008).	119
Abb. 6.8: Die höchsten API Werte von Kalium und Thorium (pink) zeigen nicht gleichzeitig den höchsten TOC. Der Grund für diese Abweichung sind die vorhandenen Tonminerale, vor allem der Illit, in dem hier gemessenen Lewis Shale (LaGesse & Hurley, 2008).	121
Abb. 6.9: Das Log Interpretations-Diagramm von Schlumberger zur Identifikation der Mineralogie (Schlumberger, Log Interpretation Charts, 1985). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.	122
Abb. 6.10: Das Thorium/Kalium Verhältnis ist ein Indikator für die Tonmineralogie (Fertl, 1979; Hassan, Hossin, & Combaz, 1976). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.	122
Abb. 6.11: Der Zusammenhang zwischen dem TOC und dem Thorium/Uran Verhältnis für devonische Schwarzschiefer (Fertl & Chillingar, 1988). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.	123
Abb. 6.12: Die Korrelation des Uran/Kalium Verhältnisses mit dem TOC an devonischen Schiefnern (Supernaw, McCoy, & Lind, 1978).	123
Abb. 6.13: Der Zusammenhang zwischen dem TOC und der Trockendichte für Ölschiefer (Smith, Thomas, & Trudell, 1968).	124
Abb. 6.14: Trockendichte gegen TOC für den Barnett Shale im Fort Worth Becken in den USA (Cluff, 2006).	124
Abb. 6.15: Der Zusammenhang zwischen der Intensität der Gammastrahlung und der Dichte für devonische Schiefer der Appalachen (Schmoker, 1981).	125
Abb. 6.16: Die totale Gammastrahlung aufgetragen gegen den TOC für diverse Schiefergas Formationen der USA (Cluff, 2006). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.	126

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Abb. 6.17: Eine Korrelation zwischen dem TOC und der Gammastrahlung in API (Rigoris, 2005). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.....	126
Abb. 6.18: Der Laborbericht für die Messung der Radioaktivität.	128
Abb. 7.1: Das elektromagnetische Spektrum mit den charakteristischen Wellenlängen für Radiowellen, optische Wellen, Röntgenstrahlung und γ -Strahlung (http://www.roro-seiten.de/physik/lk12/emwellen/elektromagnetisches_spektrum.html , 15.01.2013).....	130
Abb. 7.2: Erzeugung von Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre. Die von einem Wolframfilament emittierten Elektronen werden in einem Vakuum in Richtung einer Metallanode beschleunigt. Beim Aufprall entsteht hoch energetische Röntgenstrahlung, die durch ein Beryllium Fenster die Röhre verlässt (Wenk & Bulakh, 2004).....	131
Abb. 7.3: Kontinuierliches und charakteristisches Spektrum erzeugt in einer Röntgenröhre mit Molybdän als Anodenmaterial (Moore & Reynolds, 1997).....	133
Abb. 7.4: Die Energie- bzw. Wellenabhängigkeit des Massenschwächungskoeffizienten von Barium für die Schalen K und L (nach Jenkins & Snyder, 1996).	134
Abb. 7.5: Die Lauekegel in drei orthogonal aufeinander stehenden Raumrichtungen als Ergebnis der Anregung durch Röntgenstrahlung. Nur bei einem bestimmten einfallenden Winkel (Braggscher Winkel) kommt es zur Diffraktion. In A gibt es keine Interferenz der gebildeten Strahlung. Hingegen schneiden sich in B die drei Kegel in einer Linie. Es kommt unter dem Braggschen Winkel zur konstruktiven Interferenz (nach Moore & Reynolds, 1997).....	137
Abb. 7.6: Nur wenn die Distanz BC + CD ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, kommt es zur konstruktiven Interferenz (Wenk & Bulakh, 2004).	138
Abb. 7.7: Die Einheitszelle mit ihren Gittervektoren a, b, c sowie den dazugehörigen Winkeln α , β , γ (http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php , 16.02.2013).	139
Abb. 7.8: Dargestellt sind zwei parallele Gitternetzebenen in einem orthorhombischen Kristallsystem mit den Achsenabschnitten ah, bk, cl und dem Gitternetzebenenabstand OP in Richtung des normal auf die Ebene ABC stehenden Vektors n (Wenk & Bulakh, 2004).....	139
Abb. 7.9: Der Zusammenhang zwischen dem in der Röntgendiffraktometrie gemessenen Gitterabstand d und den Miller'schen Indices sowie den neun Gitterparametern der Einheitszelle (Kleber & Bausch, 2010).....	140
Abb. 7.10: Aufbau und Strahlengang durch ein Röntgendiffraktometer (aus Philips-Goniometer Handbuch).	144
Abb. 7.11: Das Röntgendiffraktogramm von AH 3.....	146
Abb. 7.12: Das Dreistoffsystem der Feldspäte mit den Endgliedern Orthoklas, Albit und Anorthit bei a.) 900°C und b.) 600° C.....	147
Abb. 7.13: Lichtbrechung und Hauptröntgenreflex der wichtigsten Karbonate (Füchtbauer et al., 1988).	148
Abb. 7.14: Die Identifikation der Tonminerale am Beispiel des Röntgendiffraktogramms von CH 2.....	150
Abb. 7.15: Gitterabstände für 060 Reflexe einiger wichtiger Tonminerale (Moore & Reynolds, 1997)...	151
Abb. 8.1: Die Klassifikation der permischen Tonsteine im Diagramm nach Gamero-Diaz, Miller, & Lewis (2012). Die rote Umrandung kennzeichnet den vorherrschenden Lithotyp der Tonsteine.	160

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller
Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Abb. 8.2: Crossplot der Suszeptibilität und der Trockendichte mit Angabe der Porosität über jedem Datenpunkt..... 162

Abb. 8.3: Zusammenfassung der aus den Wellengeschwindigkeiten berechneten elastischen Parameter. Blaue Datenpunkte kennzeichnen Parameter der wassergesättigten, orange wiederum die der getrockneten Proben..... 163

Abb. 8.4: Die akustische Impedanz aus dem Verhältnis der S- und P-Wellengeschwindigkeiten für die wassergesättigten (blaue Linie) und getrockneten Proben (orange Linie) (Schön, 2011). 163

Abb. 8.5: Zusammenfassung aller Ergebnisse. In der Rubrik „sichtbare fractures“ steht x für Risse die bereits nach dem Bohren der Kerne sichtbar waren, b für Risse die während des Messvorgangs auftraten und 0 für keine makroskopisch sichtbaren Risse. 166

Abb. 8.6: Die Zusammenfassung aller Ergebnisse für die Kerne der Gruppe 1 & 2 in einem Boxplot. Das rote Karo kennzeichnet den Mittelwert..... 167

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Einige Parameter der Tonsteine des Unterkarbon (Andruleit et al., 2012).....	41
Tabelle 3.2: Einige Parameter der Tonsteine des Unterjura (Andruleit et al., 2012).....	42
Tabelle 3.3: Einige Parameter der Tonsteine der Unterkreide (Andruleit et al., 2012).....	43
Tabelle 4.1: Die im Labor der Montanuniversität Leoben durchgeführten Messungen.....	45
Tabelle 4.2: Untergliederung der Kerne in die Untergruppen 1A, 2A, 1B, 2B und 1C entsprechend der Richtung ihrer magnetischen Achsen.....	47
Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Parameter aller durchgeführten Messungen am Pyknometer.	58
Tabelle 4.4: Die Ergebnisse des gesamten Messprogramms für die Probe AH 1.	58
Tabelle 4.5: Die Volumenanteile aus dem Röntgendiffraktogramm.....	59
Tabelle 4.6: Die Korndichte und die Porosität der beiden Messungen im Vergleich.....	62
Tabelle 4.7: Die Korndichte und die Porosität der beiden Methoden im Vergleich.	73
Tabelle 4.8: Dargestellt sind die P-Wellen Anisotropie ϵ und die S-Wellen Anisotropie γ von Kernen der Gruppe 1 (Abschnitt A und D).	90
Tabelle 6.1: Die Ergebnisse des TOC mit Angabe der entsprechenden Literatur.	127
Tabelle 7.1: Bindungsenergie einiger üblicher Metallanoden in der Röntgendiffraktometrie (Jenkins & Snyder, 1996; Moore & Reynolds, 1997).	132
Tabelle 7.2: Massenschwächungskoeffizienten einiger wichtiger Elemente bei einer Kupfer $K\alpha$ Strahlung (Auszug aus Brindley & Brown, 1980).	135
Tabelle 7.3: Chemische Strukturformeln von Illit berechnet aus Röntgendiffraktogrammen.....	153
Tabelle 7.4: Auswertung des Röntgendiffraktogramms von AH 3. Den gemessenen Peaks wurde nach den Tabellen von Brindley & Brown (1980) die entsprechenden Miller'schen Indices zugeordnet.....	154
Tabelle 7.5: Auswertung des Röntgendiffraktogramms von DV 3. Den gemessenen Peaks wurde nach den Tabellen von Brindley & Brown (1980) die entsprechenden Miller'schen Indices zugeordnet.....	155
Tabelle 7.6: Auswertung des Röntgendiffraktogramms von CH 2. Den gemessenen Peaks wurde nach den Tabellen von Brindley & Brown (1980) die entsprechenden Miller'schen Indices zugeordnet.....	156

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Abstract	4
Danksagung	5
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	6
2. UNKONVENTIONELLE ERDGASLAGERSTÄTTEN	8
2.1. Die Definition einer unkonventionellen Erdgaslagerstätte.....	8
2.2. Die Entwicklung der Schiefergasvorkommen	10
2.3. Die Schiefergaslagerstätten in Europa und weltweit.....	16
2.4. Die geologischen Parameter von Schiefergaslagerstätten.....	21
2.5. Die Petrophysik von Schiefergaslagerstätten	25
2.6. Die Mineralogie von Schiefergaslagerstätten.....	33
3. GEOLOGISCHER ÜBERBLICK	36
4. PETROPHYSIKALISCHE METHODEN	45
4.1. Die Lokation und die Beprobung.....	48
4.2. Die Probenvorbereitung	53
4.3. Die Dichte	54
Die Messung der Trockendichte und der Korndichte	55
Die Auswertung und die Messergebnisse.....	57
4.4. Die Porosität	67
Die Messung der Porosität	71
Die Auswertung und die Messergebnisse.....	73
4.5. Die Permeabilität	74
Die Messung der Permeabilität	78
Die Auswertung und die Messergebnisse.....	80
4.6. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit elastischer Wellen	85

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller
Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Die Messung der Kompressions- und Scherwellengeschwindigkeit.....	89
Die Auswertung und die Messergebnisse.....	90
4.7. Die magnetische Suszeptibilität.....	98
3.3.1 Messung der magnetischen Suszeptibilität.....	101
Die Auswertung und die Messergebnisse.....	103
5. MIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG.....	108
5.1. Die Auswertung der Dünnschliffe.....	110
6. DER GEHALT AN ORGANISCHEM KOHLENSTOFF (= TOC).....	114
6.1. Die Messung des TOC.....	115
6.2. Die Auswertung und die Ergebnisse des TOC.....	118
7. DIE RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE.....	129
7.1. Die Grundlagen der Röntgendiffraktometrie.....	130
7.2. Die Probenaufbereitung und die Messung.....	141
7.3. Die Auswertung.....	145
Charakterisierung der Nichttonminerale.....	146
Charakterisierung der Tonminerale.....	148
Die Messergebnisse von AH 3.....	153
Die Messergebnisse von DV 3.....	155
Die Messergebnisse von CH 2.....	156
8. INTERPRETATION DER ERGEBNISSE.....	158
9. LITERATURVERZEICHNIS.....	168

Zusammenfassung

Im Zusammenhang mit der Evaluierung des wirtschaftlichen Potentials unkonventioneller Erdgaslagerstätten im Norddeutschen Becken sind die permischen Tonsteine einer ca. 7 m langen Kernstrecke des Rotliegend in über 4400 m Tiefe auf mineralogische und petrophysikalische Eignung untersucht worden.

Zur Bestimmung der Mineralogie diente eine Kombination aus Röntgendiffraktometrie, Dünnschliff-Mikroskopie und eine TOC Bestimmung mittels Gammastrahlung und LECO. Diese Methoden ergänzen sich hervorragend und ermöglichen eine exakte Ermittlung der Mineralogie. Zu den Hauptmineralen der permischen Tonsteine zählen α -Quarz, Feldspat (vorwiegend Plagioklas), Kalzit, Muskovit/Illit, Chlorit, Hämatit und in manchen Proben Anhydrit. Akzessorisch finden sich auch Magnetit, Goethit, Limonit und Rutil. Aufgrund beobachteter Verwitterungsprozesse einiger Eisenminerale kann auf ein oxidierendes Milieu geschlossen werden, wobei das organische Material dabei vermutlich rasch abgebaut wurde.

Der hohe Gehalt an Quarz mit über 60% ist auch maßgeblich für die elastischen Parameter und die hohe Sprödigkeit der Formation verantwortlich. Obwohl die Poissonzahl nahe dem typischen Cut-off Wert liegt, zeigen die empirisch definierten Brittleness-Indices äußerst gute Voraussetzungen für eine effiziente Stimulation der Lagerstätte an. Mit Hilfe der Magnetik konnten zum einen die um einen Prozent liegenden Gehalte an Magnetit sowie die niedrige Anisotropie von 2 bis 7,5% aus der Ultraschallmessung verifiziert werden. Bei Wassersättigung verringern sich jedoch durch die Reaktion der Tone mit Wasser die elastischen Kennzahlen und die Gesteine verhalten sich etwas duktiler als im trockenen Zustand. Betrachtet man die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kriterien zur Bewertung des Potentials, so lassen sich folgende Aussagen treffen. Die richtungsunabhängige Permeabilität von 0,05 mD sowie der Brittleness Indices sind definitiv über dem wirtschaftlichen Grenzwert. Anders verhält es sich mit der Porosität nach Archimedes die mit durchschnittlich 0,8% doch deutlich unter den benötigten 4% liegt. Da keine präzisen Werte über den TOC, die Reife, den Gasgehalt sowie der Mächtigkeit und der räumlichen Ausdehnung der Formation vorliegen, ist eine abschließende Bewertung nicht möglich.

Abstract

As part of the evaluation of the economic potential of unconventional natural gas reservoirs in the North German Basin a 7 m cored section of Permian Shales in depths of over 4400 m has been studied with the focus on petrophysics and mineralogy.

A combination of X-Ray diffractometry, microscopy of thin sections and TOC determination by gamma radiation and LECO was used to resolve the mineralogy. These methods are highly complementary and allow a precise determination of the different minerals. The main minerals of the Permian Shales are α -quartz, feldspar (mainly plagioclase), calcite, muscovite/illite, chlorite, hematite, and in some samples anhydrite. Magnetite, goethite, limonite and rutile are accessory minerals. Due to the observed alteration processes of some iron minerals the environment was very likely oxygen-rich and the organic material was probably rapidly degraded.

The high quartz content with over 60% is primarily responsible for the elastic parameters and the high brittleness of the formation. Although the Poisson's ratio is close to the typical cut-off value, the high empirical "Brittleness indices" are an indication for excellent conditions in order to efficiently stimulate the reservoir. The magnetic survey could not only aid in determining the contents of magnetite but also verify the low anisotropy of 2 to 7.5% from the ultrasonic measurement. The water saturated samples show probably because of the reaction with clays reduced elastic properties and behave slightly more ductile than the dried samples. Considering the performed measurements in this study to evaluate the potential, the following statements can be made. The permeability of 0.05 mD which is independent of the measuring direction and the "Brittleness indices" are definitely above the economic limitations. However, the average porosity of 0.8% using Archimedes principle is significantly below the required 4%. As there are no precise values for the TOC, the maturity, the gas content and the thickness as well as the spatial extent of the formation available, a final evaluation is not possible.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei allen bedanken, die mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben. Vor allem meine Betreuer Prof. Schön und Prof. Gegenhuber haben mich zu jeder Zeit in jeder Lage vollends unterstützt. Die Messungen im Labor sowie die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse wurde durch sie überhaupt erst ermöglicht.

Außerdem möchte ich mich bei Dr. Schleifer von der Firma Wintershall Holding GmbH für die Bereitstellung des Probenmaterials und Prof. Vortisch, Prof. Scholger, Prof. Mali sowie Prof. Thalhammer für die Unterstützung bei der Auswertung diverser Methoden bedanken.

Ferner danke ich besonders meinen Eltern, die mich über viele Jahre des Studiums hinweg stets ermutigt und unterstützt haben. Ohne sie und meiner Freundin Julia, die mich nicht nur motiviert und inspiriert hat, sondern auch die schönen Seiten des Lebens zeigte, hätte diese Arbeit nie ein Ende gefunden.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die fossilen Energieträger Öl, Gas und Kohle werden laut einer Studie des Europäischen Rates 2011 noch bis 2030 den Energiemix dominieren. Erdgas könnte dabei jedoch für eine Sicherung der Energierohstoffe am europäischen Markt eine besondere Stellung einnehmen. Bei einer nachhaltigen Förderung von Erdgas aus den konventionellen sowie unkonventionellen Lagerstätten wäre eine umfangreiche europäische Versorgung mit niedrigen Energiepreisen möglich, selbst wenn Europa dadurch keine Energieunabhängigkeit schaffen kann. Ferner könnte Erdgas aufgrund der immensen Mengen aus unkonventionellen Lagerstätten teilweise als Öl- und Kohleersatz dienen. Obwohl zurzeit noch mit weltweit 85% die Produktion von Gas aus konventionellen Lagerstätten überwiegt, werden durch den jährlich steigenden Energiebedarf die enormen Ressourcen in unkonventionellen Lagerstätten immer wichtiger. Bei Berücksichtigung der gesetzlichen Lage, der sozialen und ökologischen Umwelt und dem Einsatz der verfügbaren Technologien ist die Förderung von Gas aus unkonventionellen Lagerstätten eine ernstzunehmende Alternative (European Commission, 2012; Hausberger, Högn, & Soliman, 2012). Aus diesem Grund ist eine Evaluierung des Potentials möglicher unkonventioneller Erdgaslagerstätten von großer Bedeutung. Entscheidend für eine wirtschaftliche Gewinnung von Gas sind diverse geologische, petrophysikalische und technische Parameter.

Die vorliegende Masterarbeit soll vor allem zum petrophysikalischen Verständnis von unkonventionellen Erdgaslagerstätten beitragen. Bislang konzentrierten sich die Petrophysiker vorwiegend auf die physikalischen Parameter der Speichergesteine, da bei konventionellen Lagerstätten aus diesen die Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Bei den unkonventionellen Lagerstätten hingegen können nun durch die technischen Möglichkeiten auch Kohlenwasserstoffe aus den Muttergesteinen selbst gefördert werden und dies eröffnet dem Petrophysiker ein völlig neues Umfeld. Anstatt der typischen Methoden zur Evaluierung von hauptsächlich Karbonaten und Sandsteinen, stehen nun feinkörnige, extrem geringdurchlässige Sedimente mit hohen organischen Gehalten im Vordergrund. Nur eine Kombination der Geochemie mit den Methoden der

Mineralogie und der Petrophysik erlaubt eine umfassende Charakterisierung der unkonventionellen Lagerstätten (Allix, Burnham, Herron, & Kleinberg, 2010).

Im Zuge der Masterarbeit wurden zur Bestimmung des Potentials permischer Tonsteine aus dem Norddeutschen Becken die Analyseverfahren petrophysikalischer Parameter optimiert sowie entsprechende Auswertungen entwickelt. Das Probenmaterial selbst stammt aus einer über 4800 m tiefen Bohrung der Wintershall Holding GmbH nahe Dreilingen. Die dort angetroffenen permischen quarzreichen tonigen Sandsteine besitzen ein bisher noch nicht eindeutig definiertes Potential für unkonventionelle Lagerstätten. Entscheidend für eine wirtschaftliche Nutzung ist jedoch eine fundierte Kenntnis der geologischen und physikalischen Parameter der Gesteine. Insbesondere das mechanische Verhalten ist von wesentlicher Bedeutung, da eine Förderung der Kohlenwasserstoffe nur durch ein hydraulisches „Aufbrechen“ der Gesteine möglich ist. Daher beschäftigt sich ein Teil der Masterarbeit mit der Bestimmung der Kompressions- und Scherwellengeschwindigkeiten und der daraus abgeleiteten Größen wie z. B. dem Elastizitätsmodul und der Poissonzahl. Ferner werden die Helium-Porosität, die Porosität nach Archimedes, die Permeabilität, die Korndichte und die magnetische Suszeptibilität in den drei Hauptrichtungen gemessen und Anisotropie-Tensoren berechnet. Für eine Abschätzung des Potentials müssen die gemessenen petrophysikalischen mit den herrschenden geologischen Parametern korreliert werden. Dabei ist eine detaillierte Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung des Probenmaterials mittels Röntgendiffraktometrie und mit Hilfe von Dünnschliffen durchgeführt worden.

Das Ziel der Masterarbeit ist somit die Abschätzung des Potentials der von Wintershall Holding GmbH zur Verfügung gestellten permischen Tonsteine aufgrund petrophysikalischer und mineralogischer Untersuchungen. Neben den in der Literatur beschriebenen Methoden werden vor allem neue Messverfahren und Korrelationen zum besseren Verständnis potentieller unkonventioneller Schiefergas-Lagerstätten entwickelt.

2. Unkonventionelle Erdgaslagerstätten

2.1. Die Definition einer unkonventionellen Erdgaslagerstätte

Nach der Definition des U.S. Geological Surveys (U.S. Geological Survey, 1995) und der Europäischen Kommission (European Commission, 2012) zählen zu den drei wichtigsten unkonventionellen Erdgaslagerstätten: Schiefergas (= Shale Gas), Tight Gas und Coal-Bed Methan (= CBM). Dabei ist bei Tight Gas Lagerstätten das Speichergestein ein nahezu undurchlässiges Karbonat oder klastisches Sediment mit einer Matrixporosität von weniger als 10% und einer Permeabilität von nicht mehr als 0,1 mD ($= 1 \times 10^{-4}$ Darcy). Beim Coal-Bed Methan wiederum befindet sich das an die organischen Bestandteile adsorbierte Gas in Kohleflöze. Die meisten Flöze sind gekennzeichnet durch quer zur Schichtung verlaufende Klüfte, die eine hervorragende Wegigkeit für das Gas darstellen. Shale Gas als bedeutendster Typ unkonventioneller Erdgaslagerstätten findet sich in feinkörnigen, undurchlässigen, organisch-reichen Sedimenten unterschiedlichster Mineralogie (siehe Abb. 2.1 & Abb. 2.2).

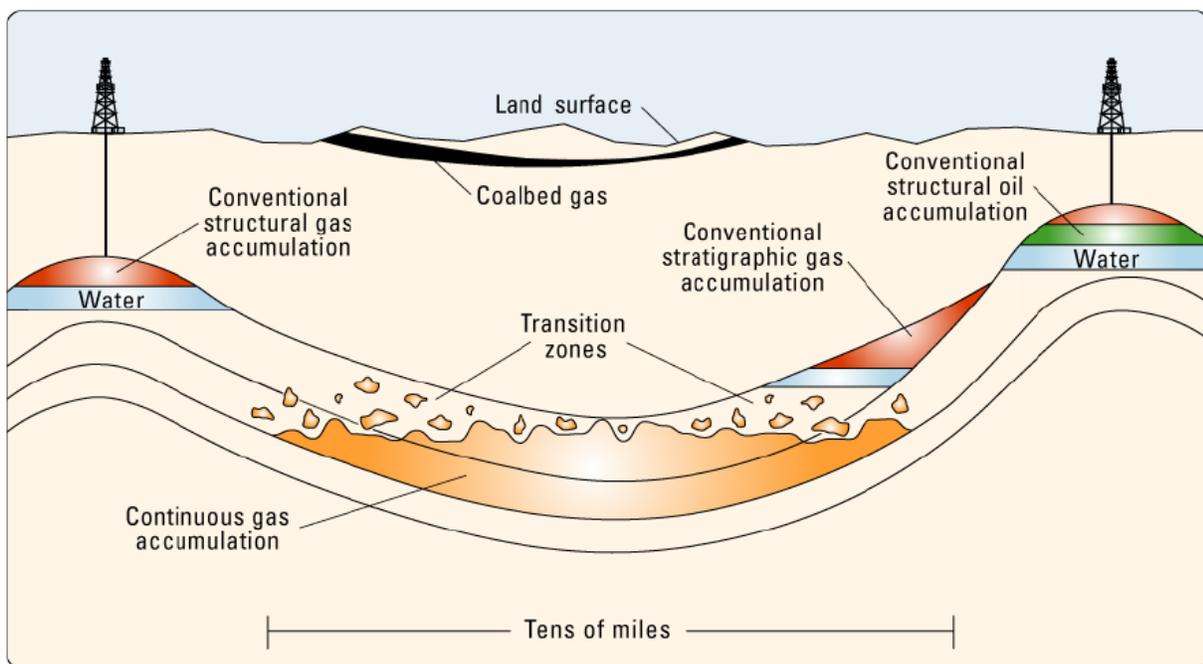


Abb. 2.1: Die wichtigsten Typen der unkonventionellen Erdgaslagerstätten (Schenk, 2003).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

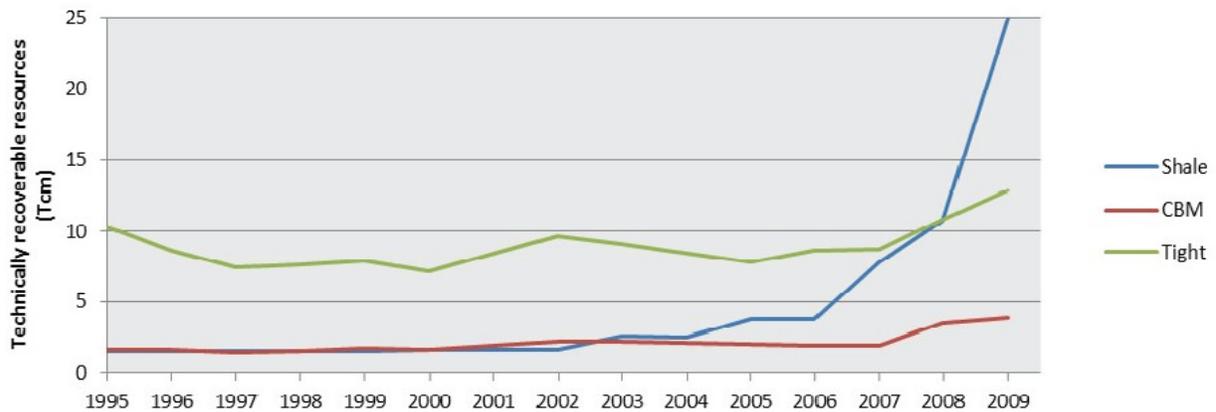


Abb. 2.2: Die technisch gewinnbaren Ressourcen der drei wichtigsten unkonventionellen Erdgaslagerstätten in den USA (European Commission, 2012).

Geologische und physikalische Gegebenheiten die eine unkonventionelle Erdgaslagerstätte definieren sind (Schenk, 2003):

- die räumliche Ausdehnung ist um ein Vielfaches größer als bei den konventionellen Lagerstätten. In der amerikanischen Literatur wird deshalb dieser Lagerstättentyp auch öfter als „basin-centered“ oder „continuous“ bezeichnet.
- kein klar definierter Gas-Wasser Kontakt, da das Gas nicht durch die Gesetze des Auftriebs über dem Wasserspiegel gehalten wird.
- ein abnormaler Formationsdruck, wobei ein Lagerstättenüberdruck häufiger anzutreffen ist als ein Unterdruck.
- Matrixpermeabilitäten von weniger als 0,1 mD
- das Muttergestein fungiert gleichzeitig auch als Speichergestein.
- keine typische Fallenstruktur oder Deckschicht.
- vergleichsweise geringe Produktion aus einem einzelnen Bohrloch und rascher Abfall der Förderraten innerhalb von wenigen Monaten nach Erreichen eines Maximums (siehe Abb. 2.3).

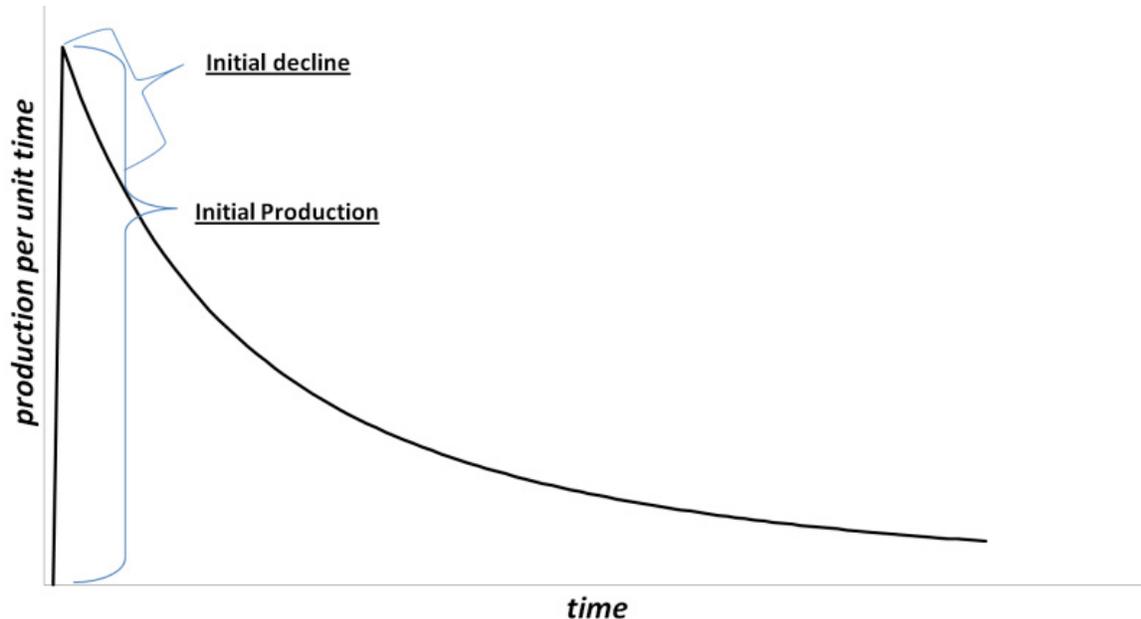


Abb. 2.3: Typischer zu beobachtender Abfall der Förderraten nach Erreichen einer maximalen Produktion innerhalb von Monaten (European Commission, 2012).

- umfangreiche Stimulation der Lagerstätte und eine große Anzahl an vorwiegend horizontalen Bohrungen sind notwendig für eine wirtschaftliche Gewinnung.
- im Allgemeinen nur geringe Förderung an Wasser.
- das Vorhandensein von geologischen „sweet spots“ mit ungewöhnlich hoher Produktion.
- große Mengen an Gas-In-Place (= GIP) bei niedrigeren Ausbeuten zwischen 15% und 30%.

2.2. Die Entwicklung der Schiefergasvorkommen

Eine Gewinnung von Erdgas aus den organisch-reichen, undurchlässigen, feinkörnigen Schiefergas Formationen bedarf einerseits der notwendigen Technologien und andererseits müssen die Verkaufspreise entsprechend hoch sein, damit die Projekte rentabel sind. Das Ressourcen-Dreieck (siehe Abb. 2.4) stellt eine einfache Möglichkeit dar, die Entwicklung von konventionellen zu unkonventionellen Kohlenwasserstoffen zu erklären. Bei niedrigen Preisen und simpler Technologie werden zuerst die hoch „qualitativen“ einfach zu gewinnenden konventionellen Ressourcen genutzt. Bei steigender Nachfrage und technischem Fortschritt können die weitaus größeren

Lagerstätten der unkonventionellen Ressourcen genutzt werden (Walser & Pursell, 2007).



Abb. 2.4: Das Ressourcen-Dreieck stellt die Voraussetzungen für eine Entwicklung von unkonventionellen Lagerstätten dar (Walser & Pursell, 2007).

King (2010) zählt zu den vier wichtigsten Technologien, die eine Entwicklung der Schiefergas Lagerstätten überhaupt erst ermöglichten, die folgenden:

1. Slickwater Fracturing: Unkonventionelle Lagerstätten sind jene mit äußerst niedrigen Matrixpermeabilitäten unter 0,1 mD. Daher bedarf eine wirtschaftliche Förderung einer zusätzlicher Stimulation durch hydraulisches „Aufbrechen“ (= hydraulic fracturing) der kohlenwasserstoffführenden Gesteine. Beim Slickwater Fracturing wird vorwiegend Wasser mit geringen Anteilen an sogenannten Proppants (vorwiegend Quarzsand) und Additiven wie z.B. Polyacrylamid zur Reduzierung der Reibung verwendet (siehe Abb. 2.5). Jedoch sind durch die geringe Viskosität und den dadurch ineffizienten Transport der Proppants, die als Stützmittel zum Offenhalten der künstlich gebildeten Risse dienen, hohe Fließgeschwindigkeiten notwendig (Palisch, Vincent, & Handren, 2008). Das ultimative Ziel wäre ein geschlossenes System in dem das rückgeförderte Fracfluid wieder reinjiziert werden kann (European Commission, 2012).

Additiv	Zweck in Frac-Flüssigkeit
Salz (KCl)	Tonstabilisator
Biozid	Konservierungsmittel
Reibungs-minderer	Minimiert Reibung zwischen Frac-Flüssigkeit und Verrohrung
Geliermittel	Erhöht die Viskosität der Frac-Flüssigkeit zur Ermöglichung des Transports von Stützmittel
Vernetzungs-mittel	Erhält die Viskosität der Frac-Flüssigkeit unter Lagerstättenbedingungen
Benetzungsmittel	Verbessert die Rückförderung der Behandlungsflüssigkeit
Gelbrecher	Reduziert die Viskosität der Frac-Flüssigkeit nachdem Stützmittel plaziert wurde

Abb. 2.5: Einige wichtige Additive in Fracfluiden zur künstlichen Rissbildung (Wintershall Holding GmbH, 2011).

2. Horizontale und multilaterale Bohrungen mit einer durchschnittlich 1000 bis 2000 m (bis 6000 m möglich) langen lateralen Sektion um größere Bereiche der Lagerstätte mit einer einzelnen Bohrung aufzuschließen (Heddleston, 2009; European Commission, 2012). Sogenannte „downhole motors“ oder „rotary steerable systems“ sind typischerweise im Einsatz (siehe Abb. 2.6). Durch die erhöhte Performance werden Open Hole Lösungen bevorzugt (Themig, 2011). Multilaterale Bohrungen, d.h. mehrere horizontale Bohrungen von einem Bohrplatz aus, könnten die Flächennutzung drastisch reduzieren und damit die Akzeptanz von unkonventionellen Lagerstätten in Europa erhöhen. Die derzeitige notwendige Anzahl der Bohrplätze pro 5 km² für eine wirtschaftliche Nutzung der Ressource schwankt zwischen 2 und 30.

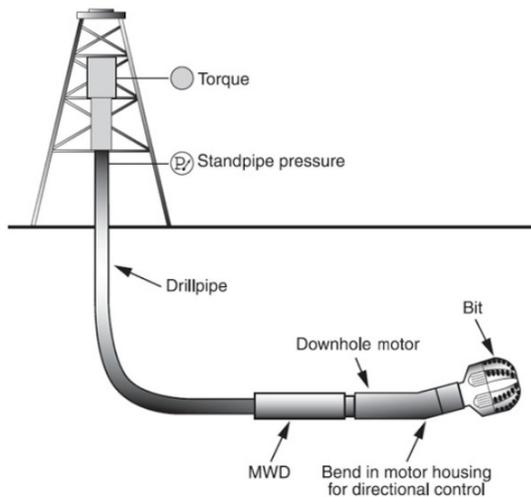


Abb. 2.6: Der Einsatz eines „downhole motors“ bei einer horizontalen Bohrung (European Commission, 2012).

3. Multistage Fracturing: Das hydraulische „Aufbrechen“ erfolgt in 10 oder mehr isolierten Abschnitten um die Ausbeute zu erhöhen (siehe Abb. 2.7).

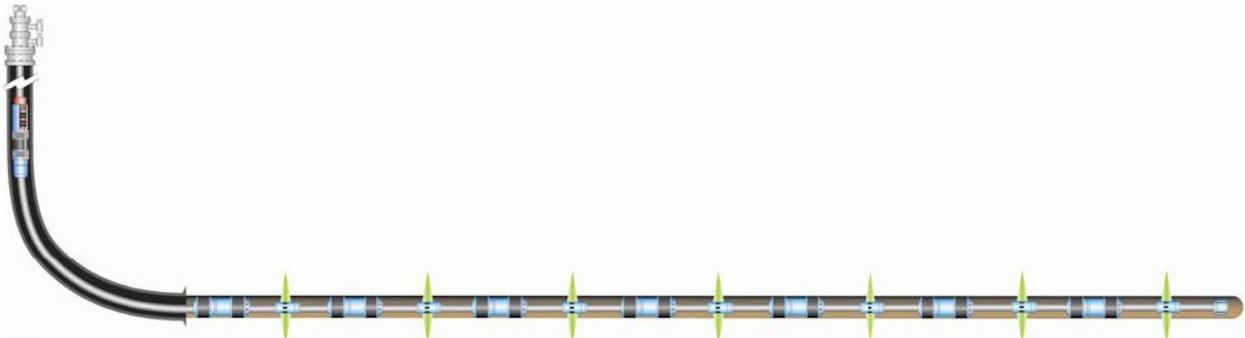


Abb. 2.7: Ein Beispiel einer Multistage Fracturing Open Hole Komplettierung im Barnett Shale in den USA (Lohoefer, Snyder, & Seale, 2010).

4. Simultane oder sequentielle Stimulation mehrerer benachbarter Bohrungen führt zu einem komplexeren Netzwerk an Rissen und zu einer erhöhten Produktion.

Neben diesen technischen Voraussetzungen muss jedoch auch ein geeigneter Markt vorhanden sein. Zum einen sollte eine Infrastruktur wie Pipelines schnell und günstig das produzierte Gas zu den Abnehmern schaffen und zum anderen sollte der Preis eine gewisse Untergrenze nicht unterschreiten, damit das Projekt mit dem zusätzlichen Aufwand der Stimulation oder eines umfangreichen Bohrprogramms überhaupt noch

rentabel bleibt. Das derzeitige Pipelinennetz in Europa ist mit 29 km pro 1000 km² ungefähr halb so dicht wie das der USA. Nach heutigem technischem Standard wäre eine Schiefergaslagerstätte erst nach mindestens 5 bis 10 Jahren wirtschaftlich (Beckwith, 2011).

Der Erfolg der Förderung von Gas aus Muttergesteinen nahm seinen Anfang in den USA. Im sogenannten Barnett Shale im Fort Worth Becken in Texas gelang es Mitchell Energy 1998 erstmals Gas aus den undurchlässigen Tonsteinen wirtschaftlich zu gewinnen. Dies war der Auslöser einer Vielzahl an Explorationsprojekten nicht nur in den USA, sondern auf der ganzen Welt. Alleine im Jahr 2008 war der Barnett Shale in Texas das größte Erdgas Feld der USA (Warlick, 2010). Abb. 2.8 zeigt eine aktuelle Übersicht der US Schiefergaslagerstätten mit ihrer jährlichen Produktion seit 2000.

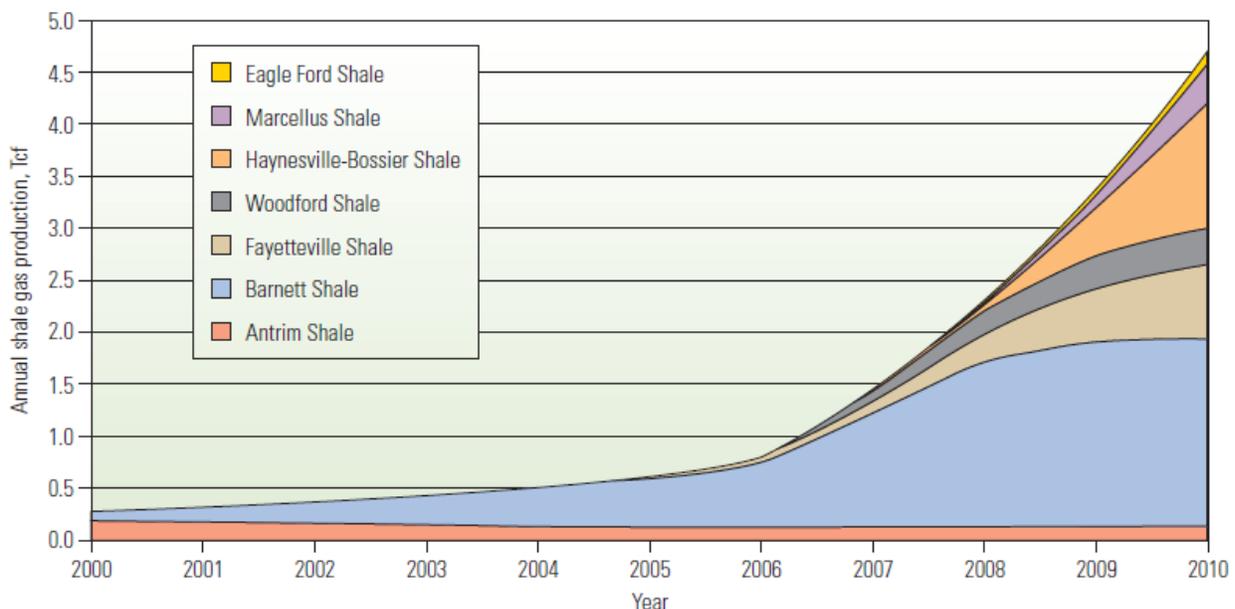


Abb. 2.8: Die jährliche Produktion der sieben wichtigsten Schiefergas Felder in den USA seit 2000 (Boyer, Clark, Jochen, Lewis, & Miller, 2011).

Angetrieben vom Erfolg in den USA laufen die Explorationstätigkeiten in Südamerika, Afrika, Australien, Europa und Asien auf Hochtouren. Obwohl 2011 noch keine kommerziellen Shale Gas Felder außerhalb der USA in Betrieb gingen, könnte sich die Situation bald ändern. Multinationale Erdölfirmen wie ExxonMobil Corporation, Total S. A., ConocoPhillips Company und Marathon Company sichern sich bereits große Gebiete

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

mit hohem Potential an unkonventionellen Kohlenwasserstoffen. Ziel ist eine Kooperation mit Firmen aus Nordamerika, die bereits Erfahrungen sammeln konnten, um die Förderung zu optimieren. Jedoch sind die europäischen Erdölfirmer mit neuen Problemen konfrontiert. Unter anderem werden für die Stimulation große Mengen an Wasser benötigt. Für eine erfolgreiche Umsetzung der Schiefergas-Projekte, ist außerdem die Verfügbarkeit von Bohranlagen und das dazugehörige Equipment zur Stimulation der Lagerstätte entscheidend. Nach den veröffentlichten Zahlen von Baker Hughes vom Februar 2013 (http://investor.shareholder.com/bhi/rig_counts/rc_index.cfm?showpage=int, 22.02.2013) befinden sich nur rund 4% der weltweit verfügbaren Rotary Rigs in Europa (siehe Abb. 2.9).

Sum of Rig Count	Jun-12	Jul-12	Aug-12	Sep-12	Oct-12	Nov-12	Dec-12	Jan-13
Europe	115	110	118	124	124	127	136	134
ALBANIA	4	4	4	4	4	5	5	5
AUSTRIA	3	3	4	4	3	4	4	3
BULGARIA	1	1	1	1	1	1	1	1
CROATIA	1	1	1	1	1	1	1	1
CZECH REPUBLIC	0	1	1	1	2	2	2	1
DENMARK	1	1	1	1	1	1	1	0
FRANCE	1	2	2	2	1	1	1	2
GERMANY	6	5	6	11	8	6	6	8
HUNGARY	2	2	2	2	1	2	2	2
ICELAND						0	1	1
ITALY	3	4	6	6	7	6	5	3
LITHUANIA	1	1	1	1	1	1	1	1
NETHERLANDS	6	6	8	8	7	8	9	8
NORWAY	17	15	14	13	16	20	25	22
POLAND	7	6	7	5	6	7	6	5
ROMANIA	9	8	8	8	8	8	8	8
SERBIA AND MONTENEGRO	2	2	2	2	2	2	4	4
SLOVAKIA						0		
SPAIN	1		0	1	1			
TURKEY	26	27	23	25	25	26	26	30
UNITED KINGDOM				1	2	1		
UNITED KINGDOM OFFSHORE	18	15	20	19	20	18	21	22
Sakhalin	6	6	7	7	6	7	7	7
PORTUGAL				1	1	0		

Abb. 2.9: Eine Auflistung aller in Europa verfügbaren Rotary Rigs (http://investor.shareholder.com/bhi/rig_counts/rc_index.cfm?showpage=int, 22.02.2013).

Ferner ist auch die Gesetzgebung eine völlig andere. In den USA ist das Abbaurecht in den Händen der Grundbesitzer. Hingegen zählen zum Beispiel in Österreich laut Mineralrohstoffgesetz (MinroG) Kohlenwasserstoffe zu den bundeseigenen Rohstoffen und fallen somit unter die Zuständigkeit der Bundesländer ([http://wko.at/up/enet/minrog.htm#§ 1 Z 10](http://wko.at/up/enet/minrog.htm#§1Z10), 20.02.2013).

2.3. Die Schiefergaslagerstätten in Europa und weltweit

Die US Energy Information Administration (kurz EIA) veröffentlichte 2011 einen Überblick über 48 derzeit bekannte Schiefergaslagerstätten weltweit (siehe Abb. 2.10). Die weltweit technisch gewinnbaren Ressourcen belaufen sich laut EIA auf $189 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (= $6622 \times 10^{12} \text{ ft}^3$). Die Europäische Union wiederum schätzt die Ressourcen ein Jahr nach der Veröffentlichung des Berichts der EIA bereits auf $200 \times 10^{12} \text{ m}^3$. Vor allem in Europa mit vergleichsweise geringen Kohlenwasserstoff-Reserven eröffnen diese unkonventionellen Quellen zumindest neue Chancen. Der Anteil Deutschlands ist mit rund 0,12% an den weltweiten Reserven jedoch eher gering.

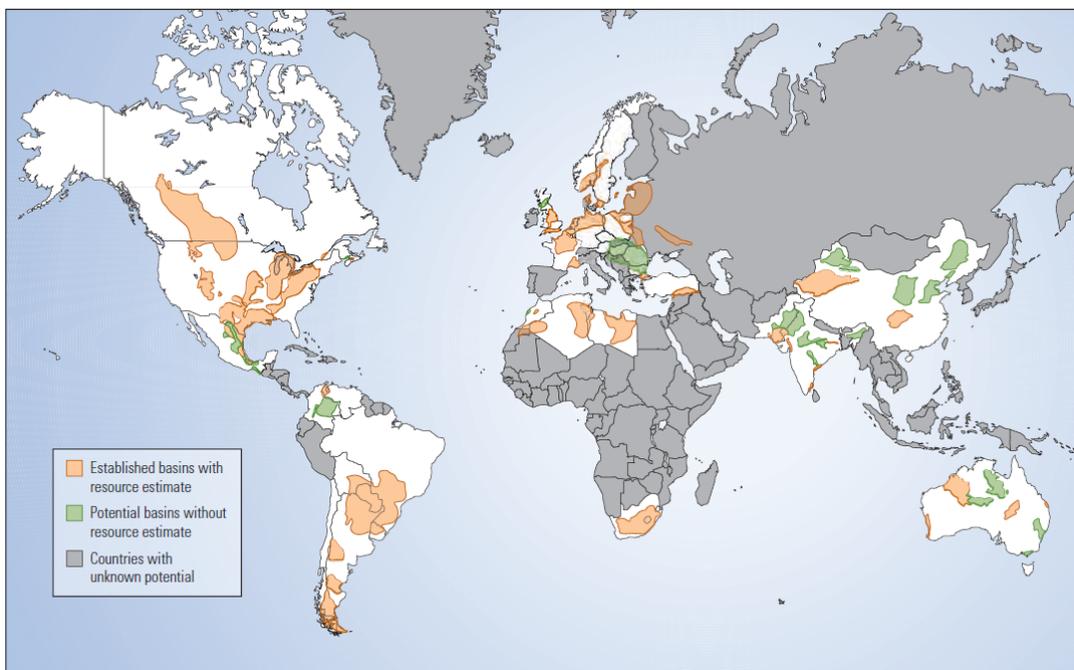


Abb. 2.10: Ein von der US Energy Information Administration (kurz EIA) 2011 veröffentlichter Bericht zeigt das weltweite Potential von Shale Gas mit $189 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (= $6622 \times 10^{12} \text{ ft}^3$) an technisch gewinnbaren Ressourcen (U.S. Department of Energy, 2011).

In Europa (siehe Abb. 2.11) sind vor allem die Becken in Polen zu nennen. Sie verfügen über ein geschätztes Gas-In-Place von $22,4 \times 10^{12} \text{ m}^3$. Die Explorationstätigkeiten konzentrieren sich auf das baltische, das podlachische und das lublinsche Becken. Außerdem sind auch in Frankreich einige potentielle unkonventionelle Erdöl und Erdgas Felder zu finden. Doch durch eine neue Gesetzgebung im Jahre 2011, die hydraulic fracturing in Frankreich verbietet, ist die weitere Entwicklung unklar (<http://www.unkonventionelle-gasfoerderung.de/2011/06/10/frankreich-verbot-von-hydraulic-fracturing-zur-unkonventionellen-gasfoerderung-passiert-senat/>, 25.02.2013). Das Norddeutsche Becken erstreckt sich von Polen über Teile der Nordsee bis nach Großbritannien und bietet eine Vielzahl an potentiellen Schiefergas Formationen. Daneben sind der Alum Shale in Norwegen, Schweden sowie Dänemark und das pannonische Becken in Ungarn, Rumänien wie auch der Slowakei von großer Bedeutung. In Großbritannien und Irland ist seit der Aufhebung der Shale Gas Restriktionen die Explorationstätigkeit in den beiden potentiellen Becken im Norden und Süden des Landes stark angestiegen (<http://www.independent.co.uk/news/uk/home-news/the-great-rush-government-to-give-green-light-to-mass-exploration-for-shale-gas-8372543.html>, 25.02.2013).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

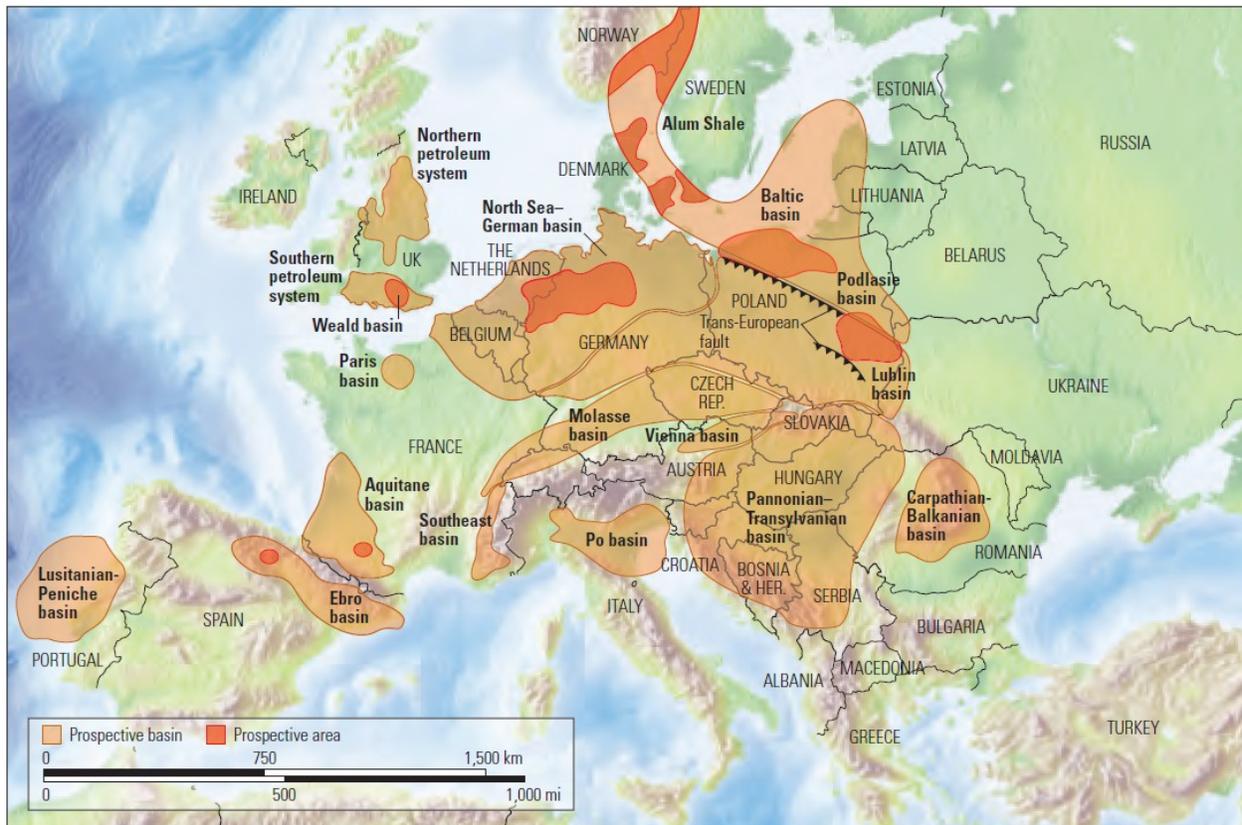


Abb. 2.11: Potentielle Schiefergas Felder in Europa (U.S. Department of Energy, 2011).

Im Gegensatz zu anderen Becken in Europa ist die Mächtigkeit und/oder die räumliche Ausdehnung der Schiefergas Formationen in Deutschland eher begrenzt und damit ihr Potential gering. Obwohl die wirtschaftliche Nutzung von Erdgas aus den deutschen Schiefergas Formationen Ebro aufgrund der unzureichenden Daten noch nicht eindeutig sichergestellt ist, können vier Einheiten mit hohem Potential ausgewiesen werden. Besonders das Potential der lakustrinen, tonigen Gesteine im Perm als Gegenstand dieser Masterarbeit ist noch unklar (U.S. Department of Energy, 2011; Andruseit et al., 2012). Zu den vier Schiefergas Formationen zählen (siehe Abb. 2.12 & Abb. 2.13):

1. Der Posidonienschiefer des Unterjura (Untertoarcium)
2. Die Tongesteine des Wealden der Unterkreide (Berriasium)
3. Die Tonsteine des Unterkarbon (Tournaisium bis Serpukhovium)
4. Die Blättertone der Unterkreide (Ober-Hauterive bis Unter-Aptium)

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Basic Data	Basin/Gross Area	North Sea-German Basin (78,126 mi ²)			
	Shale Formation	Posidonia Shale	Namurian Shale	Wealden Shale	
	Geologic Age	Jurassic	Carboniferous	Cretaceous	
Physical Extent	Prospective Area (mi ²)	2,650	3,969	1,810	
	Thickness (ft)	Interval	25 - 350	249 - 6,937	25 - 325
		Organically Rich	148	407	112
		Net	100	122	75
	Depth (ft)	Interval	3,280 - 16,400	8,200 - 16,400	3,280 - 9,840
Average		9,840	12,300	6,560	
Reservoir Properties	Reservoir Pressure	Normal	Overpressured	Normal	
	Average TOC (wt. %)	5.7%	3.5%	4.5%	
	Thermal Maturity (%Ro)	1.50%	2.50%	1.25%	
	Clay Content	Low/Medium	Medium	Medium	
Resource	GIP Concentration (Bcf/mi ²)	33	54	26	
	Risked GIP (Tcf)	26	64	9	
	Risked Recoverable (Tcf)	7	16	2	

Abb. 2.12: Einige wichtige Parameter von drei der wichtigsten Schiefergas Formationen im Norddeutschen Becken (U.S. Department of Energy, 2011).

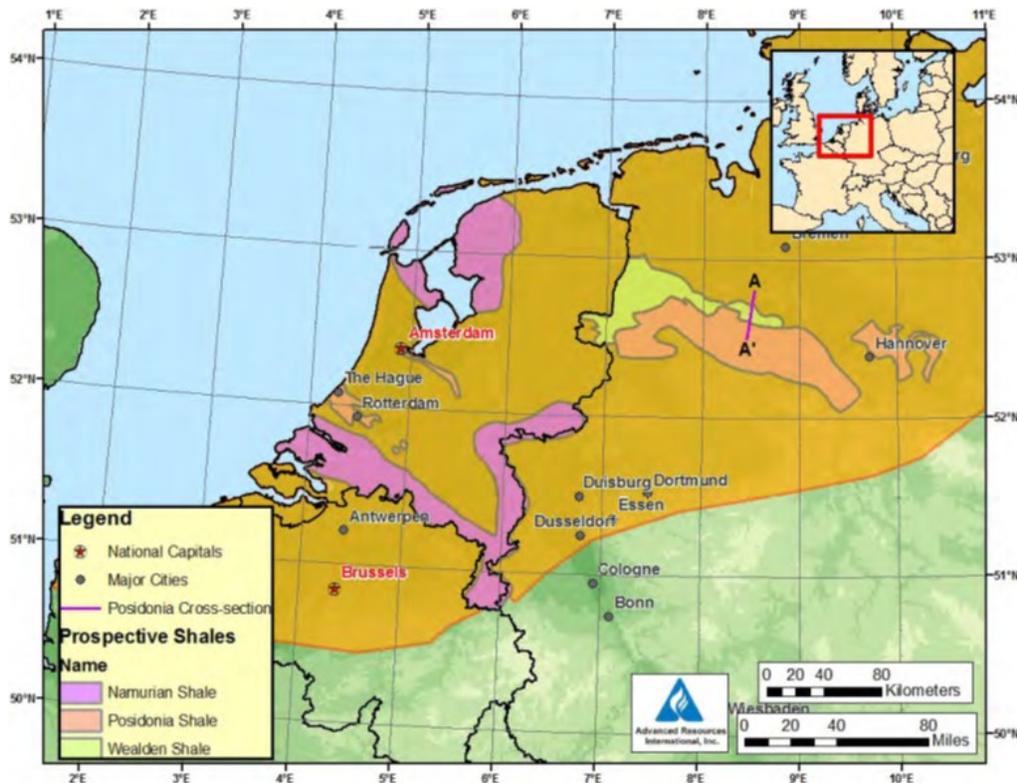


Abb. 2.13: Die Verbreitung von drei der bedeutendsten Shale Formationen in Deutschland, den Niederlanden und Belgien (U.S. Department of Energy, 2011).

ExxonMobil erwarb in den letzten Jahren einige Konzessionen für Schiefergas und Coal-Bed Methan in Deutschland und führt bereits umfangreiche Well Tests durch. Auch BNK Petroleum, 3Legs Resources, Gaz de France und Realm Energy sicherten sich Konzessionen für unkonventionelle Lagerstätten in Deutschland (Sheehan, 2011; Andrleit et al., 2012) (siehe Abb. 2.14).



Abb. 2.14: Die gelb schraffierten Flächen stellen die Bergbau-Berechtigungen für unkonventionelle Lagerstätten in Deutschland (Stand: 31.12.2011) dar (Andrleit et al., 2012).

2.4. Die geologischen Parameter von Schiefergaslagerstätten

Es gibt keine zwei Schiefergaslagerstätten, die vom geologischen und technischen Standpunkt her gleich wären. Deshalb ist es wichtig die kritischen Parameter für eine erfolgreiche Förderung schnellstmöglich zu eruieren und die Komplettierung dahingehend ständig zu optimieren. Ein umfangreiches Verständnis der geologischen Prozesse kann die Vorhersage entscheidend verbessern und reduziert damit das hohe wirtschaftliche Risiko, das kennzeichnend für unkonventionelle Lagerstätten ist. Einige der wichtigsten Punkte zur Evaluierung von Schiefergaslagerstätten sind demnach (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010; King, 2010; U.S. Department of Energy, 2011):

- der Ablagerungsraum, vor allem die Unterscheidung zwischen marinem und nicht-marinem (lakustrin, fluviatil) Environment. Durch den im Allgemeinen höheren Tonmineralgehalt im nicht-marinen Milieu verhält sich das Gestein duktiler und das hydraulische „Aufbrechen“ der Gesteine ist weniger effizient.
- das Gas-In-Place als Summe des freien, adsorbierten und absorbierten (= gelösten) Gases. Das adsorbierte Gas ist vorwiegend an die organischen Bestandteile und die Tonminerale gebunden. Der Gehalt an adsorbiertem Gas steigt folglich entscheidend mit dem Total Organic Content (= TOC). Berechnet wird der Anteil an adsorbiertem Gas über das Langmuir Volumen (= Volumen an adsorbiertem Gas bei unendlichem Druck) und den Langmuir Druck (= der Druck bei dem die Hälfte des Gases desorbiert wird) mit Hilfe der im Labor gemessenen Langmuir Isotherme. Zu beachten ist das der adsorbierte Anteil an Gas mit dem Lagerstätten Druck steigt. D.h. bei Produktion von Gas und/oder Wasser aus der Lagerstätte fällt der Druck und adsorbiertes Gas löst sich von den Oberflächen und kann gefördert werden. Der Gehalt an freiem Gas nimmt mit dem klastischen Anteil der Formation zu. Grundsätzlich schwankt das freie GIP mit dem Druck, der Temperatur, der Mächtigkeit und der Porosität der Formation (siehe Gleichung (1). Abb. 2.15 zeigt die Anteile an freiem und adsorbiertem Gas als Funktion des Druckes in der Lagerstätte.

$$GIP = \frac{A * h * \Phi * (1 - S_w)}{B_g} \quad (1)$$

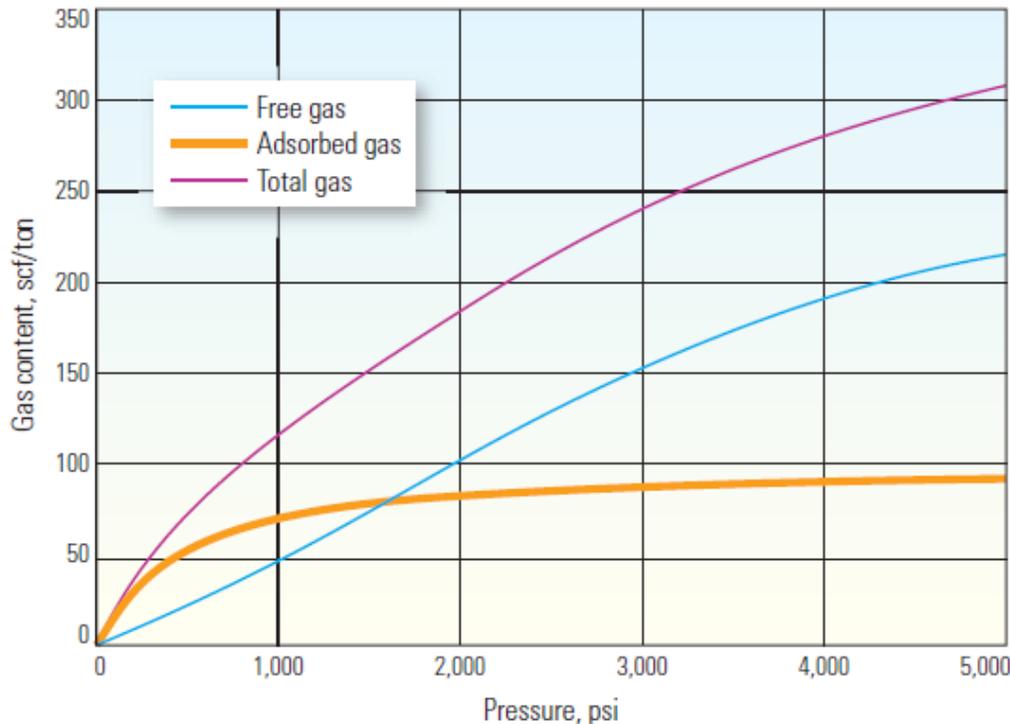


Abb. 2.15: Der Anteil an freiem und adsorbiertem Gas als Funktion des Druckes in der Lagerstätte (Alexander et al., 2011). Die violette Linie zeigt die Langmuir Isotherme mit Hilfe jener der Anteil des adsorbierten Gases (gelbe Linie) berechnet werden kann.

- die natürlichen Risse und Klüfte im Gestein und das damit im Zusammenhang stehende tektonische Regime.
- die Tiefe und der vorherrschende Druck hat Auswirkung auf die Menge an Gas und Wasser in der Formation. Eine Tiefe zwischen 1000 und 5000 m wird als ideal erachtet.
- die Mächtigkeit und die räumliche Ausdehnung der Formation.
- die thermische Reife der organischen Bestandteile. Der TOC der Formation muss mindestens 2% betragen. Die thermische Reife sollte eine Vitrinitreflexion von 1,0% nicht unterschreiten (siehe Abb. 2.16). Hohe Reife erzeugt außerdem im organischen Material Poren im Nanometer-Bereich und trägt somit maßgeblich zur Porosität bei (Loucks R. G., Reed, Ruppel, & Jarvie, 2009) (siehe Abb. 2.17).

Thermal maturation	Ro
Inmature	<0.6%
Oil window	0.6-1.1%
Wet gas window	1.1-1.4%
Dry gas window	1.4-~3.2%
Gas destruction	>~3.2%

Abb. 2.16: Die thermische Reife und die dazugehörigen Vitrinitreflexion (Glorioso & Rattia, 2012).

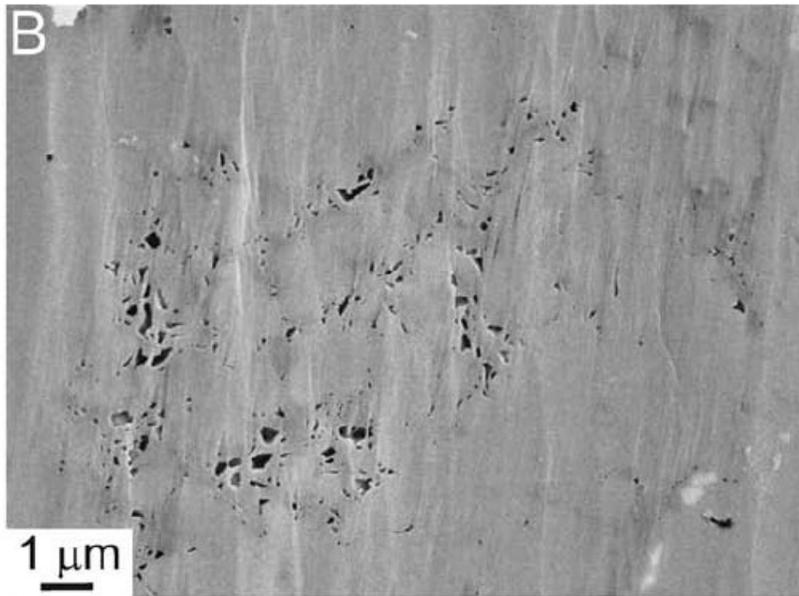


Abb. 2.17: Poren im Micro- und Nanometer-Bereich im organischen Material des Barnett Shales unter dem Rasterelektronenmikroskop (Loucks R. G., Reed, Ruppel, & Jarvie, 2009).

- die Prozesse der Diagenese wie z.B. sekundäre Porosität durch chemische Lösung.
- die Mineralogie, wobei hohe Tonmineralgehalte die Wirtschaftlichkeit der Lagerstätte stark negativ beeinflussen.
- die Brüchigkeit der Gesteine. Von besonderem Interesse ist hier ein hoher E-Modul und eine niedrige Poissonzahl.
- die Matrixpermeabilität als entscheidender Wert für das Gesamtpotential (= estimated ultimate recovery, kurz EUR) der Lagerstätte und die Permeabilität der Risse und Klüfte.

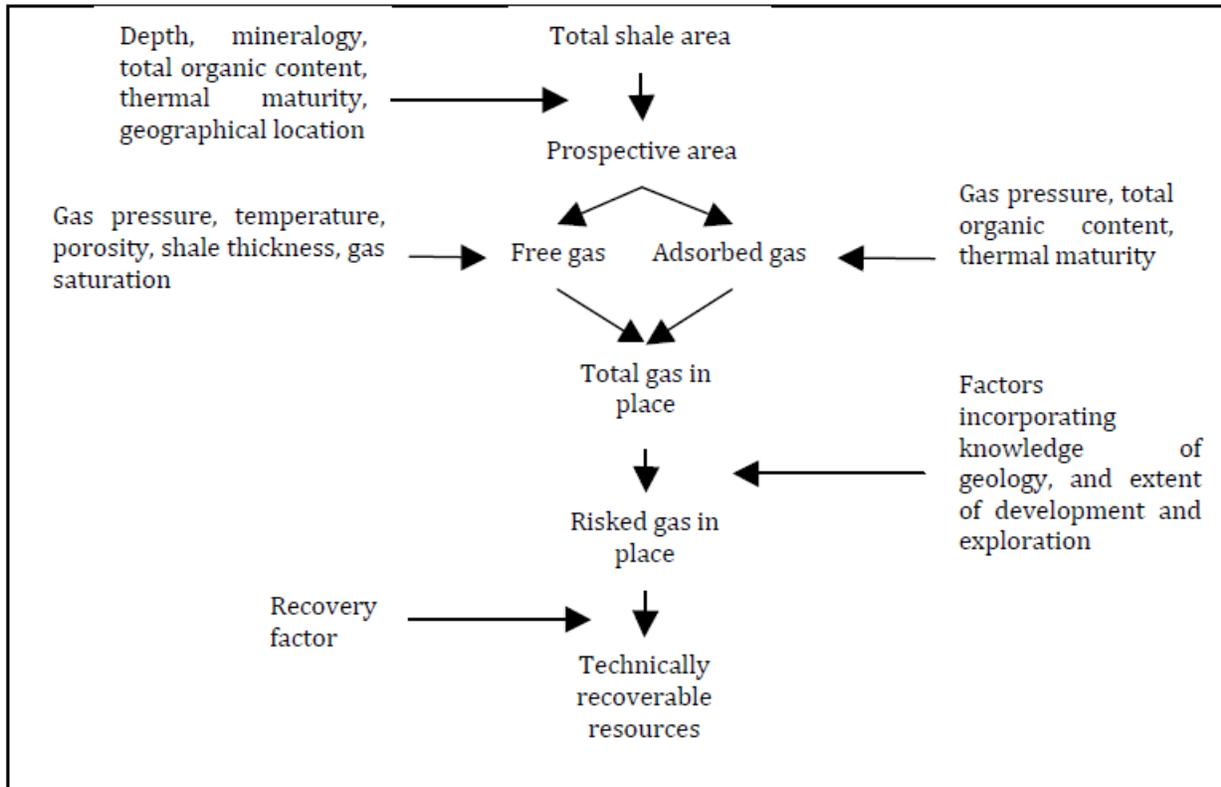


Abb. 2.18: Geologische Parameter und ihre Bedeutung zur Berechnung der technisch gewinnbaren Ressourcen in unkonventionellen Lagerstätten (European Commission, 2012).

2.5. Die Petrophysik von Schiefergaslagerstätten

Die meisten Schiefergas Formationen aus denen heute Kohlenwasserstoffe produziert werden, sind sogenannte überreife oil-prone Muttergesteine des Kerogen Typs I oder II, abgelagert in marinen und lakustrinen Environments sowie in Sümpfen. Das Erdölfenster für oil-prone Muttergesteine reicht von einer thermischen Reife, gemessen als Vitrinitreflexion, von ca. 0,5% über einen Maximalwert bei 0,8% bis 1,1%. Über 1,1% entsteht aus dem Kerogen nur noch Gas. Gefördert wird vorwiegend thermisch und selten biogen gebildetes Trockengas bei weniger als 5% Ethan. Obwohl die laterale Ausdehnung unkonventioneller Lagerstätten vergleichsweise groß ist, ist die vertikale Variabilität, dominiert von stratigraphischen Faktoren, im cm bis mm-Bereich. Die vertikale Heterogenität scheint höher zu sein als in typisch konventionellen klastischen Sandstein Reservoirs. Die Grundeinheit kann als Parasequenz identifiziert werden. Parasequenzen sind Schichten oder Schichtpakete gleicher Genese, die durch marine Überflutungsflächen begrenzt werden (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010).

Typische Untersuchungen an Schiefergasproben umfassen:

- Bestimmung des TOC
- die Röntgendiffraktometrie (= XRD)
- Bestimmung des Gehaltes an freiem und adsorbiertem Gas
- die Vitrinitreflexion R_o
- Bestimmung der Porosität
- Bestimmung der Permeabilität
- Bestimmung der Fluidsättigungen
- Rasterelektronenmikroskopie
- Dünnschliffe
- geomechanische Untersuchungen

Die Natur der Schiefergas Reservoirs stellen neue Herausforderungen an die Petrophysik. Vor allem da es noch keine technischen Normen oder Standards gibt. Schon die Beprobung der Bohrkerne sollte möglichst unter den sonst üblichen 30 cm Abständen liegen, da eine große Heterogenität zu erwarten ist. Der TOC stellt einen der Schlüsselparameter dar. Er ist nicht nur die Voraussetzung zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, sondern auch ein beträchtlicher Anteil des Gases ist im organischen Material gespeichert. Der Kerogentyp und die thermische Reife sind entscheidende Faktoren für die Geometrie und die Verteilung des „intrakerogenen“ Porenraums. Kleine Poren sind beinahe vollständig von adsorbiertem Gas eingenommen. Größere Poren hingegen weisen einen höheren Anteil an freiem Gas auf. Bei einer Reife von über 1,4% Ro bildete sich im Barnett Shale laut Jarvie, Hill, Ruble, & Pollastro (2007) durch Degradation des organischen Materials bei ca. 5% TOC mindestens 4,3% Porosität. Neben der beschriebenen „intrakerogenen“ Porosität sind die intergranulare sowie die Porosität, geschaffen durch die natürliche Klüftung von Bedeutung. Bust, Majid, Oletu, & Worthington (2011) schlagen deshalb zur Berechnung der Porosität ein System bestehend aus den einzelnen gewichteten Porositäten von Matrix und Kerogen vor. Der Zusammenhang zwischen thermischer Reife, der Produktion an Gas und die Effizienz der Stimulation der Lagerstätte ist in Abb. 2.19 dargestellt.

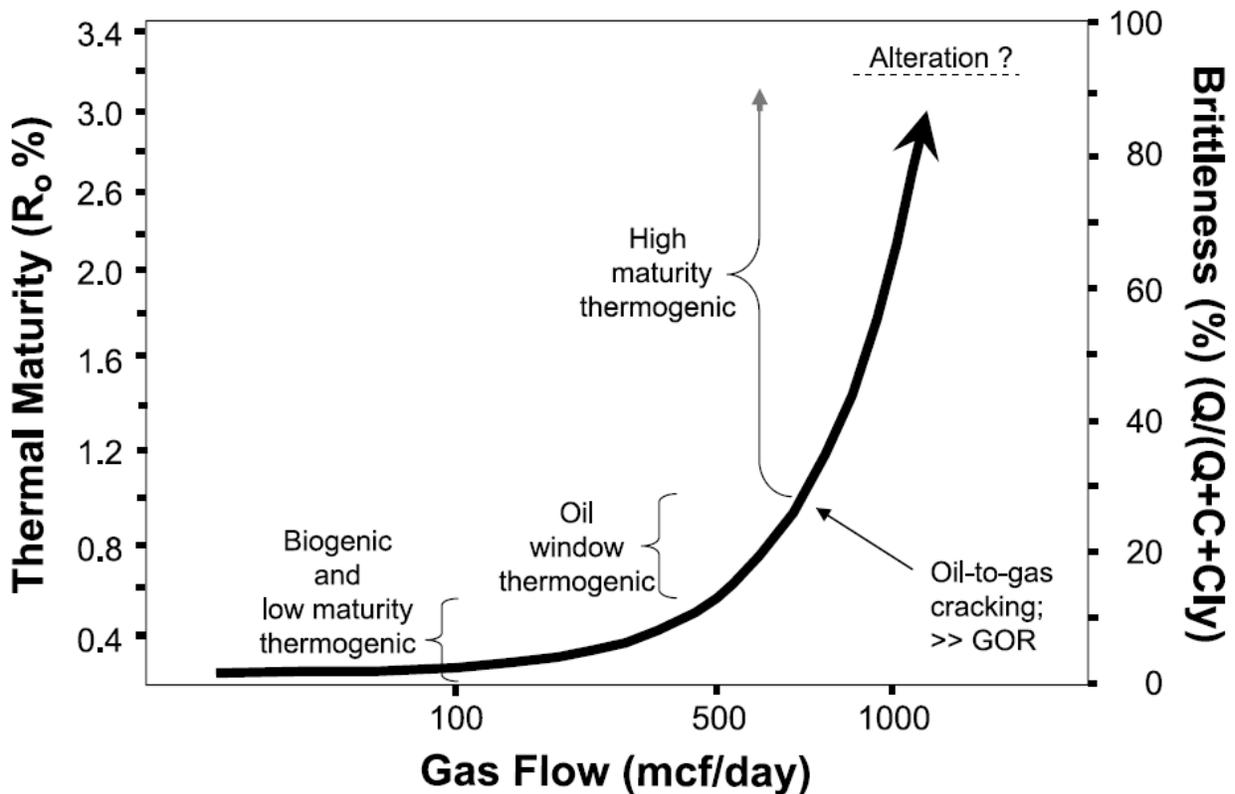


Abb. 2.19: Die Produktionsrate an Gas und der Zusammenhang mit der thermischen Reife und der Sprödigkeit der Formation (Jarvie, Hill, Ruble, & Pollastro, 2007).

Der Anteil des adsorbierten am gesamten Gasvolumen liegt zwischen 20 und 85%. Zu beachten ist, dass das adsorbierte Gas in den Kohlenwasserstoff benetzten Poren im organischen Material und das elektrochemisch gebundene Wasser an den Mineralen, den für die Strömung zur Verfügung stehenden effektiven Porenraum maßgeblich verkleinern. Daher sollte hier eine möglichst detaillierte Untersuchung mit z.B. einem Rasterelektronenmikroskop erfolgen. Erst bei erheblichem Druckverlust in der Lagerstätte durch z.B. die Produktion an Wasser und/oder Gas kommt es zur Desorption und Verringerung des Anteils an adsorbiertem Gas (Glorioso & Rattia, 2012).

Das zugrunde liegende petrophysikalische Modell wird grundsätzlich in zwei Komponenten unterteilt (siehe Abb. 2.20). Zum einen sind das die organischen Bestandteile mit den Porenräumen im vorwiegend Nanometer-Bereich, die durch Mikrokluft miteinander verbunden sein dürften und abhängig von der Größe freies oder

Messung der Dichte wäre von besonderer Bedeutung für die Berechnung und Interpretation der Porosität aus den Bohrlochlogs, jedoch gerade hier stellt sich die Frage, wie man zu exakten Dichtewerten der organischen Bestandteile gelangt. Die häufig zur Bestimmung der Minerale der Matrix verwendete Röntgendiffraktometrie erlaubt hier zumindest eine grobe Abschätzung der Korndichte (Glorioso & Rattia, 2012).

Doch selbst bei der Definition der effektiven und der totalen Porosität herrscht in der Literatur zum Teil Uneinigkeit. In der vorliegenden Arbeit wurde die Definition nach Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha (2010) verwendet. Damit ist die totale Porosität wie in Abb. 2.20 dargestellt der gesamte für Fluide zur Verfügung stehende Porenraum inklusive dem kapillar und an Tonminerale gebundene Wasser. Die totale Porosität verringert um das an die Tonminerale gebundene Wasser ergibt die effektive Porosität.

Die zurzeit üblichen Labormethoden für die Untersuchung von Schiefergas sind jene vom Gas Research Institute (GRI) durch Veröffentlichungen von Luffel, Guidry, & Curtis (1992 & 1995). Dabei werden konventionelle Analysen zur Bestimmung der Porosität, der Korndichte und der Wassersättigung an gemahlenden Proben durchgeführt. Die Messung der Permeabilität ist als neu entwickelte „pressure pulse method“ in die Literatur eingegangen. Hierbei wird die Expansion des Heliums für die Interpretation der zeitlichen Änderung des Druckes genutzt. Daneben sind jedoch auch Methoden wie die Quecksilber Injektion oder die Nuklear Magnetik Resonanz (= NMR) zur Charakterisierung des Porenraums in Verwendung (Olson & Grigg, 2008). Entscheidend bei sämtlichen Methoden ist die Vorbereitung der Proben inklusive der Trocknung, Zerkleinerung und Beseitigung jeglicher Kohlenwasserstoffe oder sonstiger Verunreinigungen (Glorioso & Rattia, 2012).

Die üblichen zur Bestimmung der Brüchigkeit (= brittleness) der Gesteine verwendeten elastischen Parameter sind der E- Modul und die Poissonzahl. Das Verhältnis beider (= brittleness index) ergibt eine Abschätzung der Effizienz der hydraulischen Stimulation

der Lagerstätte. Im Gegensatz zu den Bohrlochmessungen und der Ultraschallmessung sind die elastischen Parameter beim einaxialen Druckversuch im Labor statischer Natur. Ein entscheidender Faktor der die Brüchigkeit der Gesteine maßgeblich beeinflusst, ist die mineralogische Zusammensetzung. Bei einem Gehalt von mindestens 50 Gewichtsprozent Quarz oder Karbonat verhalten sich die Gesteine vergleichsweise spröde (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010).

Cut-off Werte zur Bestimmung der Netto-Mächtigkeit der Lagerstätte sind in Abb. 2.21 zusammengefasst. Falls eine signifikante Ölsättigung zu beobachten ist, ist die Mobilität von Gas stark eingeschränkt. In dieser Situation würde man von einer Shale Oil Lagerstätte sprechen (Glorioso & Rattia, 2012).

Parameter	Minimum value
TOC	>2%
Ro	>1%
Porosity	>4%
Water saturation	<45%
Oil saturation	<5%
Permeability	>100ndarcies

Abb. 2.21: Entscheide Faktoren für eine wirtschaftliche Produktion aus Schiefergas Formationen (Glorioso & Rattia, 2012).

Zu beachten ist, dass die Heterogenität in den meisten Shale Gas Formationen so groß ist, dass ein einzelner Kern nicht die Komplexität des gesamten Systems erfassen kann. Daher ergeben die an den Kernen oder an der gemahlene Probe gemessenen Parameter erst zusammen mit der Bohrlochgeophysik ein besseres Gesamtbild der Lagerstätte.

In Abb. 2.22 sind nochmals einige wichtige kritische Parameter von Schiefergas-Lagerstätten zusammengefasst. Abb. 2.23 zeigt wiederum übliche petrophysikalische Werte einiger bekannter US Shale Gas Plays.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Für weitere Details möchte ich auf das Kapitel „der petrophysikalischen Methoden“ mit den entsprechenden Unterkapiteln verweisen.

Parameter	Desired Result
Dehydration Effects (Sw)	< 40% Sw
Depth	Shallowest Depth in Dry gas Window
Fracture Fabric and Type	Vertical vs. horizontal orientation Open vs. Filled with silica or calcite
Gas Composition	low CO ₂ , N, and H ₂ S
Gas-Filled Porosity (Bulk volume gas)	> 2% Gas Filled Porosity
Gas type (biogenic, thermogenic, or mixed)	Thermogenic
Internal Vertical Heterogeneity	Less is better
Mineralogy	> 40% Quartz or Carbonates < 30% Clays Low expandability Biogenic vs. detrital silica
OGIP (free and sorbed)	> 100 BCF/section
Permeability	> 100 nanoDarcy
Poisson's Ratio (static)	< 0.25
Pressure	> 0.5 psi /ft
Reservoir Temperature	> 230 F
Seals	Fracture Barriers Present Top and Base
Shows	High gas Readings-Production
Stress	< 2000 psia Net Lateral Stress
Thermal Maturity	Dry gas window > 1.4 Ro
Thickness	> 30 m
Total Organic Content (and Type)	> 2%
Wettability	Oil prone wetting of kerogen
Young's Modulus	> 3.0 MMPSIA

Abb. 2.22: Kritische Parameter unkonventioneller Lagerstätten (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Property	Barnett	Ohio	Antrim	New Albany	Lewis
Depth, ft	6,500-8,500	2,000-5,000	600-2,200	500-2,000	3,000-6,000
Gross Thickness, ft	200-300	300-1,000	160	180	500-1,900
Net Thickness, ft	50-100	30-100	70-120	50-100	200-300
Bottomhole Temp °F	200	100	75	80-105	130-170
TOC, %	4.5	0.0-4.7	1-20	1-25	0.45-2.5
%R _o	1.0-1.3	0.4-1.3	0.4-0.6	0.4-1.0	1.60-1.88
Total Porosity, %	4-5	4.7	9	10-14	3.0-5.5
Gas Filled Porosity, %	2.5	2.0	4	5	1-3.5
Water Filled Porosity %	1.9	2.5-3.0	4	4-8	1-2
K _h md-ft	0.01-2	0.15-50	1-5,000	NA	6-400
Gas Content, scf/ton	300-350	60-100	40-100	40-80	15-45
Adsorbed Gas, %	20	50	70	40-60	60-85
Reservoir Pressure, psi	3,000-4,000	500-2,000	400	300-600	1,000-1,500
Pressure Gradient, psi/ft	0.43-0.44	0.15-0.40	0.35	0.43	0.20-0.25
Well Costs, \$1,000	450-600	200-300	180-250	125-150	250-300
Completion Costs, \$1,000	100-150	25-50	25-50	25	100-300
Water Production, Bwpd	0	0	5-500	5-500	0
Gas Production, Mcf/ton	100-1,000	30-500	40-500	10-50	100-200
Well Spacing, Acres	80-160	40-160	40-160	80	80-320
Recovery Factors, %	8-15	10-20	20-60	10-20	5-15
Gas-In-Place, Bcf/Section	30-40	5-10	6-15	7-10	8-50
Reserves, MMcf	500-1,500	150-600	200-1,200	150-600	600-2,000
Historic Production Area Basis for Data	Wise Co., Texas	Pike Co., Kentucky	Otsego Co., Missouri	Harrison Co., Indiana	San Juan & Rio Arriba Co., New Mexico

Abb. 2.23: Überblick über wichtige petrophysikalische Parameter einiger US Shale Gas Plays (<http://spec2000.net/17-specshgas.htm>, 10.12.2012).

2.6. Die Mineralogie von Schiefergaslagerstätten

Die Mineralogie, vor allem der Quarz-, Karbonat- und Tonmineral-Anteil ist entscheidend für die Effizienz des hydraulic fracturing. Dabei verhalten sich die organisch-reichen Schiefer mit hohen Gehalten an Quarz und Karbonat spröder als jene mit hohen Tonmineralgehalten. In einer spröden Formation kann durch eine Stimulation der Lagerstätte ein komplexes Netzwerk an Rissen erzeugt werden, die gemeinsam mit den natürlichen Rissen in den Gesteinen die Menge an förderbarem Gas entscheidend beeinflussen. Gesteine mit hohen Tonmineralgehalten wiederum verformen sich unter Belastung duktil und es bilden sich nur wenige Risse aus. Die Ausbeute (= recovery factor) ist damit vergleichsweise gering (U.S. Department of Energy, 2011).

Aufgrund der Bedeutung der Mineralogie für das hydraulische „Aufbrechen“ der Gesteine wird eine Einteilung in ein Dreistoffdiagramm verwendet. Dieses Dreistoffdiagramm soll jedoch nicht nur zum Verständnis der Geologie und Mineralogie beitragen, sondern soll auch jene Zonen mit vermutlich erhöhter Gas Produktion (= „sweet spots“) aufzeigen (Gamero-Diaz, Miller, & Lewis, 2012). Die drei Seiten des Dreiecks im Diagramm repräsentieren dabei den Gewichtsanteil an folgenden Komponenten:

- Karbonate
- Tonminerale
- die Summe aus Quarz, Feldspat und Glimmer (= QFM)

Als Weiterentwicklung des in Abb. 2.24 und Abb. 2.25 gezeigten Dreistoffdiagramms nach Dunn et al. (2012) und Passey et al. (2010) gilt das Dreistoffdiagramm nach Gamero-Diaz, Miller, & Lewis (2012). Hier lässt sich anhand der Gewichtsprozent der einzelnen Komponenten die Schiefergas Formation eindeutig einer der 16 Lithofaziestypen zuordnen (siehe Abb. 2.26). Durch Erfahrungswerte der bekannten Schiefergaslagerstätten aus den USA kann für jeden Lithofaziestyp ein Reservoir- und ein Completion Quality Indikator bestimmt werden, der eine Abschätzung der Produktivität zulässt (siehe Abb. 2.27).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

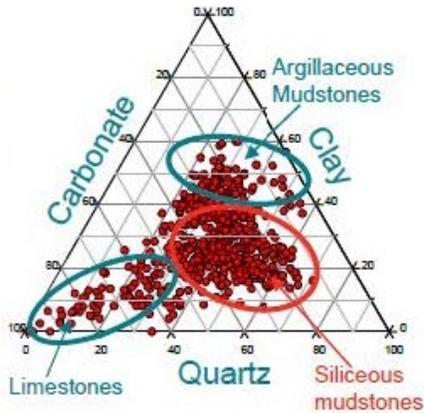


Abb. 2.24: Ergebnisse der XRD Auswertung der Duvernay Formation in Kanada dargestellt im Dreistoffsystem Quarz, Karbonat und Tonminerale (Dunn et al., 2012).

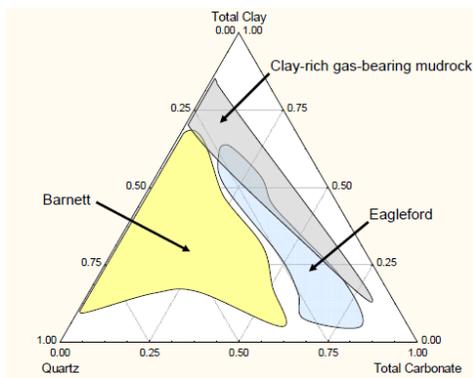


Abb. 2.25: Die Mineralogie einiger Schiefergaslagerstätten in den USA (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010).

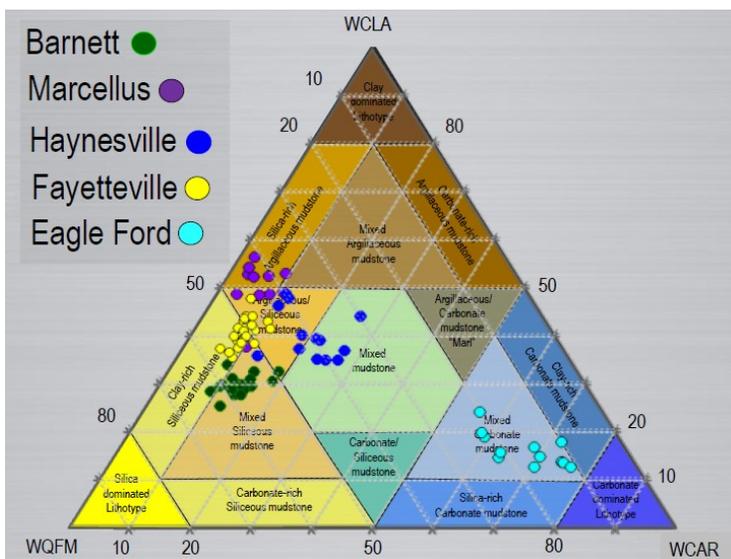


Abb. 2.26: Die Mineralogie bekannter Schiefergaslagerstätten in den USA, dargestellt im Dreistoffdiagramm nach Gamero-Diaz, Miller, & Lewis (2012).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

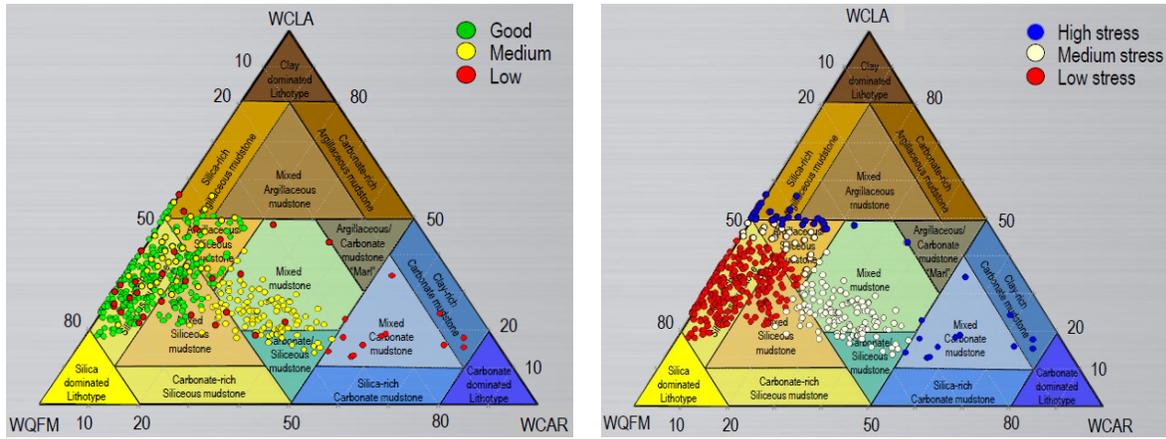


Abb. 2.27: Zur Abschätzung der Gasproduktion in unkonventionellen Schiefergaslagerstätten dient der Reservoir Quality Indikator (linkes Bild) und der Completion Quality Indikator (rechtes Bild) (Gamero-Diaz, Miller, & Lewis, 2012).

3. Geologischer Überblick

Schiefergas ist ein in tonig ($< 0,002$ mm), schluffiges (0,002 bis 0,06 mm) Gestein eingeschlossenes Erdgas. Nur bei Sedimentation in ruhigen Gewässern und geringen Strömungsgeschwindigkeiten kommt es zur Ablagerung dieser feinkörnigen Gesteine. Das Hjulström-Diagramm beschreibt den Zusammenhang zwischen Sedimentation, Transport und Erosion (siehe Abb. 3.1). Das empirisch gewonnene Diagramm mit der mittleren Korngröße auf der Abszisse und der mittleren Fließgeschwindigkeit auf der Ordinate zeigt für die Ablagerung der relevanten tonig, schluffigen Partikel eindeutig Fließgeschwindigkeiten von weniger als 1 cm/s (Andruleit et al., 2012).

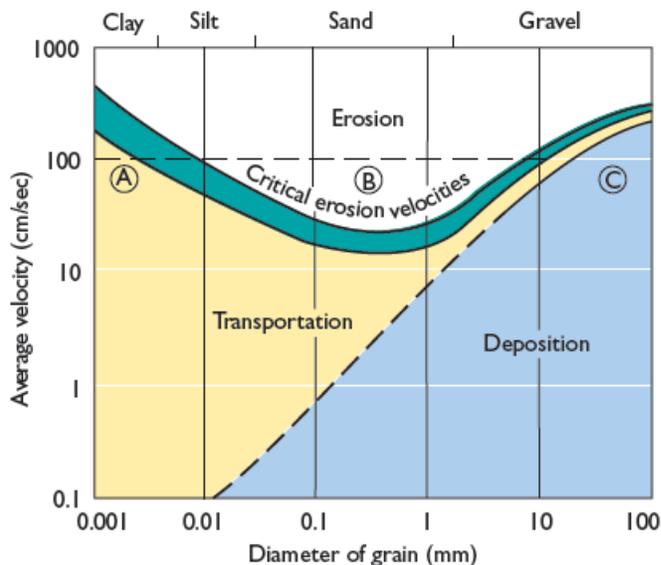


Abb. 3.1: Das Hjulström-Diagramm (http://www.jblearning.com/samples/0763759937/59933_CH04_092_133.pdf, 27.02.2013).

Durch den Einschluss von organischem Material, eine ausreichenden Versenkung und einem geothermischen Gradienten kommt es durch die Temperaturzunahme zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, die nun bei unkonventionellen Lagerstätten in der tonigen Formation in der sie gebildet wurden verbleiben. Diese organisch-reichen, feinkörnigen Formationen werden als sogenannte Muttergesteine für Öl und Gas bezeichnet. Erdgas kann sich dabei biogen ($< 0,6$ % R_o) bei niedrigen Temperaturen oder thermisch ($> 1,2$ R_o) bei entsprechend hohen Temperaturen bilden (siehe Abb.

3.2). Unkonventionelle Lagerstätten sind nicht auf einen Bildungstyp von Erdgas beschränkt (Andruleit et al., 2012).

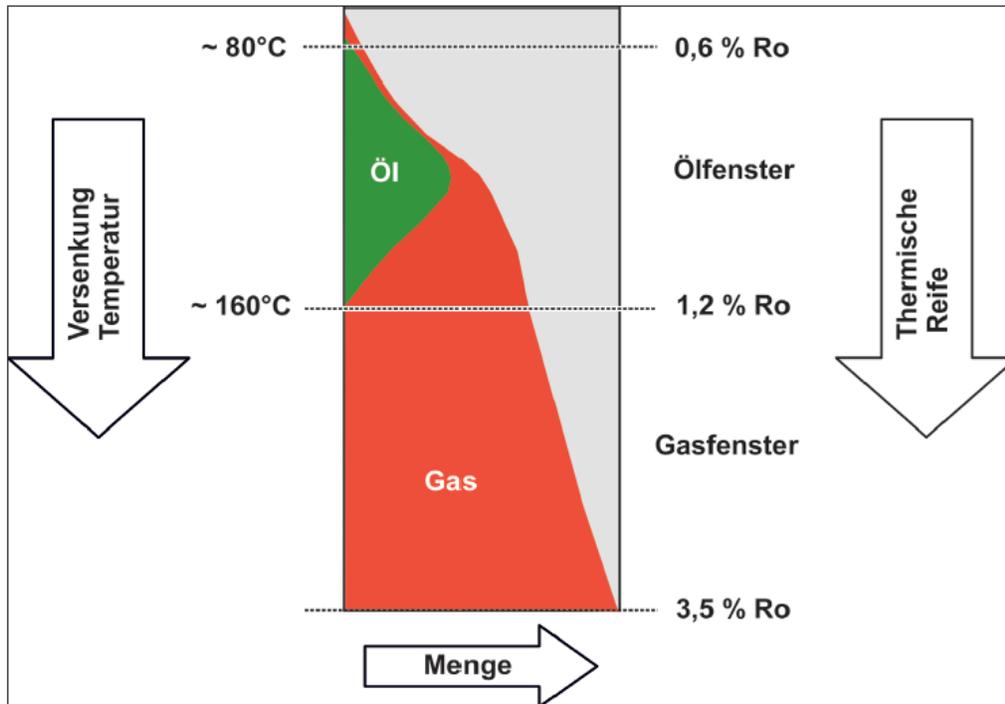


Abb. 3.2: Die Reifung des organischen Materials in Sedimenten (Andruleit et al., 2012).

Eine umfangreiche abschließende Bewertung der unkonventionellen Schiefergaslagerstätten in Deutschland ist aufgrund der unzureichenden Untersuchungen noch nicht möglich. Jedoch können vier überregional zusammenhängende Formationen mit vielversprechendem Potential besonders im Norddeutschen Becken ausgewiesen werden (siehe Abb. 3.3 & Abb. 3.4).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

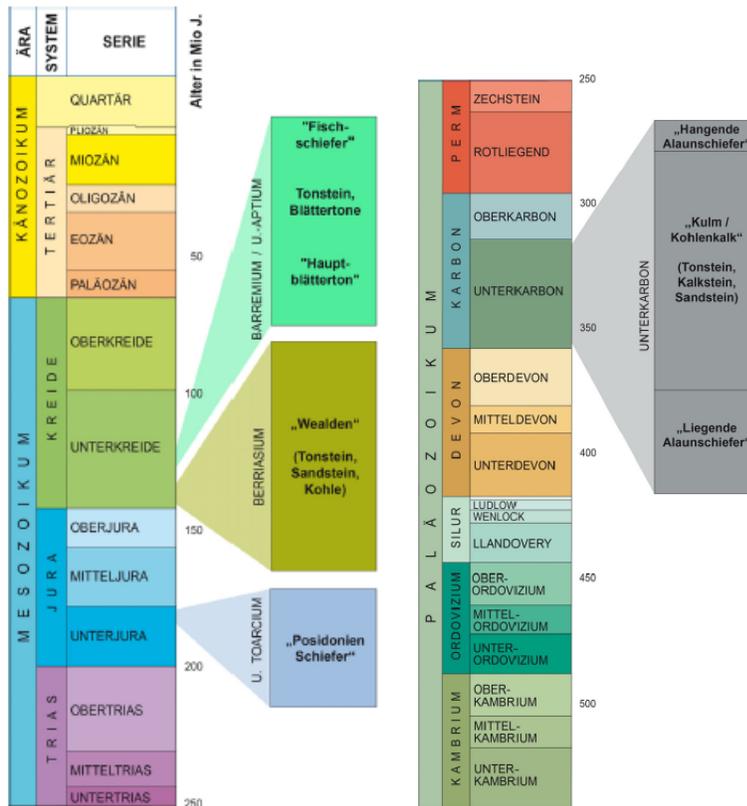


Abb. 3.3: Stratigraphische Übersicht der potentiellen Schiefergas Formationen in Deutschland (Andruleit et al., 2012).

Das Norddeutsche Becken ist ein Teil des Zentral Europäischen Beckens und erstreckt sich von Polen über Deutschland, Dänemark, den Niederlanden, der südlichen Nordsee bis nach Großbritannien. Den Untergrund bilden Kristallingesteine der Kaledoniden und Varisziden. Darauf lagern bis zu 12 km mächtige paläozoische, mesozoische und känozoische Sedimente.

Die Sedimentation im Becken setzt nach der variszischen Orogenese im Karbon mit marinen karbonatischen Gesteinen ein. Darüber folgen turbiditische, organische-reiche Sedimente und Kohlen. Im Perm ändert sich das Klima und es lagern sich kontinentale siliziklastische Gesteine (= Rotliegend) und verursacht durch eine Transgression mächtige Karbonate, Sulfate und Salze (= Zechstein) im oberen Perm ab. Das Mesozoikum wie auch Teile des Känozoikums sind gekennzeichnet durch generelle Subsidenz, aber auch lokale Hebung überwiegend im Jura und an der Grenze Kreide – Paläogen (Lüders et al., 2010). In der Trias lagern sich neben rotgefärbten Sandsteinen

und Feinkonglomeraten auch fossilreiche Kalke und Tonsteine ab. Für den Jura wiederum sind helle Kalke, braunefärbte Klastika und dunkle, organisch-reiche Schiefer charakteristisch. Durch Meerestrangressionen und -regressionen gebildete Kalke und limnisch/brackischen Tonsteine und Kohlen (= Wealden Fazies) sind für die Kreide typisch. Ab dem Miozän kommt es zur sukzessiven Aussüßung und Verlandung des Sedimentationsbeckens (Hoth, Seibt, Kellner, & Huenges, 1997).

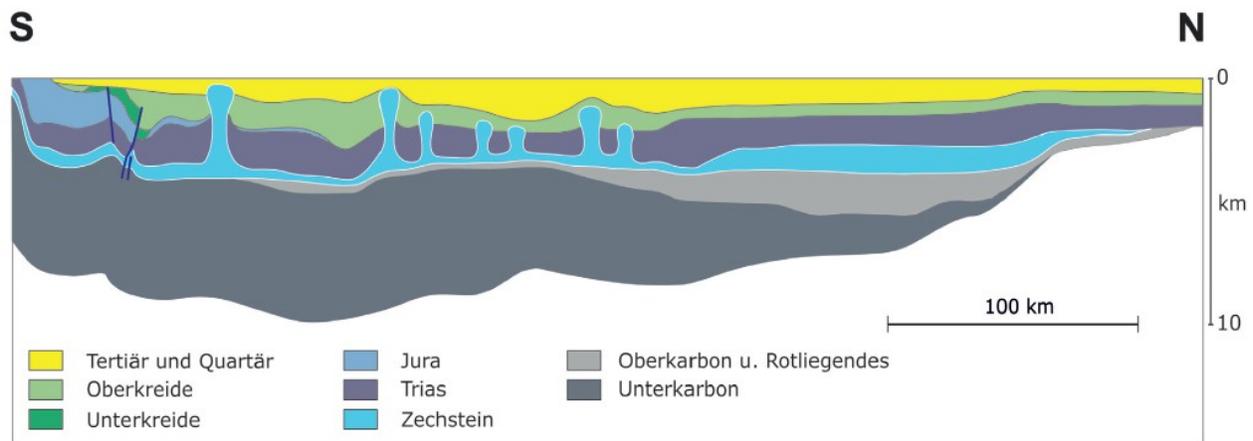


Abb. 3.4: Stark überhöhtes geologisches Profil durch das Norddeutsche Becken (Andruleit et al., 2012).

Ob aus den im Norddeutschen Becken vorkommenden permischen Tonsteinen Schiefergas wirtschaftlich gewonnen werden kann, ist wegen unzureichender Daten noch unklar (Andruleit et al., 2012; U.S. Department of Energy, 2011). Eine Untersuchung von organisch-reichen, karbonatischen Tonsteinen des Zechsteins im Norddeutschen Becken nahe Brandenburg zeigte kein kommerzielles Schiefergas Potential (Hartwig & Schulz, 2010). Die vier potentiellen Schiefergas Formationen in Deutschland sind:

1. Die Tonsteine des Unterkarbon (Tournaisium bis Serpukhovium)

Im Unterkarbon waren weite Teile von Norddeutschland von einem flachen Meer bedeckt. In den tiefer marinen Bereichen konnten sich die für eine Lagerstätte erforderlichen bituminösen Tonsteine bei sauerstoffarmen Bedingungen ablagern. Aufgrund von Aufschlüssen dieser Gesteine an der Oberfläche und Daten aus Tiefenbohrungen ist eine Verbreitung der Tonsteine in weiten Teilen des Norddeutschen Beckens möglich (siehe Abb. 3.5). Die Tonsteine des

Unterkarbon sind auch in den Niederlanden für unkonventionelle Lagerstätten von Bedeutung. Im Gegensatz zum Posidonien- und dem Wealden Schiefer befinden sich die Gesteine des Unterkarbon in größerer Tiefe (zwischen 1050 und ca. 5500 m) und weisen somit höhere Vitritreflexionen von über 2,5% auf. Die größten Mächtigkeiten sind mit bis zu 1100 m im Bereich der Inseln Hiddensee, Rügen und Usedom zu finden. Durch die hohe thermische Reife und einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 130 m ist das Potential dieser Formation mit geschätzten 54 Bcf/mi² entsprechend groß. Der TOC schwankt zwischen 1% und 15%. Tabelle 3.1 fasst einige wichtige Parameter der Tonsteine des Unterkarbon zusammen (Andruleit et al., 2012; U.S. Department of Energy, 2011; Hoth, Fazies und Diagenese von Präperm-Sedimenten der Geotraverse Harz-Rügen, 1997; Doornenbal & Stevenson, 2010).



Abb. 3.5: Die Verbreitung der bituminösen Tonsteine des Unterkarbon in Deutschland (Andruleit et al., 2012).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Tabelle 3.1: Einige Parameter der Tonsteine des Unterkarbon (Andruleit et al., 2012).

Fläche (km ²)		Tiefe (m)		Mächtigkeit (m)		C _{org} (%)		Porosität (%)	
Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
2727	6286	1050	5000	30	340	2,0	2,3	3	10

2. Der Posidonienschiefer des Unterjura (Untertoarcium)

Der Posidonienschiefer findet sich nicht nur im Norddeutschen Becken sondern auch im Oberrheingraben und in einem Bereich zwischen Nordfranken und dem Bodensee (siehe Abb. 3.6). Ebenso wie im Unterkarbon war auch im Unterjura fast ganz Deutschland von einem flachen Meer bedeckt. Im distalen Bereich des Meeres lagerten sich im Nordwesten und Süden Deutschlands schwarze, dünnblättrige Ton- und Tonmergelsteine mit einem hohen Anteil an organischen Bestandteilen ab. Im Osten hingegen gehen die Posidonienschiefer eher in sandige Sedimente über.

Die Schiefer können generell in drei Formationen, nämlich Posidonien, Aalborg und Seelen, untergliedert werden. Die Tiefe reicht von 1550 bis 2150 m mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von 45 m (siehe Tabelle 3.2). Die größten Mächtigkeiten treten sehr lokal in Randtrögen der permischen Salzstöcke auf. Durch die oft geringe Tiefe und den niedrigen geothermischen Gradienten ist der Schiefer teilweise nicht im Erdgasfenster. Die zentralen Teile erreichen eine maximale Vitritreflexion von 1,5%. Der TOC schwankt stark zwischen 2% und 10,5%. Verfügbare Daten aus den Niederlanden zeigen eine hohe Wassersättigung und damit geringe Anteile an Gas (Andruleit et al., 2012; U.S. Department of Energy, 2011).



Abb. 3.6: Die Verbreitung der bituminösen Tonsteine des Unterjura in Deutschland (Andruleit et al., 2012)

Tabelle 3.2: Einige Parameter der Tonsteine des Unterjura (Andruleit et al., 2012).

Fläche (km ²)		Tiefe (m)		Mächtigkeit (m)		C _{org} (%)		Porosität (%)	
Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
3197	4795	1550	2150	20	50	2,0	10,5	3	22

3. Die Tongesteine des Wealden der Unterkreide (Berriasium)

Während der Unterkreide befand sich in weiten Teilen Norddeutschlands ein vom Weltmeer abgeschlossener Binnensee. Bei einer durchschnittlichen Nord-Süd Erstreckung von rund 100 km wurden im zentralen Teil des Sees vorwiegend feinkörnige Sedimente abgelagert. Diese dunklen, organisch-reichen Ton- und Mergelsteine der Wealden Fazies gelten als Muttergestein der Kohlenwasserstoffe im niedersächsischen Graben. Mit einer durchschnittlichen Vitritreflexion von 1,25% sind auch hier weite Teile nicht im Erdgasfenster. Die Tiefe der Formation mit einer Nettomächtigkeit von ca. 20 m schwankt zwischen

1300 und 1660 m. Der TOC zeigt eine relativ große Variabilität mit Werten zwischen 2% und 18,7% (Andruleit et al., 2012; U.S. Department of Energy, 2011).



Abb. 3.7: Die Verbreitung der bituminösen Tonsteine der Unterkreide in Deutschland (Andruleit et al., 2012)

Tabelle 3.3: Einige Parameter der Tonsteine der Unterkreide (Andruleit et al., 2012).

Fläche (km ²)		Tiefe (m)		Mächtigkeit (m)		C _{org} (%)		Porosität (%)	
Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
281	421	1300	1660	200	830	2,0	18,7	4	10

4. Die Blättertone der Unterkreide (Ober-Hauterivium bis Unter-Aptium)

Während des Ober-Hauterivium bis Unter-Aptium waren große Teile von Norddeutschland von einem südlichen Ausläufer eines flachen Randmeeres der damaligen Nordsee bedeckt. In diesem Environment wurden die bis zu 200 m mächtigen tonig, mergeligen, organisch-reichen Blättertone abgelagert (siehe Abb. 3.8). Unter anderem gehören der regional verbreitete „Fischschiefer“ und

der „Hauptblättertton“ dieser Formation an. Lokale Mächtigkeiten von etwa 200 m sind aus Bohrungen bekannt, jedoch erreicht der Blättertton nicht die nötige thermische Reife zur Bildung von Erdgas und daher ist ein Schiefergaspotential ungewiss (Andruleit et al., 2012).



Abb. 3.8: Die Verbreitung der bituminösen Tonsteine der Blättertone der Unterkreide in Deutschland (Andruleit et al., 2012)

4. Petrophysikalische Methoden

Neben den mineralogischen Untersuchungen beschäftigt sich die vorliegende Masterarbeit vor allem mit den petrophysikalischen Parametern der permischen Tonsteine der Bohrung Dreilingen, durchgeführt von der Firma Wintershall Holding GmbH im Norddeutschen Becken.

Aus der ca. 6 m langen Kernstrecke aus einer Tiefe von über 4400 m wurden in 3 Raumrichtungen 35 Kerne mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 2 cm entnommen. Zur Abschätzung des Erdgas-Potentials dieser tonigen Formation sind im Petrophysik- und Paläomagnetiklabor der Montanuniversität Leoben (Österreich) unter der Leitung von Frau Gegenhuber, Nina, Ass.Prof. Dr.mont. sowie Herrn Scholger, Robert, Ao.Univ.-Prof. Dr.phil. folgende Messungen durchgeführt und die daraus resultierenden petrophysikalischen Größen berechnet worden:

Tabelle 4.1: Die im Labor der Montanuniversität Leoben durchgeführten Messungen.

Messung	Petrophysikalische Größe
Geometrie & Masse	Trockendichte
Helium-Pyknometer	Korndichte totale Porosität
Prinzip nach Archimedes - Wägung der wassergesättigten Probe	Korndichte effektive Porosität
Magnetik	magnetische Suszeptibilität magnetische Anisotropie
Geschwindigkeit elastischer Wellen	Poisson-Zahl Elastizitätsmodul
Stickstoff-Permeameter	Permeabilität

In den nachfolgenden Kapiteln werden nun die theoretischen Grundlagen und die Messgeräte jeder einzelne Messung und die Ergebnisse präsentiert und interpretiert.

Das Thema des ersten Kapitels der petrophysikalischen Methoden ist die Gesteinsdichte von Sedimenten. Sie setzt sich aus den einzelnen Mineralen, den jeweiligen Fluiden im Porenraum und der auftretenden Porosität zusammen.

Das zweite und dritte Kapitel behandeln zwei entscheidende Parameter des Porenraums nämlich die Porosität und die Permeabilität. Da der Porenraum oftmals anders aufgebaut ist als bei Sandsteinen und Karbonaten wird hier vor allem auf die markanten Unterschiede von konventionellen und unkonventionellen Lagerstätten eingegangen.

Die Effizienz des hydraulischen „Aufbrechens“ der Gesteine ist für eine wirtschaftliche Förderung von größter Bedeutung. Die Messung der Ultraschallgeschwindigkeiten im Labor und der daraus abgeleiteten Größen wie dem Elastizitätsmodul und der Poissonzahl geben einen entscheidenden Hinweis auf das Bruchverhalten der Gesteine.

Die magnetischen Eigenschaften der Tonsteine im letzten Kapitel lieferten die notwendige Information zur Bestimmung der Anisotropie. Die Ergebnisse ermöglichten eine Unterteilung der gesamten Kernstrecke entsprechend der Richtung ihrer magnetischen Achsen in zwei Haupt- und fünf Untergruppen. Diese in Tabelle 4.2 dargestellte Gliederung ist maßgeblich für alle petrophysikalischen Methoden.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Tabelle 4.2: Untergliederung der Kerne in die Untergruppen 1A, 2A, 1B, 2B und 1C entsprechend der Richtung ihrer magnetischen Achsen.

Gruppe 1	Gruppe 2
Untergruppe 1A	Untergruppe 2A
AH_1	BH_1
AH_2	BV_1
AH_3	Untergruppe 2B
AH_4	CH_1
AV_1	CH_2
AV_2	CH_3
AV_3	CV_1
AV_4	CV_2
AZ_1	CV_3
AZ_2	CZ_1
Untergruppe 1B	CZ_2
BH_2	
BH_3	
BH_4	
BV_2	
BV_3	
BV_4	
BZ_1	
Untergruppe 1C	
CH_4	
CV_4	
DH_1	
DH_2	
DH_3	
DV_1	
DV_2	
DV_3	

4.1. Die Lokation und die Beprobung

Die von der Firma Wintershall Holding GmbH zur Verfügung gestellte Kernstrecke der Bohrung Dreilingen mit einer Gesamtlänge von 6,78 m gehört dem klastischen Rotliegend des Norddeutschen Beckens an (siehe Abb. 4.1). Diese Formation des Unterperm wird gemeinsam mit dem steinkohleführenden Oberkarbon in intermontanen Senkungszonen und der subvariszischen Saumsenke als Molasse der variszischen Gebirgsbildung angesehen. Die variszische Orogenese hatte ihre Hauptphase in Europa im Devon bis Unterkarbon und entstand durch die Schließung der Ozeane zwischen Laurentia, Baltika und Gondwana.



Abb. 4.1: Die zur Verfügung gestellte Kernstrecke der Firma Wintershall Holding GmbH zu jeweils ca. 2 m in vier blauen Kisten.

In der Zeit vom Oberkarbon bis Unterperm wurde das variszische Gebirge nahezu vollkommen abgetragen und mächtige kontinentale Sedimente abgelagert. Diese wüstenhaften, von sauren Vulkaniten durchsetzten rotgefärbten klastischen Sedimente werden in Deutschland zeitlich und lithologisch als das Rotliegend zusammengefasst. In dieser Formation sind teilweise auch Salinarbildungen bekannt. Die Klastika bilden für

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Kohlenwasserstoffe in Nord-Deutschland und der Nordsee ausgezeichnete Speichergesteine.

Charakteristisch für die Kernstrecke der Bohrung Dreilingen nahe der Gemeinde Eimke inmitten der Lüneburger Heide im Landkreis Uelzen, Niedersachsen (siehe Abb. 4.2) ist vor allem die rötliche Färbung. In der eher derben Masse sind im Sonnenlicht ein paar glänzende, vermutlich Schichtminerale, erkennbar. Ab und zu ist auch ein Quarzkorn mit Korngrößen im Feinsand-Bereich zu sehen. Ansonsten scheint es sich um ein dichtes aus tonig, schluffigen makroskopisch nicht bestimmbar Partikeln aufgebautes Gestein zu handeln. In der gemahlene Probe sind mit einem einfachen Magneten ferromagnetische Bestandteile feststellbar.

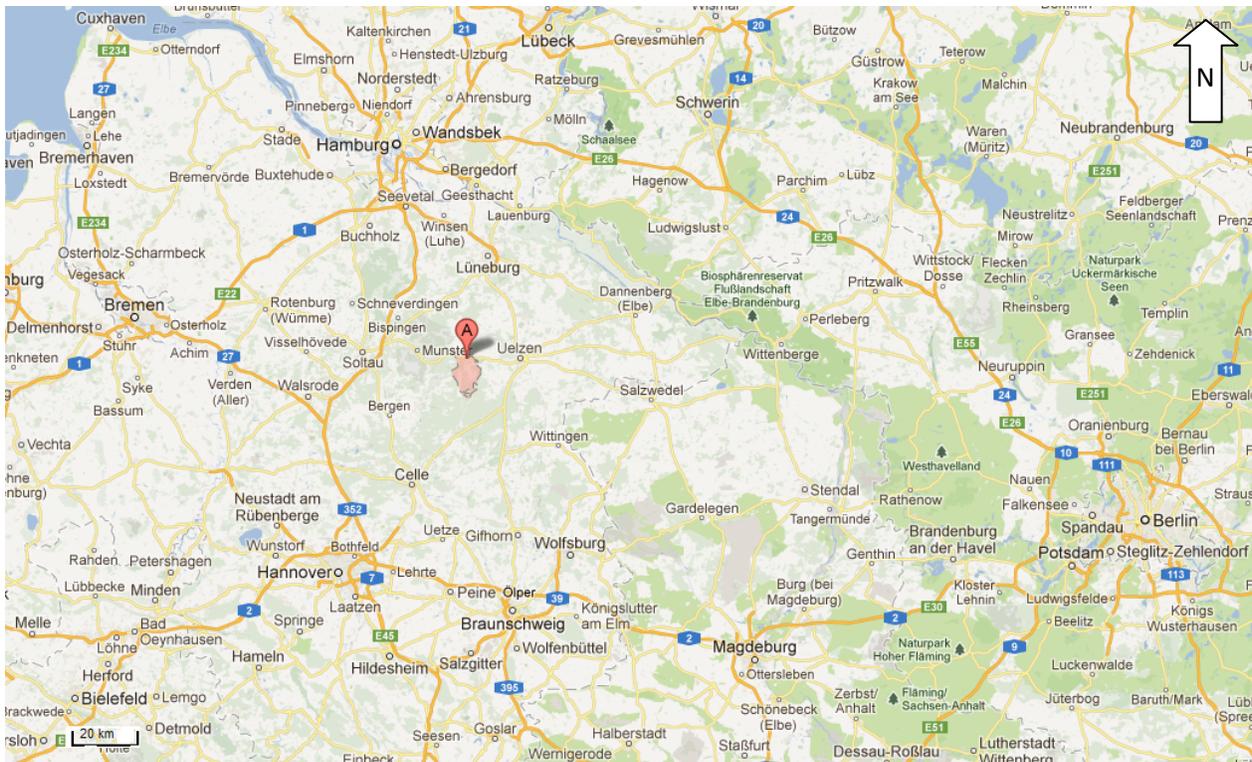


Abb. 4.2: Die Bohrung Dreilingen in der Gemeinde Eimke in Niedersachsen (A) (<https://maps.google.at/>, 16.03.2013).

Aus der Kernstrecke wurden systematisch in drei orthogonal aufeinander stehenden Raumrichtungen 35 Kerne entnommen (siehe Abb. 4.3). Nach einer Untergliederung der gesamten Länge in vier Teile A, B, C und D sind mit einem Gesteinsbohrer zuerst Kerne

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

mit einem Durchmesser von 2,5 cm gebohrt und danach mit einer Säge auf eine einheitliche Länge von 2 cm gebracht worden (siehe Abb. 4.4). Der erste Buchstabe der Beschriftung kennzeichnet den Kernabschnitt, der zweite die Richtung der Entnahme und die Zahl den wievielten Kern des Abschnitts. Abb. 4.5 und Abb. 4.6 geben einen Überblick über die Probennahme mit genauer Angabe der Tiefe.

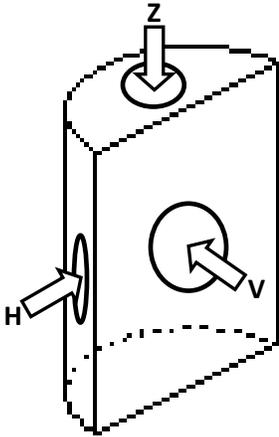


Abb. 4.3: Die drei orthogonal aufeinander stehenden Raumrichtungen der Entnahme der Kerne V, H und Z.



Abb. 4.4: Im linken Bild ist die verwendete Gesteinssäge und im rechten der Gesteinsbohrer mit einem Innendurchmesser von 2,5 cm zu sehen.

Probennahme

Verantwortliche Person: Oliver Hausberger
 Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
 Datum: August 2012
 Messgerät: Gesteinsbohrer
 Gesteinssäge

Kernabschnitt	Gesamtlänge Kernabschnitt	Anzahl der Kerne	Tiefe [m]	ID			
A	1,94	10	4439,935	AH_1			
			4439,900	AV_1			
			4440,240	AH_2			
			4440,205	AV_2			
			4440,550	AZ_1			
			4440,580	AZ_2			
			4440,655	AH_3			
			4440,695	AV_3			
			4440,765	Dünnschliff			
			4441,270	AH_4			
			4440,910	AV_4			
			B	1,91	9	4441,475	BH_1
						4441,405	BV_1
						4441,570	BZ_1
4441,725	BV_2						
4441,760	BH_2						
4442,320	BV_3						
4442,380	BH_3						
4443,120	BH_4						
4442,930	BV_4						
C	2	10				4524,235	CH_1
			4524,370	CV_1			
			4524,470	Dünnschliff			
			4524,540	CH_2			
			4524,660	CV_2			
			4524,705	CV_3			
			4524,750	CH_3			
			4524,760	CZ_1			
			4524,790	CZ_2			
			4525,960	CV_4			
D	0,93	6	4526,000	CH_4			
			4526,140	DH_1			
			4526,205	DV_1			
			4526,255	DH_2			
			4526,335	DV_2			
			4526,725	DH_3			
			4526,820	DV_3			

Abb. 4.5: Die Einteilung der gesamten Kernstrecke in A, B, C und D sowie die genaue Position der Entnahme der Kerne.

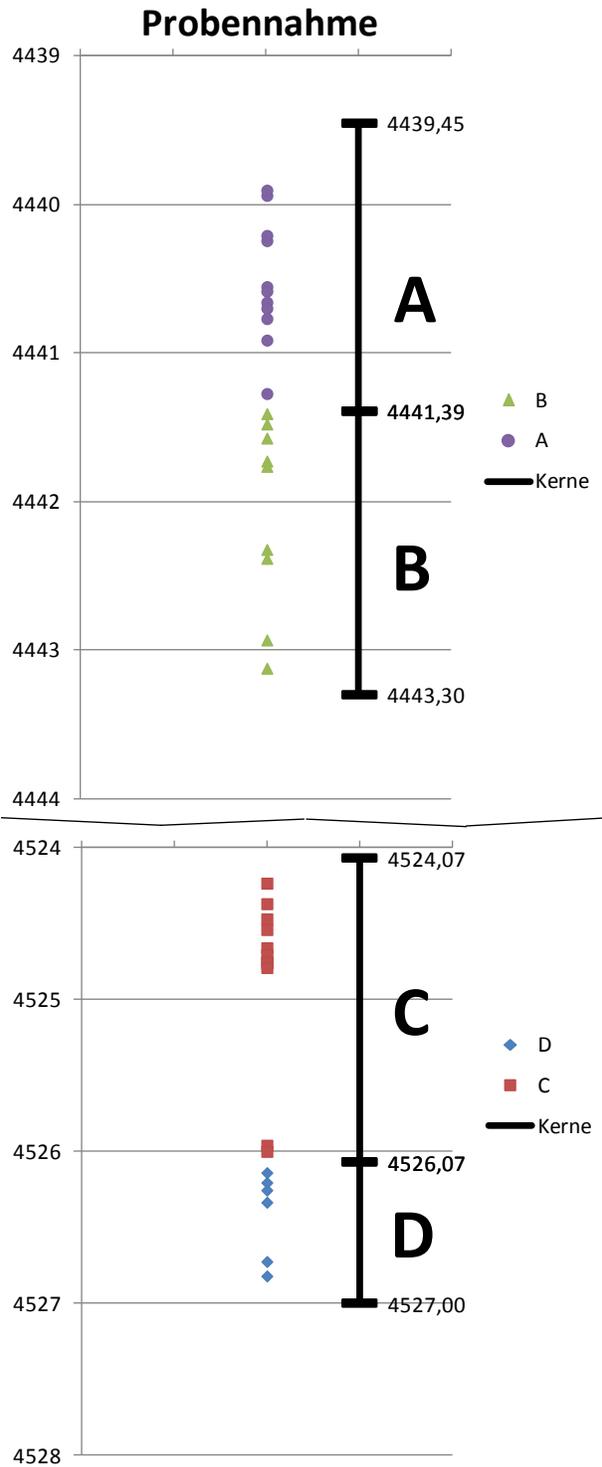


Abb. 4.6: Die Position der Entnahme und die Länge der Kernabschnitte.

4.2. Die Probenvorbereitung

Vor der Messung wurden alle Kerne im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet. Nach mehreren Versuchen bei 70°C, 90°C sowie 110°C und unterschiedlichen Trocknungszeiten kann festgehalten werden, dass eine mindestens 48 Stunden lange Trocknung bei 70°C für die permischen Tonsteine völlig ausreichend ist. Abb. 4.7 verdeutlicht das Ergebnis am Beispiel des Trocknungsverlaufs der Proben AH 1 und CH 1. Die Kerne sollten jedoch nicht bei Temperaturen über 110°C getrocknet werden, da die vorhandenen Tonminerale erheblichen Schaden nehmen könnten.

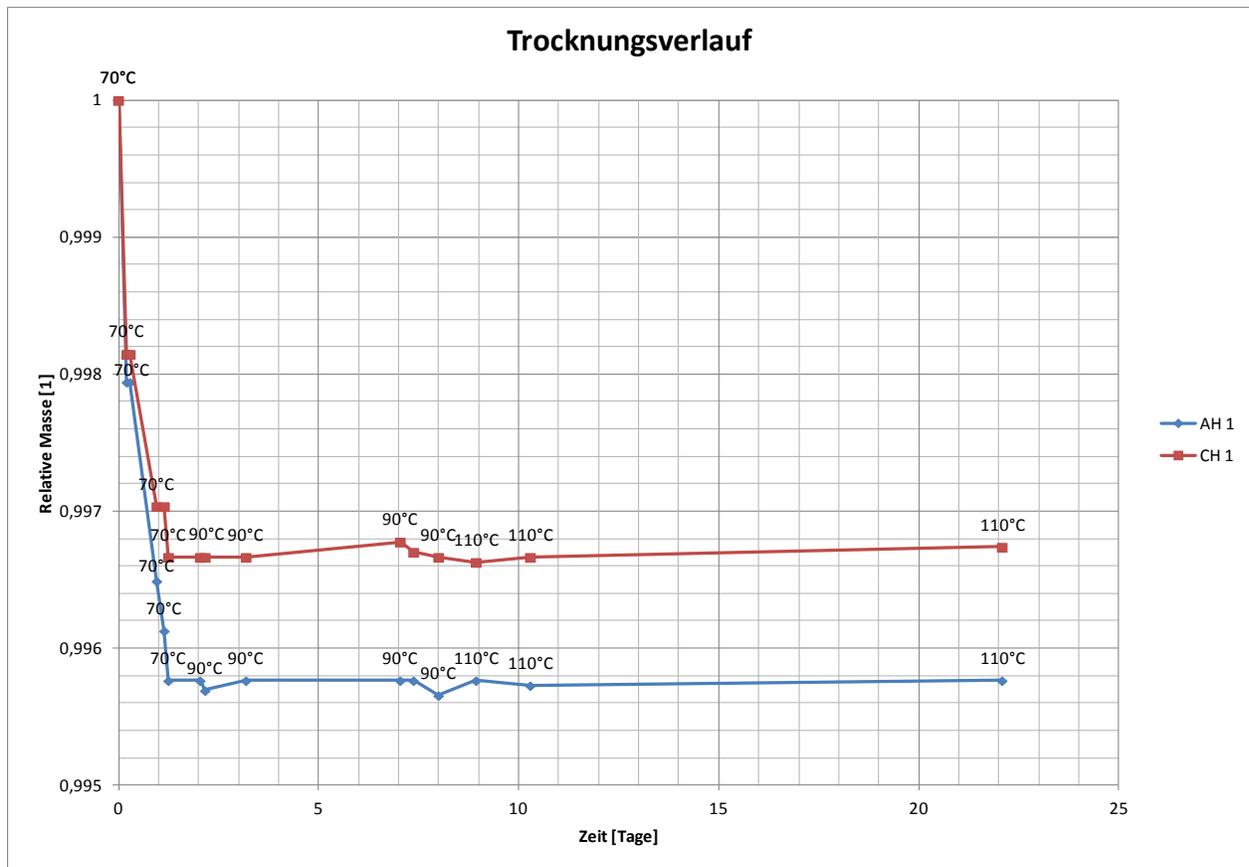
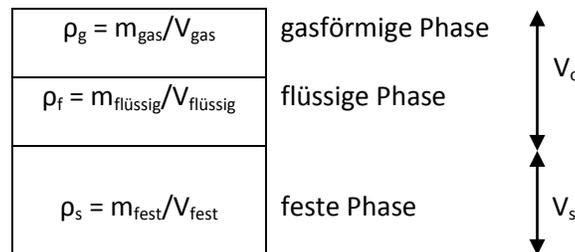


Abb. 4.7: Der Trocknungsverlauf der Proben AH 1 und CH 1.

4.3. Die Dichte

Die Dichte eines Körpers wird von seiner Masse m [kg] und seinem Volumen V [m³] bestimmt. Die Einheit der Dichte im SI System ist kg/m³. Folglich ist die Dichte definiert als Quotient der Masse durch das Volumen.

Ein Gestein ist ein heterogenes Gemisch einer festen, flüssigen und gasförmigen Phase. Die Festsubstanz bestehend aus den Mineralen bildet die feste Phase und die in den Porenräumen auftretenden Fluide (z.B. Wasser, Erdöl, Erdgas) die flüssige bzw. gasförmige Phase.



Die Dichte der meisten gesteinsbildenden Minerale liegt zwischen 2200 und 3500 kg/m³. Bei Erzmineralen kann die Dichte bis 8000 kg/m³ ansteigen. Die chemische Zusammensetzung, die Temperatur und der Druck sind wiederum entscheidend für die Dichte der Fluide im Porenraum.

Die Dichte eines Gesteins ist dabei nicht nur von den Mineralen sondern auch vom Porenfluid und der auftretenden Porosität abhängig. Eine Zusammenfassung einiger Gesteinsdichten für Sedimente ist in Abb. 4.8 dargestellt (Schön, 2011).

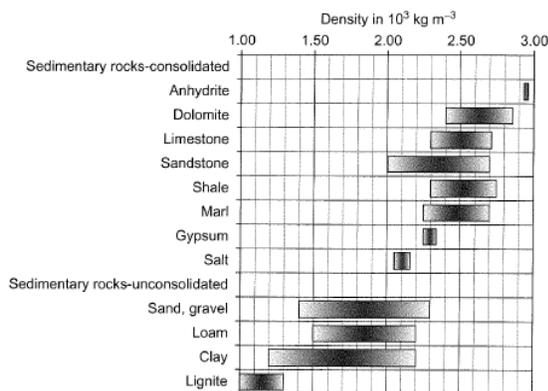


Abb. 4.8: Gesteinsdichten einiger Sedimente (Schön, 2011).

Die Messung der Trockendichte und der Korndichte

Die Trockendichte wurde über die Geometrie der Kerne und die Trockenmasse bestimmt. Die Messung der Höhe und des Durchmessers erfolgte mit einer Schieblehre auf hundertstel Millimeter genau. Die Trockenmasse dividiert durch das berechnete Volumen ergaben so die Trockendichte der Probe.

Das Helium-Pyknometer ermöglicht die Bestimmung der Korndichte und des Kornvolumens durch Anwendung des Prinzips des Boyle Mariottschen Gesetzes, als Abwandlung des idealen Gasgesetzes. Die zu messende Probe befindet sich unter Luftabschluss in einer zylindrischen Kammer. Während der Messung wird die Luft im Porenraum über einen definierten Zeitraum durch ein inertes, ideales Gas, meist Helium, ersetzt. Durch den im Vergleich zu Methan kleineren Atomradius von Helium ist gewährleistet, dass selbst die kleinsten Porenräume berücksichtigt werden.

Die Zustandsgleichung idealer Gase für die zylindrische Probenkammer mit definiertem Innenvolumen V_c bei Umgebungsdruck p_a und für einen Druck $p_2 > p_a$ lautet (2):

$$p_a * V_c = n * R * T_a \quad (2)$$

$$p_2 * V_c = n * R * T_2$$

Falls sich nun eine Probe in der Kammer befindet, reduziert sich das Volumen V_c um das entsprechende Kornvolumen V_p . Durch die Öffnung eines Ventils ist es nun möglich, die während der Messung unter dem Druck p_2 gesetzte Probenkammer um ein bekanntes Volumen V_a zu vergrößern (siehe Abb. 4.9). Dabei verringert sich jedoch auch der Druck von p_2 auf ein p_3 . Mittels Substitution der oben genannten Gleichungen, ergibt sich (3):

$$p_3 * (V_c - V_p + V_a) = p_2 * (V_c - V_p) + p_a * V_a \quad (3)$$

Durch Umformen und bei Messung der relativen statt absoluten Drücke folgt unter der Bedingung $p_a = 0$ (4):

$$V_p = V_c + \frac{V_a}{1 - \frac{p_2}{p_3}} \quad (4)$$

Das Volumen der Probenkammer V_c sowie das zugeschaltete Volumen V_a sind bekannt. Die Drücke p_2 und p_3 werden gemessen und das Kornvolumen der Probe V_p berechnet.

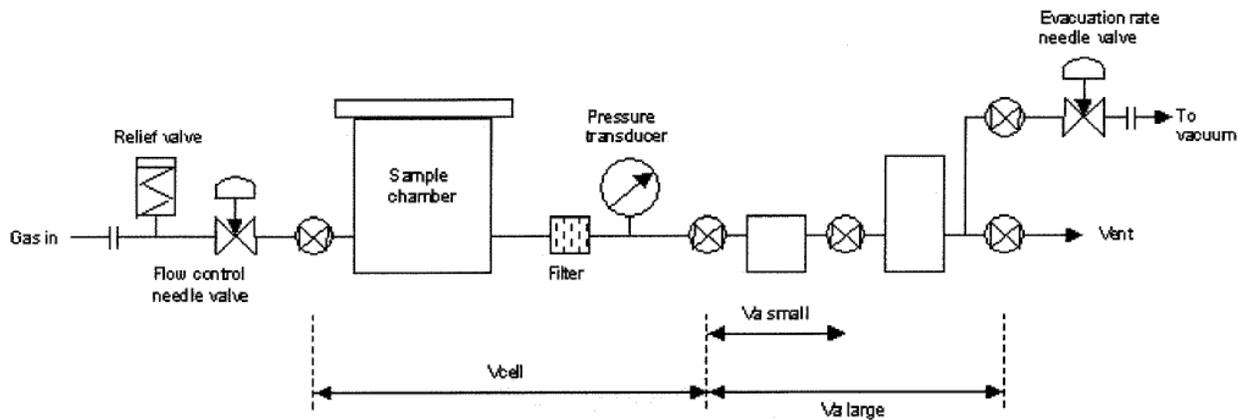


Abb. 4.9: Das Flussdiagramm des verwendeten Pycnometers von Quantachrome Instruments (Quantachrome Instruments, 2007).

Die Trockenmasse der Probe dividiert durch das jeweilige Kornvolumen ergibt die Korndichte $\rho_{Korn,P}$. Die Helium-Porosität errechnet sich mit Gleichung (5) über die Trockendichte $\rho_{trocken}$.

$$\Phi_{Helium} = \left(1 - \frac{\rho_{trocken}}{\rho_{Korn,P}} \right) * 100 \quad (5)$$

Die Korndichten, wie auch die Porosität, können außerdem mit dem Prinzip nach Archimedes aus der Masse der wassergesättigten $m_{wasserges.}$ und der getrockneten Probe $m_{trocken}$ sowie der Masse unter Auftrieb $m_{Auftrieb}$ aus den Gleichungen (6) berechnet werden.

$$\Phi_{Archimedes} = \frac{m_{wasserges.} - m_{trocken}}{m_{wasserges.} - m_{Auftrieb}} * 100 \quad (6)$$

$$\rho_{Korn,A} = \frac{m_{trocken}}{m_{trocken} - m_{Auftrieb}}$$

Die Auswertung und die Messergebnisse

Nach Trocknung der Kerne im Ofen bis zur Massenkonstanz wurde jeder Kern mindestens fünf Mal im Ultrapyknometer 1000 der Firma Quantachrome Instruments unter einem konstanten Druck p_2 von 1,24 bar gemessen (siehe Abb. 4.10). Dabei entspricht das Volumen der Probenkammer V_c circa dem 1,7 fachen von V_a . Zur Bestätigung der Ergebnisse wurde die Messung viele Male bei unterschiedlicher Zeit für die Fluidverdrängung und unterschiedlicher Probenpräparation wiederholt. Nicht jede einzelne Messung wurde an jedem Kern durchgeführt. Die Details des Messprogramms sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.



Abb. 4.10: Das für die Messung verwendete Ultrapyknometer 1000 der Firma Quantachrome Instruments.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Parameter aller durchgeführten Messungen am Pyknometer.

Messung	Trocknung Temp. [°C]; Zeit [h]	Zeit für Fluidverdrängung [min]	Zeit für Druckgleichgewicht [sek]	Bemerkungen
1	70°C; 15 h	2 min	automatisch	Messung am Kern
2	70°C; 48 h	2 min	automatisch	Messung am Kern
3	70°C; 48 h	3 min	automatisch	Messung am Kern
4	70°C; 48 h	10 min	automatisch	Messung am Kern
5	70°C; 48 h	60 min	automatisch	Messung am Kern
6	70°C; 48 h	60 min	900 sek	Messung am Kern
7	90°C; 48 h	3 min	automatisch	Messung am Kern
8	110°C; 336 h	3 min	automatisch	Messung am Kern
9	110°C; 336 h	3 min	automatisch	aufgemahlener Kern

Unter anderem ist am Kern AH 1 jede der neun Messungen erfolgt. Die Ergebnisse dargestellt in Tabelle 4.4 besitzen eine Standardabweichung der Korndichte von 0,005 g/cm³. Sämtliche Proben zeigen völlig unabhängig von den Parametern der Messung keine positive Helium-Porosität, da das mit dem Pyknometer gemessene Kornvolumen stets größer als das durch die Geometrie bestimmte Volumen ist. Die einzige Ausnahme ist die Probe DV 1. Sie besitzt eine Porosität von genau 1% und die höchste gemessene Porosität nach Archimedes. Obwohl rein theoretisch ein mit Helium betriebenes Pyknometer aufgrund der kleineren Atomradien von Heliumatomen und der Adsorption an die Tonoberflächen die Porosität überschätzen müsste, ist dies hier nicht der Fall. Selbst die Messung an gemahlenden Proben liefert mit äußerst hoher Genauigkeit dieselben Ergebnisse. Realistische Porositäten sind somit mit einem Helium Pyknometer an den vorliegenden permischen Tonsteinen mittels Fluidverdrängung nicht messbar. Das Messprotokoll ist in Abb. 4.14 & Abb. 4.15 dargestellt.

Tabelle 4.4: Die Ergebnisse des gesamten Messprogramms für die Probe AH 1.

Korndichte [g/cm ³]									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
2,7515	2,7615	2,7634	2,7623	2,7598	2,7574	2,7643	2,7672	2,7671	

Da aufgrund der mineralogischen Untersuchungen eine ungefähre quantitative Zusammensetzung der untersuchten permischen Tonsteine der Bohrung Dreilingen bekannt ist, wurde ein einfaches Model erstellt um die hohen Korn- und Trockendichten

zu verifizieren. Die Gesteinsdichte ist die Summe der Dichte jeder einzelnen Komponente multipliziert mit dem jeweiligen Volumen.

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i * V_i \quad (2)$$

Daraus ergibt sich mit den Parametern in Tabelle 4.5 bei Berücksichtigung der Porosität die in Abb. 4.11 gezeigte Graphik. Die Volumenanteile die in dieser Tabelle angegeben sind, ergeben sich zum einen aus der Messung der Röntgendiffraktometrie und zum anderen aus der Untersuchung der Dünnschliffe. Die Trockendichte gegen die Porosität aufgetragen zeigt zunächst keinen eindeutigen Zusammenhang, jedoch könnte eine höhere Trockendichte bei höheren Anteilen an Eisenmineralen geringere Porositäten aufweisen. Da auf den Röntgendiffraktogrammen der Hämatit eindeutig erkennbar ist und die Genauigkeit dieser Methode bei wenigen Prozent liegt, muss der Gehalt mindestens 1% betragen. Im Gegensatz dazu sind die Eisenhydroxide, der Magnetit wie auch der Rutil nur im Mikroskop identifizierbar, nicht jedoch am Diffraktogramm. Ihr Gehalt sollte dementsprechend unter 1% sein. Das Hauptmineral ist mit zwischen 60 und 70% der Quarz, gefolgt von Albit, Kalzit und Muskovit/Illit mit ähnlichen Anteilen von ca. 8%. Chlorit tritt etwas weniger häufig auf und auch am Diffraktogramm ist der Peak weniger deutlich als der des Muskovit/Illit.

Tabelle 4.5: Die Volumenanteile aus dem Röntgendiffraktogramm.

Mineral	Dichte [g/cm ³]	Volumen [%]	Volumen [%]	Volumen [%]
Quarz	2,648	68,00	66,00	64,00
Kalzit	2,710	8,00	8,00	8,00
Albit	2,620	8,00	8,00	8,00
Muskovit/Illit	2,746	8,00	8,00	8,00
Chlorit	2,800	3,00	3,00	3,00
Anhydrit	2,963	1,00	1,00	1,00
Hämatit	5,275	2,00	4,00	6,00
Magnetit	5,200	1,00	1,00	1,00
Eisenhydroxide	4,300	0,50	0,50	0,50
Rutil	4,245	0,50	0,50	0,50

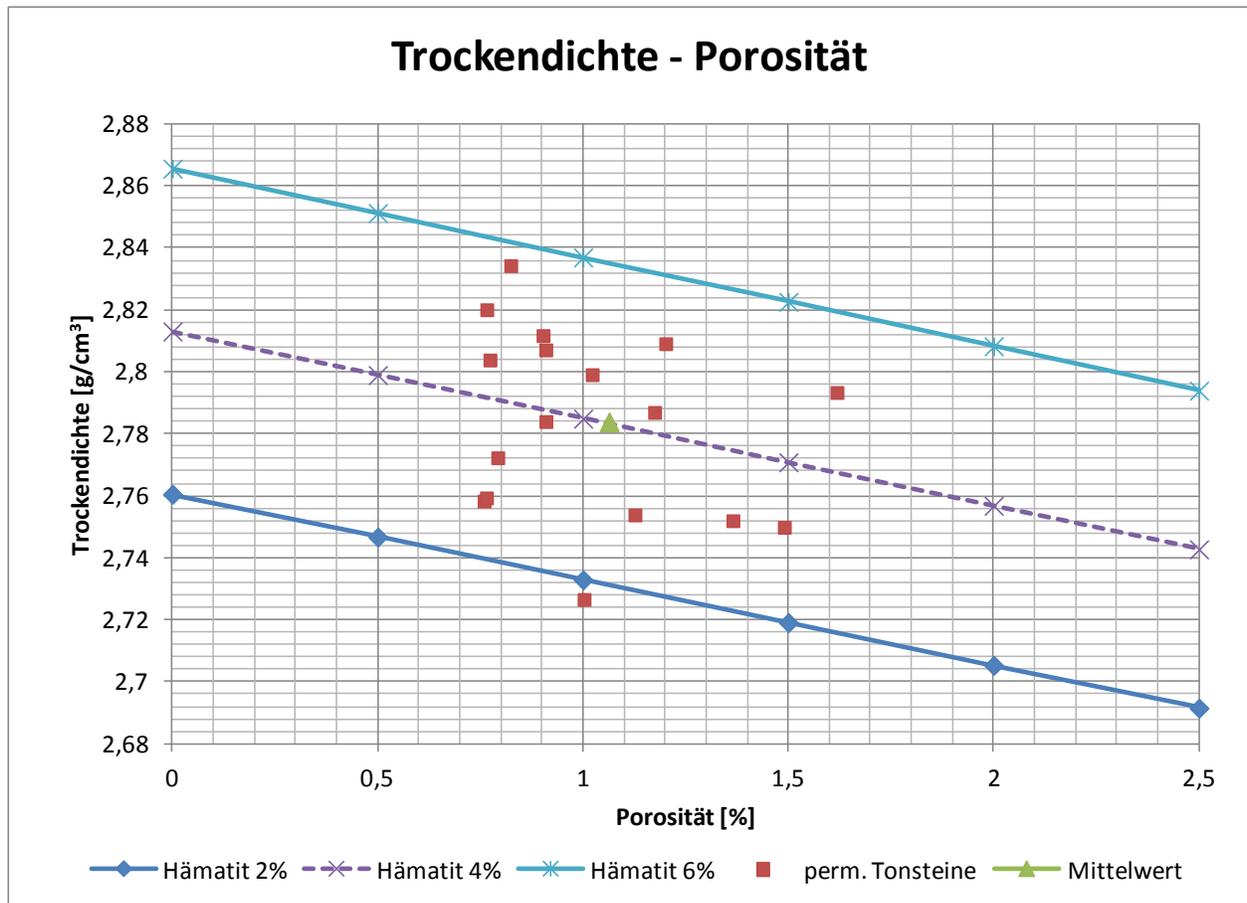


Abb. 4.11: Die Graphik zeigt die Ergebnisse der Messung der permischen Tonsteine sowie die über die mineralogische Zusammensetzung erhaltenen Linien mit drei unterschiedlichen Hämatitgehalten.

Die Korndichten und die Porosität wurden außerdem mit dem Prinzip nach Archimedes aus der Masse der wassergesättigten $m_{\text{wasserges.}}$ und der getrockneten Probe m_{trocken} sowie der Masse unter Auftrieb m_{Auftrieb} bestimmt. Nach der Wägung der getrockneten Probe an der Luft m_{trocken} sind die Kerne mindestens 48 Stunden in einer 1g/l NaCl Lösung im Exsikkator aufbewahrt worden um eine vollständige Sättigung zu gewährleisten. Danach wurde die Masse der wassergesättigten Probe an der Luft und die Masse der wassergesättigten Probe in einem mit derselben NaCl Lösung (1g/l NaCl) gefüllten Behälter ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.13 dargestellt.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Korndichte und der Porosität aus den Versuchen ist in Tabelle 4.6 zu sehen. Auffallend sind hier die bereits erwähnten negativen Helium-Porositäten. Ferner sind die Korndichten wie auch die durchwegs positiven Porositäten bei der gravimetrischen Messung stets höher als beim

Pyknometer. Eine mögliche Erklärung für diesen Trend könnten Reaktionen mit den vorkommenden Mineralen sein. Obwohl der Trocknungsverlauf (siehe Abb. 4.7) keinen Masseverlust durch Abgabe von Kristallwasser zeigt kann selbst ein mit der Röntgendiffraktometrie nicht nachweisbares Wechsellagerungsmineral von Illit mit nur 1% Montmorillonit, d.h. jede einhundertste Lage, bei den hier verwendeten Kernen mit einem Volumen von ca. 10 cm^3 $0,1 \text{ cm}^3$ Wasser aufnehmen. Diese $0,1 \text{ cm}^3$ entsprechen wiederum 1% Porosität.

Vorausgesetzt die Trockendichte konnte mit Hilfe der Schieblehre und der Laborwaage präzise genug bestimmt werden, so sind die Korndichten beim Pyknometer zu gering und damit die Helium-Porositäten negativ. Unter Beachtung des „representative elementary volume“ (= REV) sollten möglichst große Probenmengen gemessen werden. Dadurch könnte sich die Präzision der Messung erhöhen und liefert damit aussagekräftige Ergebnisse. Dazu wurde folgender Versuch an der Probe CH 4 und einem ebenfalls aus dem Rotliegend stammenden Kern mit doppeltem Volumen durchgeführt:

Die relative Standardabweichung der Masse für die Probe CH 4 liegt bei ca. 0,1% und hat damit keinen signifikanten Einfluss auf die Trockendichte und Porosität. Jedoch ist die relative Standardabweichung bei Ermittlung des Durchmessers und der Höhe mittels Schieblehre merklich höher. Für die an der Probe CH 4 gemessenen 100 Werte für Durchmesser und Höhe liegt sie zwischen 0,3 und 0,8%. Damit ergibt sich für das Volumen eine Streuung von $0,14 \text{ cm}^3$, was wiederum einer Porosität von mehr als 1% entspricht.

Zum Vergleich wurde die Präzision an einem Kern ebenfalls aus dem Rotliegend derselben Bohrung mit doppeltem Volumen bestimmt. Hier zeigt sich eine Halbierung der relativen Standardabweichung bei Durchmesser und Höhe. Es ergibt sich eine Abweichung von rund $0,13 \text{ cm}^3$ und damit eine Streuung der Porosität von ca. 0,65%.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Die für diese Masterarbeit verwendeten Kerne mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 2 cm scheinen für die Bestimmung solch geringer Porositäten zu klein dimensioniert zu sein. Der skizzierte Versuch zeigt eindeutig, dass bei Kernen mit doppeltem Volumen sich die Präzision der Messung fast um das Zweifache erhöht.

Tabelle 4.6: Die Korndichte und die Porosität der beiden Messungen im Vergleich.

ID	Pyknometer		Prinzip Archimedes	
	Korndichte [g/cm ³]	Helium Porosität [%]	Korndichte [g/cm ³]	Archimedes Porosität [%]
AH_1	2,7629	-2,1	2,77	0,77
AH_2	2,7573	-0,3	2,78	0,06
AH_3	2,7448	-1,8	2,78	0,63
AH_4	2,7567	-0,4	2,75	0,90
AV_1	2,7771	-0,4	2,78	1,17
AV_2	2,7626	-0,7	2,78	0,42
AV_3	2,7446	-1,6	2,75	0,82
AV_4	2,7528	-1,2	2,80	0,88
BH_1	2,7466	-0,1	2,75	0,77
BH_2	2,7706	-1,2	2,78	1,02
BH_3	2,7476	-1,9	2,75	0,79
BH_4	2,7348	-1,4	2,75	0,91
BV_1	2,7439	-1,5	2,77	0,68
BV_2	2,7567	-1,8	2,76	0,76
BV_3	2,7580	-1,2	2,81	0,31
BV_4	2,7571	1,5	2,81	0,99
CH_1	2,7079	-1,9	2,71	0,76
CH_2	2,7301	-1,1	2,73	1,36
CH_3	2,7246	-1,0	2,73	0,90
CH_4	2,7784	-1,2	2,79	1,13
CV_1	2,7517	-1,6	2,76	0,83
CV_2	2,7320	-0,8	2,74	1,00
CV_3	2,7252	-0,1	2,73	0,91
CV_4	2,7692	-0,5	2,78	1,20
DH_1	2,7769	-1,2	2,78	1,62
DH_2	2,7804	-0,5	2,80	1,49
DH_3	2,7761	-2,5	2,80	0,92
DV_1	2,7778	1,0	2,78	1,74
DV_2	2,7873	-1,0	2,79	1,42
DV_3	2,7753	-0,9	2,82	1,00
AZ_1	2,7430	-0,6	0,00	0,00
AZ_2	2,7473	-1,3	0,00	0,00
BZ_1	2,7483	-1,5	0,00	0,00
CZ_1	2,7249	-1,1	0,00	0,00
CZ_2	2,7356	-0,7	0,00	0,00

Wie vorhin bereits erwähnt stellt vermutlich die Ermittlung des Volumens der Probe mittels Schieblehre eine erhebliche Fehlerquelle dar, deshalb wurde versucht das Volumen durch Anwendung des Archimedischen Prinzips präziser zu bestimmen. Dabei ergibt die Differenz der Trockenmasse und der Masse unter Auftrieb dividiert durch die Dichte des Wassers, das Volumen des Probekörpers. Zur Berechnung der Porosität dient dabei das Kornvolumen aus dem Pyknometerversuch. Die damit ermittelte Porosität ist bei den acht Proben der Versuchsreihe stets leicht negativ bzw. positiv, im Mittel jedoch 0,00% (siehe Abb. 4.12). Die Proben CV 2, CH 1 und DH 2 wurden zusätzlich mit Klebeband gegen das schnelle Eindringen von Wasser bei der Messung der Masse unter Auftrieb isoliert. Durch Vergleich der Messung ohne Klebeband kann der Einfluss genau auf die beobachtete Zunahme der Porosität von im Schnitt 0,02% geschätzt werden. Damit bestätigt sich einerseits der Fehler, verursacht durch die Messung des Volumens mittels Schieblehre, andererseits die absolut geringen Porositäten der untersuchten permischen Tonsteine. Die Ermittlung eines exakten Wertes ist jedoch auch mit dieser Methode nicht möglich.

Bestimmung des Volumens

Verantwortliche Person: Oliver Hausberger
Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
Datum: April 2013
Messgerät: MC 1 Laboratory LC 6200 S Waage

ID	Zeit	Volumen [cm ³]	Kornvolumen [cm ³]	Porosität [%]
BH_3	15:30	10,0252	10,0339	0,00
CV_1	[19.04]	9,5530	9,5396	0,00
CV_2		10,1149	9,8999	0,02
CV_3		9,8487	9,8403	0,00
CV_4		9,8953	9,8946	0,00
CH_1		10,1425	9,9622	0,02
CH_3		9,9134	9,9073	0,00
DH_2	19:00	10,1720	9,9712	0,02

Abb. 4.12: Bestimmung des Volumens mittels Archimedes. Die Proben mit Porositäten in roter Schrift wurden zusätzlich mit Klebeband gegen das schnelle Eindringen von Wasser isoliert.

Prinzip nach Archimedes

Verantwortliche Person: Oliver Hausberger
Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
Datum: August 2012
Messgerät: MC 1 Laboratory LC 6200 S scales

ID	Korndichte [g/cm ³]	Archimedes Porosität [%]
AH_1	2,77	0,77
AH_2	2,78	0,06
AH_3	2,78	0,63
AH_4	2,75	0,90
AV_1	2,78	1,17
AV_2	2,78	0,42
AV_3	2,75	0,82
AV_4	2,80	0,88
BH_1	2,75	0,77
BH_2	2,78	1,02
BH_3	2,75	0,79
BH_4	2,75	0,91
BV_1	2,77	0,68
BV_2	2,76	0,76
BV_3	2,81	0,31
BV_4	2,81	0,99
CH_1	2,71	0,76
CH_2	2,73	1,36
CH_3	2,73	0,90
CH_4	2,79	1,13
CV_1	2,76	0,83
CV_2	2,74	1,00
CV_3	2,73	0,91
CV_4	2,78	1,20
DH_1	2,78	1,62
DH_2	2,80	1,49
DH_3	2,80	0,92
DV_1	2,78	1,74
DV_2	2,79	1,42
DV_3	2,82	1,00

Abb. 4.13: Der Laborbericht für die Bestimmung der Porosität und der Korndichte.

Messung der Korndichte, des Kornvolumens und der totalen Porosität

Verantwortliche Person: Oliver Hausberger
 Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
 Datum: August und September 2012 sowie Februar 2013
 Messgerät: Quantachrome Ultrapycnometer 1000

ID	Zeit	Korndichte [g/cm ³]	Kornvolumen [cm ³]	Helium Porosität [%]
AH_1	15:50	2,7629	9,9703	-2,1
AH_2	[14.08 & 21.08]	2,7573	9,6169	-0,3
AH_3	v	2,7448	9,8999	-1,8
AH_4	17:00	2,7567	9,8318	-0,4
AV_1	08:00	2,7771	9,8304	-0,4
AV_2	[17.08]	2,7626	9,6479	-0,7
AV_3		2,7446	10,0525	-1,6
AV_4		2,7528	10,0286	-1,2
BH_1		2,7466	9,8716	-0,1
BH_2		2,7706	10,0339	-1,2
BH_3		2,7476	10,0306	-1,9
BH_4		2,7348	10,0117	-1,4
BV_1		2,7439	9,9615	-1,5
BV_2	v	2,7567	10,0495	-1,8
BV_3	12:00	2,7580	9,9819	-1,2
BV_4		2,7571	9,8546	1,5
CH_1		2,7079	9,9622	-1,9
CH_2		2,7301	9,8861	-1,1
CH_3		2,7246	9,9073	-1,0
CH_4		2,7784	9,9746	-1,2
CV_1	v	2,7517	9,5396	-1,6
CV_2	16:00	2,7320	9,8999	-0,8
CV_3	14:00	2,7252	9,8403	-0,1
CV_4	[22.08 & 23.08]	2,7692	9,8946	-0,5
DH_1		2,7769	9,9379	-1,2
DH_2		2,7804	9,9712	-0,5
DH_3		2,7761	9,3010	-2,5
DV_1		2,7778	9,7631	1,0
DV_2	v	2,7873	9,7980	-1,0
DV_3	17:00	2,7753	9,8260	-0,9
AZ_1	10:00	2,7430	9,9793	-0,6
AZ_2	[07.09]	2,7473	10,0584	-1,3
BZ_1		2,7483	10,0802	-1,5
CZ_1	v	2,7249	10,0542	-1,1
CZ_2	12:00	2,7356	10,1026	-0,7

Abb. 4.14: Der Laborbericht für die Messung der Korndichte und des Kornvolumens.

Messung der Trockendichte

Verantwortliche Person: Oliver Hausberger
 Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
 Datum: August 2012
 Messgerät: MC 1 Laboratory LC 6200 S Waage
 digiMax Schiebelehre

ID	Zeit	Geometrie		Masse [g]	Trockendichte [g/cm ³]
		height [cm]	Ø [cm]		
AH_1	08:47	2,038	2,470	27,56	2,82
AH_2	[09.08]	2,020	2,458	26,53	2,77
AH_3		2,018	2,477	27,18	2,79
AH_4		2,054	2,477	27,12	2,88
AV_1		2,043	2,471	27,33	2,79
AV_2		2,002	2,468	26,68	2,78
AV_3		2,055	2,476	27,61	2,79
AV_4	v	2,053	2,480	27,63	2,78
BH_1	09:07	2,046	2,477	27,13	2,83
BH_2		2,052	2,480	27,81	2,80
BH_3		2,043	2,477	27,57	2,80
BH_4		2,044	2,480	27,44	2,77
BV_1		2,043	2,473	27,35	3,09
BV_2		2,046	2,478	27,71	2,81
BV_3		2,048	2,477	27,55	2,79
BV_4		2,077	2,476	27,20	2,72
CH_1		2,037	2,473	26,99	2,76
CH_2		2,030	2,477	27,00	2,76
CH_3	v	2,038	2,476	27,00	2,75
CH_4	09:26	2,049	2,475	27,76	2,81
CV_1		2,042	2,469	26,27	2,92
CV_2		2,039	2,477	27,06	2,75
CV_3		2,041	2,477	26,83	2,73
CV_4		2,049	2,473	27,43	2,78
DH_1		2,051	2,469	27,65	2,81
DH_2		2,066	2,473	27,77	2,79
DH_3		2,052	2,473	25,85	2,85
DV_1		2,063	2,467	27,15	2,75
DV_2	v	2,026	2,469	27,35	2,82
DV_3	09:40	2,032	2,470	27,31	2,80
AZ_1	14:00	2,039	2,489	27,38	2,76
AZ_2	[06.09]	2,052	2,482	27,64	2,78
BZ_1	l	2,054	2,482	27,70	2,79
CZ_1	v	2,047	2,488	27,40	2,75
CZ_2	16:00	2,062	2,489	27,64	2,75

Abb. 4.15: Der Laborbericht für die Messung der Korndichte und des Kornvolumens.

4.4. Die Porosität

Die Porosität ist definiert als Quotient des gesamten Hohlraumanteils V_o zum Volumen des Gesteinskörpers V (7) und wird üblicherweise in Prozent angegeben.

$$\Phi = \frac{V_o}{V} \quad (7)$$

Derjenige Anteil des Porenraums der miteinander verbunden ist und damit für den Transport eines Fluides zur Verfügung steht, wird effektive Porosität genannt. Die obige Gleichung stellt den gesamten Porenraum dem Volumen des Gesteinskörpers gegenüber und wird als totale Porosität bezeichnet (Schön, 2011).

In der Geologie wird zwischen der primären und der sekundären Porosität unterschieden. Die bei der Ablagerung geschaffene primäre Porosität ist vor allem von der Korngröße, der Korngrößenverteilung, der Kornform und der Packungsdichte abhängig. Durch die Versenkung kommt es zur sekundären Porosität, die das Ergebnis von mechanischen und chemischen Prozessen ist. Grundsätzlich ist die primäre Porosität bei Tonsteinen um vieles höher als bei anderen klastischen Gesteinen wie z.B. Sandsteinen. Sie nimmt jedoch mit der Tiefe durch die Kompaktion und die Einregelung der plättchenförmigen Tonminerale im Vergleich stärker ab (Avseth, Mukrtji, & Mavko, 2005) (siehe Abb. 4.16).

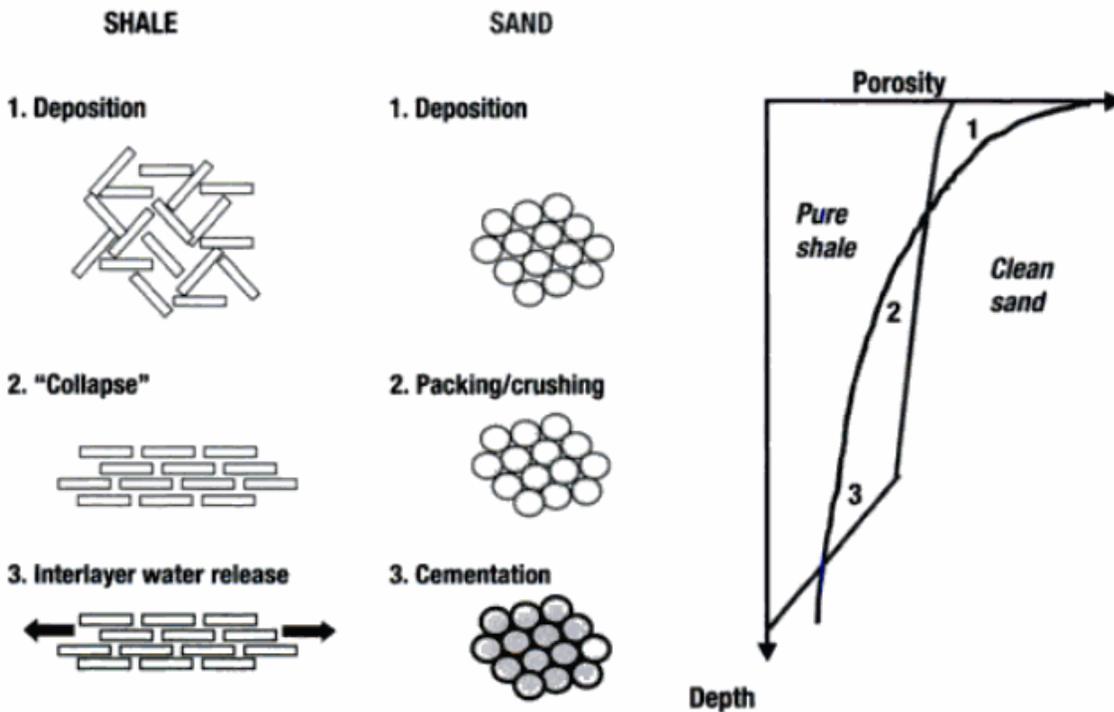


Abb. 4.16: Die primäre Porosität bei Tonsteinen ist größer als jene von Sandsteinen. Jedoch nimmt die Porosität während der mechanischen Kompaktion stärker ab. Aufgrund von chemischen Prozessen in größerer Tiefe (z.B. Quarzementation in 2-3 km Tiefe) bleibt der Porenraum in Tonsteinen im Gegensatz zu Sandsteinen hingegen weitestgehend erhalten (Avseth, Mukrtji, & Mavko, 2005).

Für die Definition der totalen und effektiven Porosität in Schiefergas Formationen wurde das in Abb. 4.17 dargestellte Diagramm verwendet. Hierbei setzt sich die Matrix aus den Mineralen und dem organischen Material zusammen. Das immobile an die Oberfläche der Tone gebundene Wasser ist Teil der totalen Porosität, nicht jedoch der effektiven (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010).

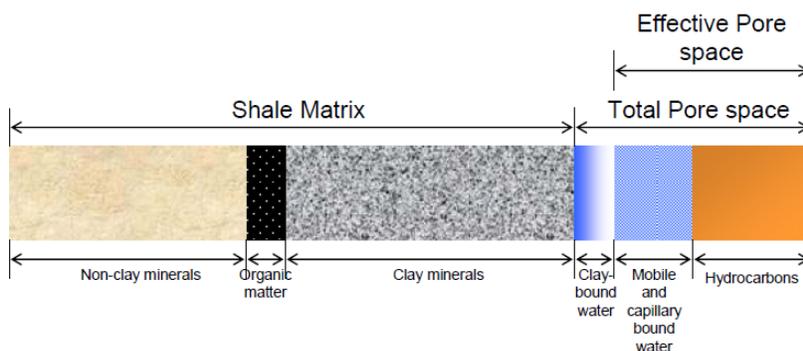


Abb. 4.17: Die Definition der totalen und effektiven Porosität in Schiefergas-Formationen (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010).

Einen entscheidenden Faktor für den Porenraum und dem Strömungsmechanismus in Schiefergesteinen stellt die Organik dar. Die Porosität in der Organik kann bis zu fünf Mal so hoch sein wie im nicht organischen Anteil (Wang & Reed, 2009). Curtis (2002) gab für Shale Gas typische Porositäten zwischen 2 und 15% an, wobei vorwiegend Poren im Nano und Micro-Bereich auftreten. Die Rasterelektronenmikroskopie bestätigte die einige Nanometer großen Poren in Formationen des Barnett Shale in den USA. Da die Menge an adsorbiertem und freiem Gas linear mit dem TOC steigt, liegt die Vermutung nahe, dass diese Poren Kohlenwasserstoff benetzend (= hydrocarbon wet) sind und möglicherweise eine beträchtliche Rolle am Strömungsmechanismus aufweisen (Levenson, 1954).

Der Porenraum bei Schiefergas-Gesteinen kann grundlegend in drei Typen untergliedert werden. Zum einen wäre da die Porosität zwischen den Körnern (= interparticle porosity), die hauptsächlich durch die ursprüngliche Porosität bei der Ablagerung der Sedimente gebildet wurde (siehe Abb. 4.18). Sie stellt einen großen Teil der effektiven Porosität der Gesteine dar. Die Porosität in den Körnern, im englischen „intraparticle porosity“ genannt, kann eine primäre oder sekundäre Bildung sein und ist in den meisten Shale Gas Formationen nur von geringer Bedeutung. Durch die thermische Reife kann Porosität ebenfalls in den organischen Bestandteilen geschaffen werden (Loucks R. G., Reed, Ruppel, & Hammes, 2010) und stellt somit den dritten möglichen Typ der Porosität dar. Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha (2010) sah in diesem Typus sogar in vielen Schiefergesteinen den Hauptporenraum.

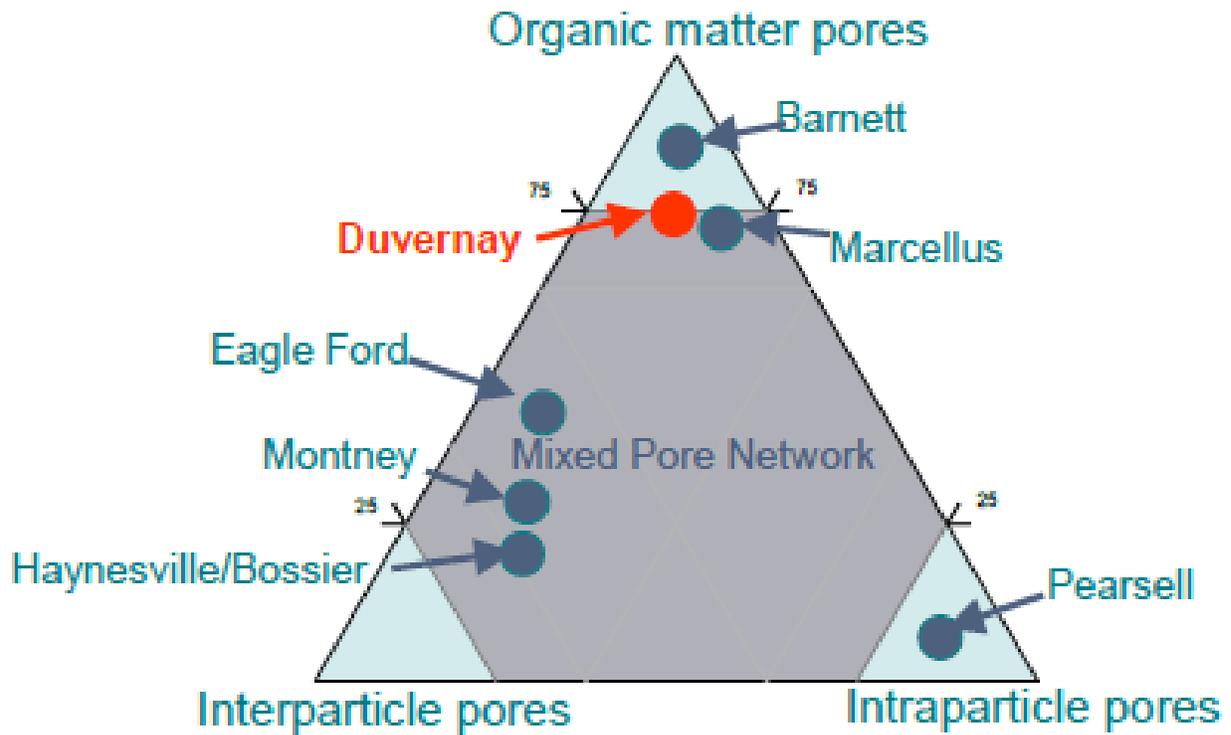


Abb. 4.18: Einige Beispiele bekannter Shale Gas Lagerstätten mit Angabe des vorherrschenden Typs der Porosität als Ergebnis einer Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (Dunn et al., 2012).

Die Messung der Porosität

Folgende Kriterien sind bei der Messung der Porosität generell zu beachten (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010):

1. Beseitigung des kapillar und an Tonminerale gebundene Wasser sowie sämtlicher Kohlenwasserstoffe
2. Berücksichtigung der Atomradien von Helium und Methan (beim Pyknometer)
3. Adsorptions-Effekte
4. bei der Messung an gemahlene Proben, die Korngröße und die Einwaage
5. Effekt des Überlagerungsdruckes auf Klüfte und Risse
6. Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit

Bei der Messung der Porosität ist besonders auf die Beseitigung des Kapillar und Zwischenschichtwassers zu achten. Außerdem sollte aufgrund der Porenstruktur im Nanometer-Bereich der Durchmesser des zur Analyse verwendeten Gases möglichst dem eines Methan-Moleküls entsprechen. Ferner sind die auftretenden Adsorptionseffekte an vor allem organischen Bestandteilen und Tonmineralen zu berücksichtigen. Luffel und Guidry (1992) beschreiben eine Methode bei der zuerst das Kornvolumen und die Korndichte mittels Quecksilberporosimetrie am Kern und danach mit einem Helium Pyknometer an der gemahlene Probe gemessen werden. Grund dafür sind die schmalen Porenhäule, die die Zeit zum Einstellen eines Gleichgewichts im Pyknometer entsprechend erhöhen. Da für die gemahlene Probe und den Kern dieselbe Trockendichte angenommen wird, erhält man die totale Porosität bei Oberflächenbedingungen.

Die Messung der Helium-Porosität wurde im Labor über die Korndichte am Ultrapyknometer 1000 der Firma Quantachrome Instruments durchgeführt. Durch einsetzen in Gleichung (8) kann über die Trockendichte die Helium-Porosität berechnet werden.

$$\Phi_{Helium} = \left(1 - \frac{\rho_{trocken}}{\rho_{Korn,P}}\right) * 100 \quad (8)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Porosität stellt die ebenfalls durchgeführte Wägung der gesättigten Probe in Wasser und an der Luft dar. Dabei muss eine vollständige Sättigung gewährleistet sein (Newsham & Rushing, 2001).

$$\Phi_{Archimedes} = \frac{m_{wasserges.} - m_{trocken}}{m_{wasserges.} - m_{Auftrieb}} * 100 \quad (9)$$

Die berechnete Porosität nach dem Modell von Liu & Roaldset (1994) für Tonsteine mit 80,3% Porosität an der Oberfläche und einer Kompressibilität von $5,1 * 10^{-4}$ ergibt bei einer Tiefe von 4500 m 8%. Auch für die von Revil, Grauls, & Brévar (2002) veröffentlichte Formel zur Berechnung der Porosität von Tonsteinen, erhält man einen ähnlichen Wert von 7%.

Die gemessenen Werte liegen weit unter den berechneten. Eine entscheidende Rolle könnten Prozesse der sekundären Porosität oder eine frühe vollständige Drainage sämtlicher Fluide im Porenräumen gespielt haben.

Für weitere Details möchte ich auf das Kapitel 4.3 verweisen. Dort werden im Zusammenhang mit der Korndichte das Messprinzip des Pyknometers erklärt, die Ergebnisse der Messung präsentiert sowie interpretiert und mögliche Fehler abgeschätzt.

Die Auswertung und die Messergebnisse

Die Auswertung und Interpretation der Messergebnisse erfolgte im Rahmen der Dichtebestimmung und ich möchte hier auf Kapitel 4.3 verweisen. Zur Vollständigkeit sind nochmals die Ergebnisse der Messung in Tabelle 4.7 angeführt.

Tabelle 4.7: Die Korndichte und die Porosität der beiden Methoden im Vergleich.

ID	Pyknometer		Prinzip Archimedes	
	Korndichte [g/cm ³]	totale Porosität [%]	Korndichte [g/cm ³]	effektive Porosität [%]
AH_1	2,7629	-2,1	2,77	0,77
AH_2	2,7573	-0,3	2,78	0,06
AH_3	2,7448	-1,8	2,78	0,63
AH_4	2,7567	-0,4	2,75	0,90
AV_1	2,7771	-0,4	2,78	1,17
AV_2	2,7626	-0,7	2,78	0,42
AV_3	2,7446	-1,6	2,75	0,82
AV_4	2,7528	-1,2	2,80	0,88
BH_1	2,7466	-0,1	2,75	0,77
BH_2	2,7706	-1,2	2,78	1,02
BH_3	2,7476	-1,9	2,75	0,79
BH_4	2,7348	-1,4	2,75	0,91
BV_1	2,7439	-1,5	2,77	0,68
BV_2	2,7567	-1,8	2,76	0,76
BV_3	2,7580	-1,2	2,81	0,31
BV_4	2,7571	1,5	2,81	0,99
CH_1	2,7079	-1,9	2,71	0,76
CH_2	2,7301	-1,1	2,73	1,36
CH_3	2,7246	-1,0	2,73	0,90
CH_4	2,7784	-1,2	2,79	1,13
CV_1	2,7517	-1,6	2,76	0,83
CV_2	2,7320	-0,8	2,74	1,00
CV_3	2,7252	-0,1	2,73	0,91
CV_4	2,7692	-0,5	2,78	1,20
DH_1	2,7769	-1,2	2,78	1,62
DH_2	2,7804	-0,5	2,80	1,49
DH_3	2,7761	-2,5	2,80	0,92
DV_1	2,7778	1,0	2,78	1,74
DV_2	2,7873	-1,0	2,79	1,42
DV_3	2,7753	-0,9	2,82	1,00

4.5. Die Permeabilität

Die Permeabilität ist ein Maß für die Durchlässigkeit von Gesteinen für Flüssigkeiten und Gase. Es kann grundsätzlich zwischen folgenden Permeabilitäten unterschieden werden:

1. absolute Permeabilität bei nur einem Fluid im Porenraum
2. effektive Permeabilität bei mehreren nicht mischbaren Fluiden als die Permeabilität eines dieser Fluide
3. relative Permeabilität als Verhältnis von effektiver und absoluter Permeabilität

Bei laminarer Strömung, also Strömung in Schichten ohne Turbulenzen, ist das Fließgesetz nach Darcy (10) gültig und die Permeabilität k kann über die dynamische Viskosität η , die Durchflussrate μ und den Druckgradienten ermittelt werden. Die Einheit ist m^2 und kennzeichnet die Permeabilität als geometrische Größe. In der Erdölindustrie wird meist die Einheit Darcy [D] bzw. mD verwendet ($1 \text{ d} = 0,9869 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$).

$$k = \eta \frac{\mu}{\text{grad } p} \quad (10)$$

Die Permeabilität wird vor allem durch die Korngröße, die Sortierung, die Kornform, die Packungsdichte, die Mineralogie und die Diagenese bestimmt.

Die Messung selbst kann grundsätzlich an einem steady-state oder unsteady-state Permeameter durchgeführt werden. Versuche zeigten jedoch, dass die unsteady-state Messung bei Berücksichtigung des Klinkenberg-Effekts und der Forchheimer Turbulenz bessere Ergebnisse liefert. Die drei üblichen Methoden zur Bestimmung der Permeabilität sind die „oscillating pulse method“ (Fischer & Paterson, 1992), die „pulse decay method“ (Brace, Walsg, & Frangos, 1968) und die oft angewandte „pressure decay method“ (Luffel, Guidry, & Curtis, 1992). Bei der letztgenannten wird der Abfall eines Druckimpulses über die Zeit an der unkonsolidierten gemahlene Probe (Korngrößen ca. 0,7 mm) analysiert. Dabei ist die gemessene Permeabilität stark von der Korngröße abhängig. Die Kornfraktion mit dem größten Anteil in der Probe ist ausschlaggebend für den Messwert. Die so gemessenen Permeabilitäten sind etwas geringer als die an Kernen bestimmten. Der Grund dafür könnte eine Verringerung der

Konnektivität der Porenräume im organischen Material sein (Wang & Reed, 2009). Die Zerkleinerung der Probe soll sämtliche Klüfte und Risse beseitigen, sodass das Ergebnis die Matrixpermeabilität der Formation darstellt. Tinni, Fathi, Agarwal, Sondergeld, & Rai (2012) konnten durch Quecksilberinjektion diese Annahme jedoch nicht bestätigen und weisen darauf hin, dass die Messung an der gemahlene Probe nicht vergleichbar mit den Messungen an Kernen ist. Das Problem der Bestimmung der Matrixpermeabilität bleibt also bestehen.

Große Unterschiede zwischen der horizontalen und vertikalen Permeabilität sind typisch für unkonventionelle Lagerstätten. Die Messung der Permeabilität an Kernen unterschiedlicher Richtung bietet eine hervorragende Möglichkeit zur Quantifizierung der Anisotropie. Eine gute Abschätzung der Anisotropie liefert außerdem das Verhältnis der Scherwellengeschwindigkeiten (Newsham & Rushing, 2001). Die Permeabilität in Schiefergesteinen reicht von wenigen Nanodarcy bis einigen Micordarcy in organisch-reichen Formationen (Bustin, Bustin, & Cui, 2008) (siehe Abb. 4.19).

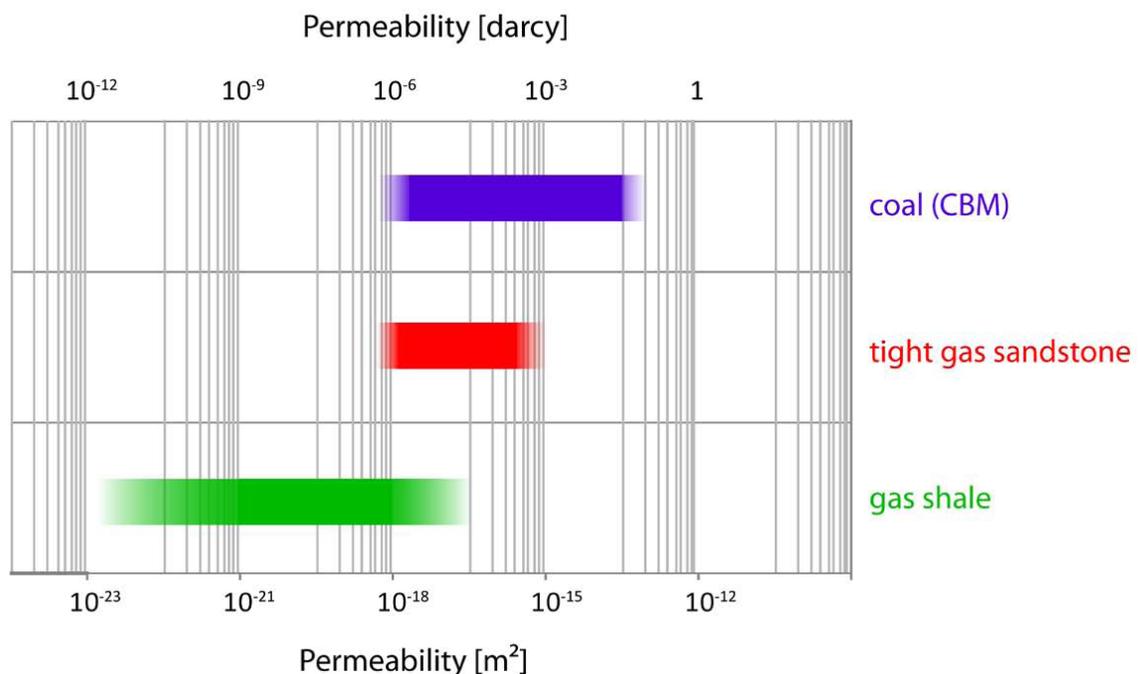


Abb. 4.19: Typische Permeabilitäten wichtiger unkonventioneller Lagerstätten (Littke, 2011)

Bei der Bestimmung der petrophysikalischen Parameter von Schiefergas Proben im Labor ist die im Nanometer-Bereich liegende komplizierte Porenstruktur von entscheidender Bedeutung. Der ungefähre Durchmesser eines Methan-Moleküls liegt bei rund 0,434 nm, wobei die Durchmesser der meist im Labor zur Analyse der Porenstruktur verwendeten Gase (Helium und der Stickstoff) etwas kleiner sind. Daher werden die Porosität wie auch die Permeabilität oftmals etwas überschätzt und dieser mögliche Fehler muss bei einer Messung berücksichtigt werden. Außerdem ist bei Porenhälsen nahe der mittleren freien Weglänge (siehe Abb. 4.20) das Fließgesetz nach Darcy um den Effekt der Diffusion, der Desorption und der molekularen Strömung zu erweitern. Es sind bis heute für unkonventionelle Lagerstätten keine technischen Normen bezüglich der Messung petrophysikalischer Parameter im Labor veröffentlicht (Bustin, Bustin, & Cui, 2008). Dadurch kommt es häufig zu einer starken Schwankung der Ergebnisse (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010).

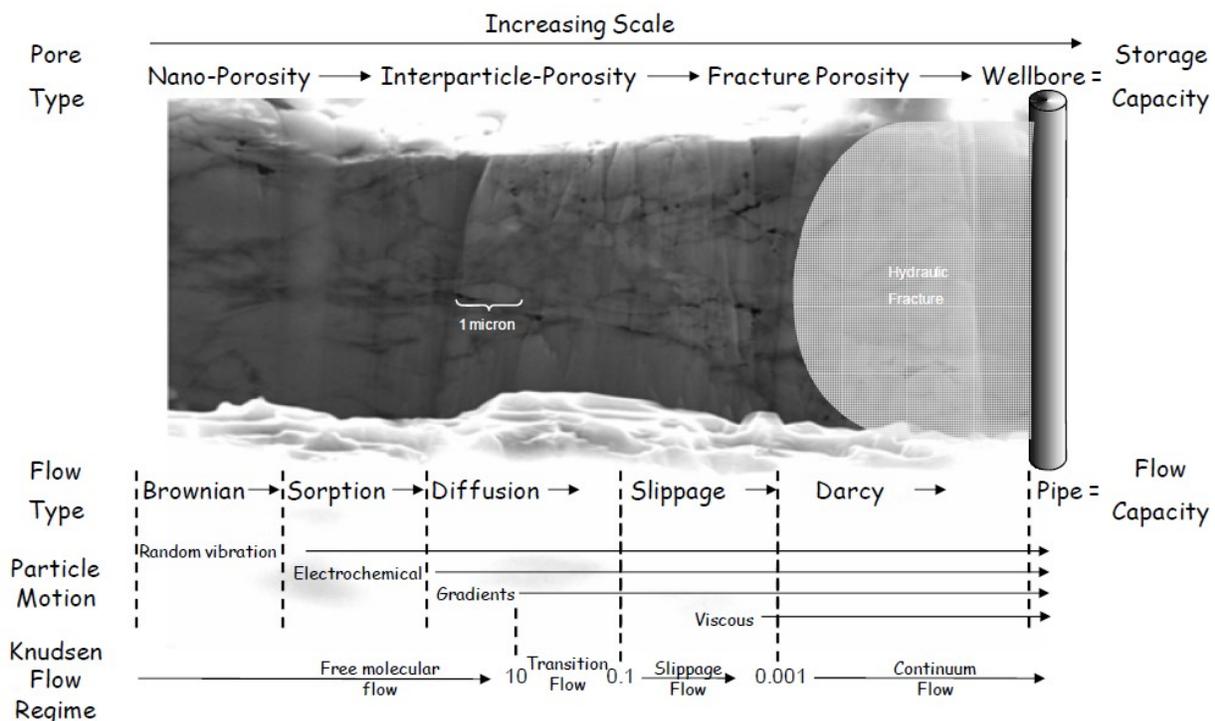


Abb. 4.20: Die Abbildung zeigt ein REM Bild der Porenstruktur einer devonischen Schiefergas-Formation. Bei Poren im Nanometer-Bereich ist vor allem die molekulare Strömung, die Desorption und die Diffusion von Bedeutung. Die Grenzen können mit Hilfe der Knudsen Zahl als das Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle zum Durchmesser der Porenhäule bestimmt werden (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010).

Das Modell nach Bustin, Bustin, & Cui (2008) differenziert die Strömung durch Fractures und der Matrix und stellt fest, dass für die Klüfte das Fließgesetz nach Darcy gültig ist (siehe Abb. 4.21). Bei einer Länge a und einer Klufthbreite b ergibt sich für die Durchflussrate q :

$$q = \frac{1}{12 * \eta} * h * b^3 * \frac{\Delta p}{a} \quad (11)$$

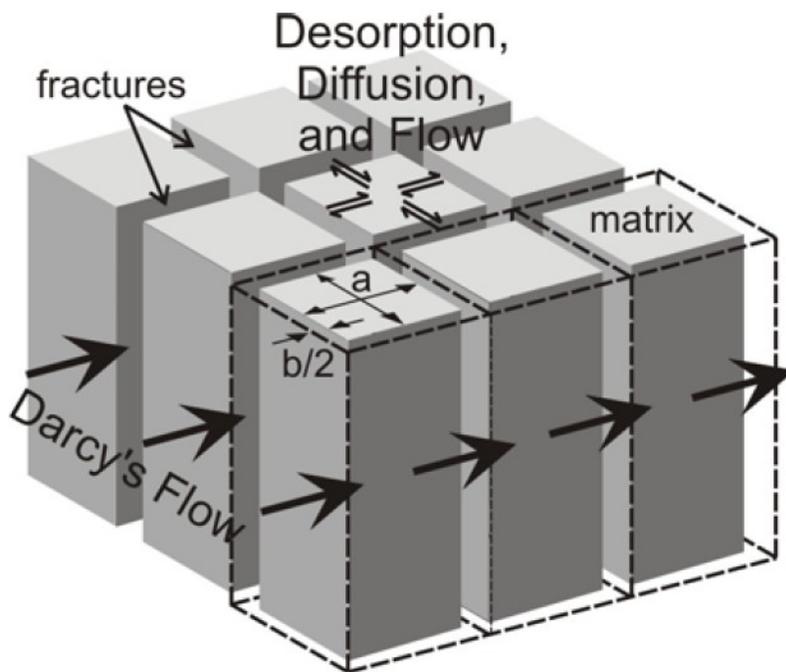


Abb. 4.21: Die Strömung in den Klüften und Rissen kann mit Darcy berechnet werden. Für die Matrix selbst ist das Fließgesetz nach Darcy um den Effekt der Diffusion, der Desorption und der molekularen Strömung zu erweitern. Ein numerisches 2-D Modell nach Bustin, Bustin, & Cui (2008).

Um realistische Permeabilitätswerte zu bekommen, ist es unbedingt notwendig die Messung unter dem in der Lagerstätte herrschenden Druck durchzuführen. Durch die Entspannung der Probe an der Oberfläche kommt es zu Rissen, die zusätzliche Wegigkeiten schaffen und so das Ergebnis verfälschen. Diese viel zu optimistischen Werte sind nicht repräsentativ für die Lagerstätte selbst und können zu falschen Rückschlüssen führen.

Die Messung der Permeabilität

Das im Labor verwendete Stickstoff-Permeameter von Vinci Technologies (siehe Abb. 4.22) ermöglicht eine steady-state Permeabilitätsmessung laut Manual im Bereich von 0,1 mD bis 10 D, obwohl im Petrophysiklabor der Montan Universität Leoben schon erfolgreich Messungen unter 0,1 mD durchgeführt wurden. Die hier angewandte Gleichung nach Darcy setzt laminare Strömung im Porenraum voraus. Ob nun laminare oder turbulente Strömung vorliegt, lässt sich mit der dimensionslosen Reynolds-Zahl bestimmen. Bei einer Reynolds-Zahl zwischen 1 und 10 herrscht eine zeitlich konstante laminare Strömung. Bei höheren Werten dominieren Trägheitskräfte und die Strömung ist turbulent. Zusätzlich müssen zwei Effekte bei der Messung der Permeabilität berücksichtigt werden. Zum einen der Forchheimer Effekt bei hohen Fließgeschwindigkeiten und dadurch turbulenter Strömung und zum anderen der Klinkenberg Effekt bei niedrigen Drücken und kleinen Porenhälsen.

Bei den vorliegenden permischen Tonsteinen ist der Forchheimer Effekt auszuschließen, jedoch ist die Klinkenberg Korrektur von großer Bedeutung. Die komplexe Porenstruktur im Nanometer Bereich ist nahe der mittleren freien Weglänge eines Gas Moleküls und da Gas im Gegensatz zu Flüssigkeiten durch den sogenannten „gas slippage effect“ eine endliche Geschwindigkeit an der Porenwand besitzt, wird die Permeabilität überschätzt. Durch Messungen bei unterschiedlichen Drücken ergibt die Korrektur die absolute Permeabilität die nun unabhängig vom jeweiligen Fluid ist. Dabei besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Permeabilität und dem Kehrwert der Druckdifferenz. Der Achsenabschnitt der Ordinate ergibt die nach Klinkenberg korrigierte Permeabilität.

Außerdem sind Gase kompressibel, jedoch Flüssigkeiten bei den hier aufgebrachten Drücken praktisch nicht. Daher muss Darcy's Gesetz um den Kompressibilitätsfaktor Z erweitert werden. Damit ergibt sich mit der Viskosität μ , der mittleren Temperatur T , dem Atmosphärendruck P_{Basis} , der Umgebungstemperatur T_{Basis} , der Länge des Kerns L , der Flussrate Q , dem Querschnitt A und der Druckdifferenz der Messung $\Delta P = (P_1^2 - P_2^2)$:

$$k_{\text{Gas}} = \frac{2 * \mu * Z * T * P_{\text{Basis}} * L * Q}{A * T_{\text{Basis}} * (P_1^2 - P_2^2)} \quad (12)$$

Die Messung im Labor erfolgte in der sogenannten Forward Position, bei der eine Druckdifferenz gegen den atmosphärischen Druck aufgebaut wird. Der Druck und der Durchfluss werden einzig und allein durch den Gasfluss reguliert. Die Probe selbst befindet sich während der Messung in einer Hassler Zelle mit einem Umschließungsdruck von 200 psi (ca. 13,8 bar).



Abb. 4.22: Das im Petrophysiklabor der Montanuniversität Leoben verwendete Stickstoff-Permeameter.

Die Auswertung und die Messergebnisse

Nach der Trocknung bei 70°C bis zur Massenkonstanz wurden die Proben im Stickstoff-Permeameter der Firma Vinci Technologies im sogenannten „forward“ Modus gemessen. Dabei wird der Gasfluss so lange reguliert, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Die mitgelieferte Software zeichnet den Meßvorgang auf und berechnet die Permeabilität nach dem Fließgesetz von Darcy. Diffusion, molekulare Strömung und Adsorptionseffekte werden dabei nicht berücksichtigt. Jene Proben die bereits eindeutig erkennbare durchdringende Risse zeigten, sind von der Messung ausgenommen, da das Ziel eine Abschätzung der Matrixpermeabilität war.

Das Histogramm der Permeabilitätswerte (siehe Abb. 4.23) zeigt eindeutig eine bimodale Verteilung, wobei die Matrixpermeabilitäten unter 0,1 mD liegen dürften. Der Grund für diese Annahme sind teilweise kleine makroskopisch sichtbare Risse in Proben mit 0,1 mD. Daher stellen alle Werte über 0,1 mD Permeabilitäten der Klüfte und Risse diverser Ausprägung (Kluftbreite, Kluftaußigkeit) dar. Diese Messwerte sind um einige Zehnerpotenzen höher als die der Matrix. Zum Beispiel ist die größte gemessene Permeabilität 5 mD. Die durchschnittliche Matrixpermeabilität liegt jedoch um zwei Zehnerpotenzen niedriger bei rund 0,05 mD.

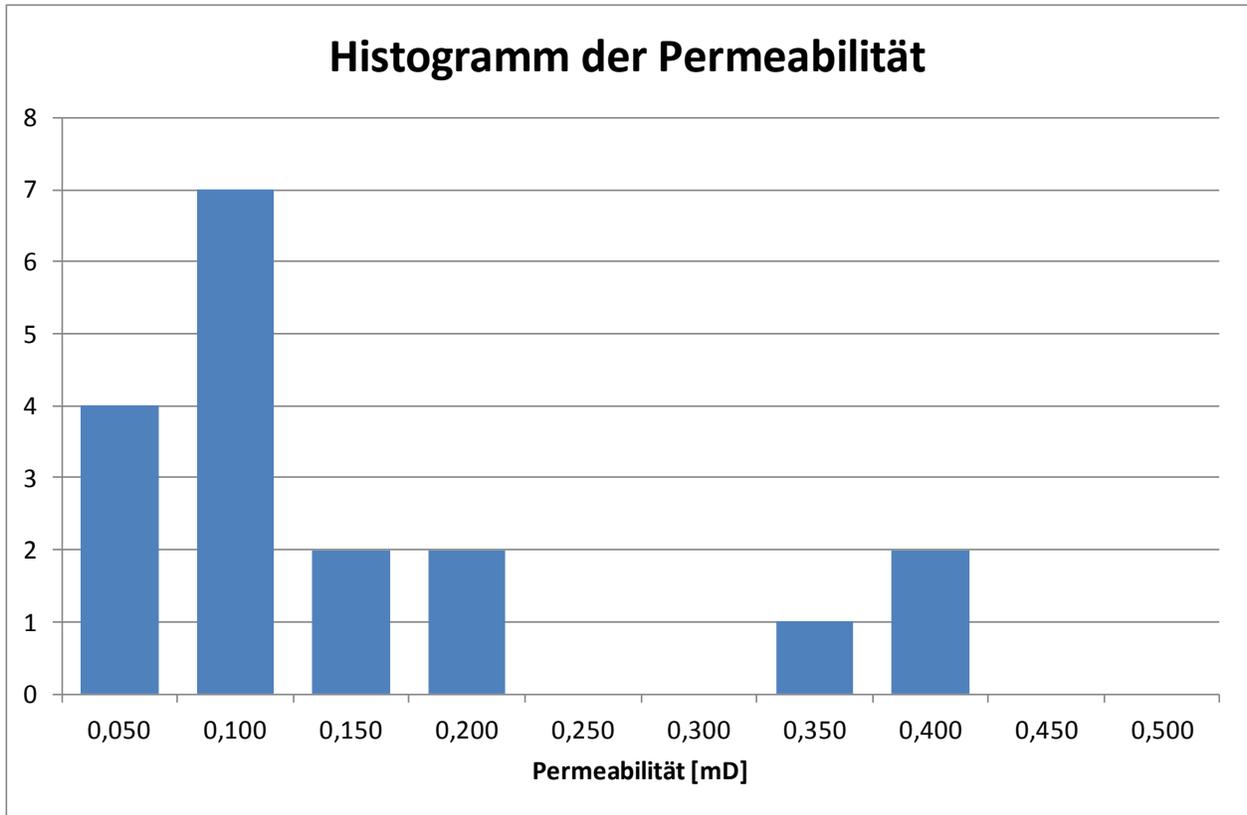


Abb. 4.23: Das Histogramm der Permeabilitätswerte der untersuchten Kerne (mit Ausnahme von AV 1).

Bei allen gemessenen Proben wurde außerdem wie exemplarisch an BH 4 in Abb. 4.24 gezeigt der Klinkenberg-Effekt durch lineare Extrapolation der Messwerte ermittelt. Der Schnittpunkt mit der y-Achse gibt die Permeabilität unabhängig vom Fluid wieder.

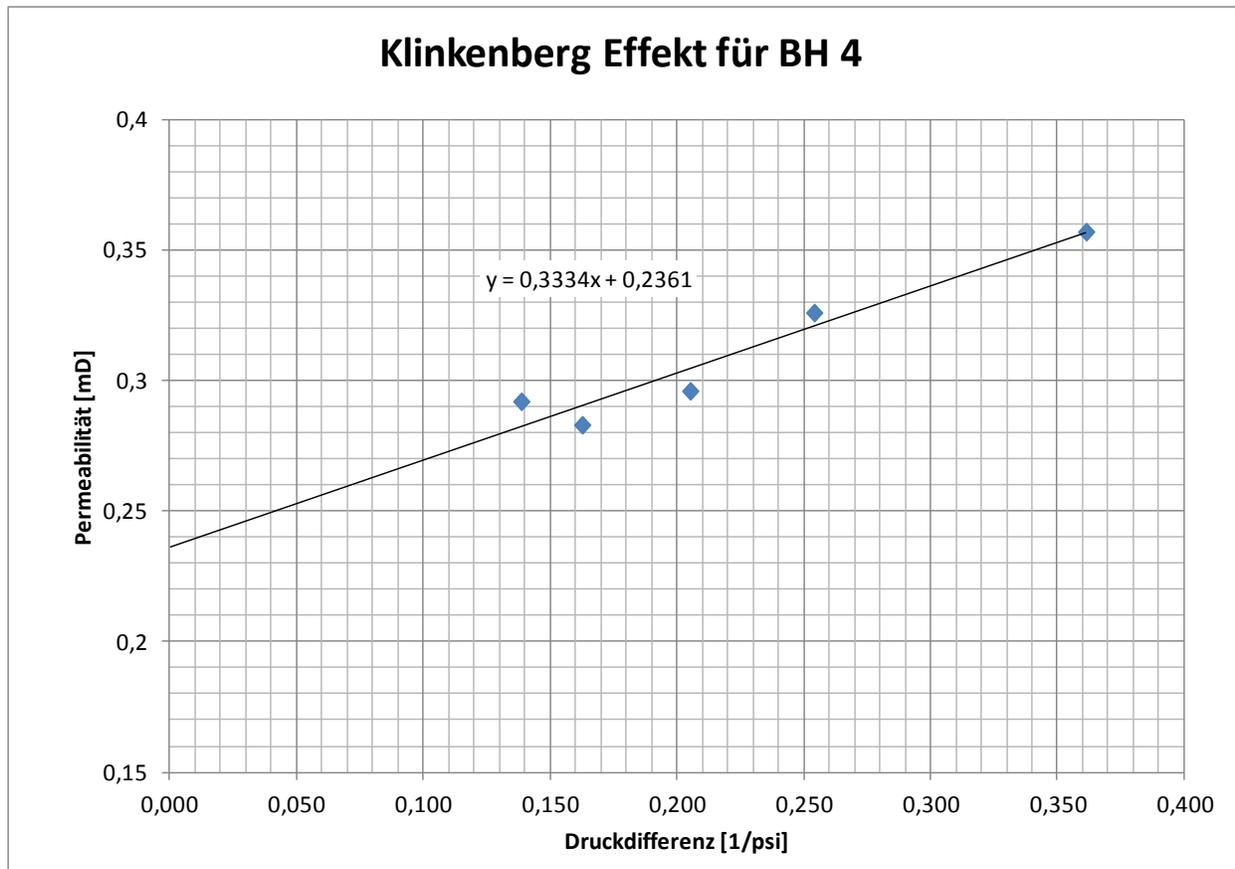


Abb. 4.24: Die Klinkenberg Korrektur für die Probe BH 4 ergibt eine Permeabilität für Flüssigkeiten von ca. 0,236 mD anstatt der mit Stickstoff gemessenen 0,311 mD.

Bei einem Vergleich der Matrixpermeabilitäten horizontal und vertikal zum Bohrkern zeigt sich eine Verteilung der Werte (siehe Abb. 4.25) ohne erkennbare Tendenz einer Anisotropie. Die Streuung der Einzelwerte ist damit eher Ausdruck einer Heterogenität. Die Permeabilitäten horizontal und vertikal schwanken zwischen 0,049 und 0,062 mD.

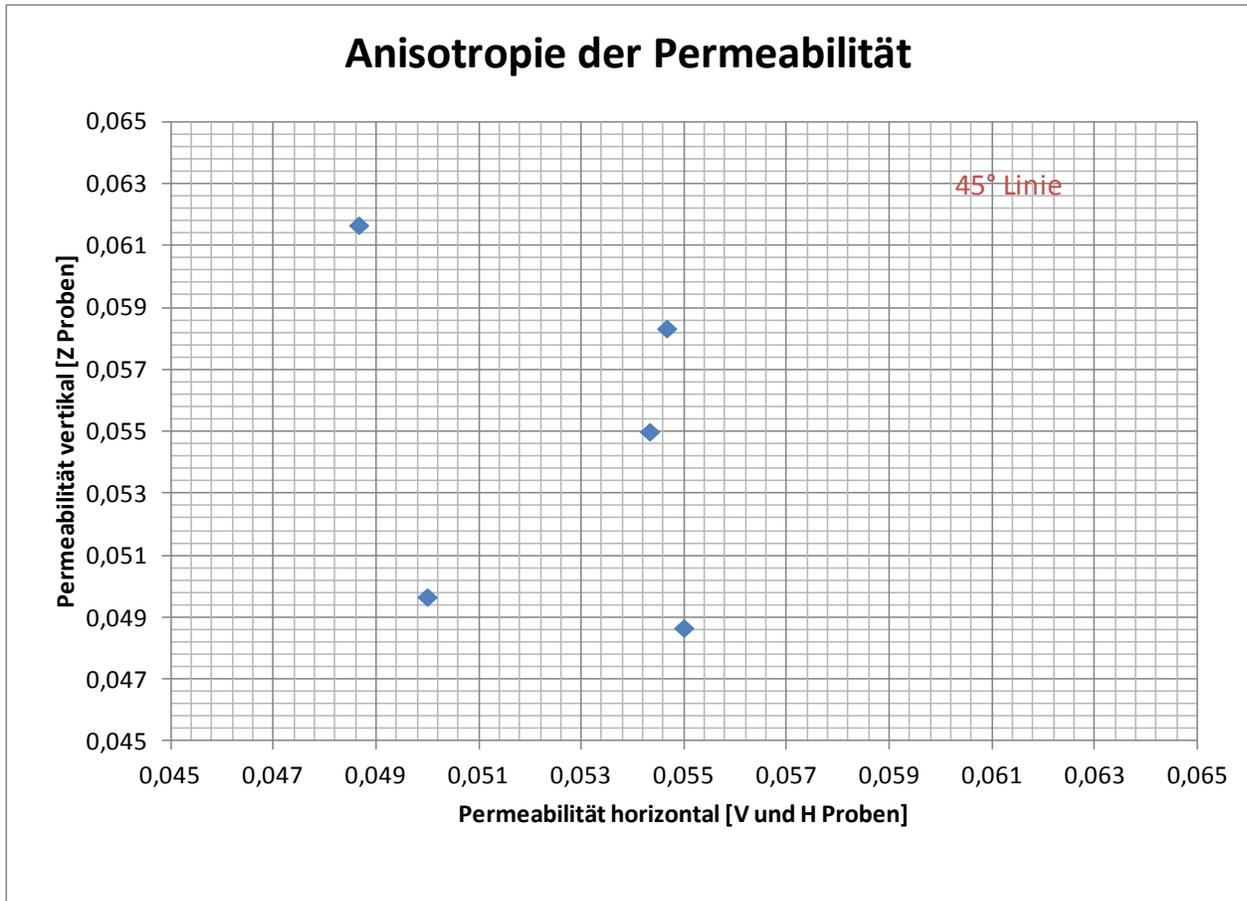


Abb. 4.25: Die Permeabilität horizontal gegen die Permeabilität vertikal in mD ergeben eine Abschätzung der Anisotropie der Formation.

An jedem Kern wurden drei bis fünf Messungen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt und die Klinkenberg korrigierte Permeabilität berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.26 zusammengefasst.

Messung der Permeabilität

Verantwortliche Person: Oliver Hausberger
 Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
 Datum: August und September 2012
 Messgerät: Gasperm Vinci Technologies

ID	time	Permeability [mD]					average	Klinkenberg
		1	2	3	4	5		
AV_1	14:00	4,447	4,576	4,718			4,580	4,578
AV_2	[23.08]	0,055	0,055	0,055			0,055	0,055
AH_1	17:00	0,107	0,107	0,110			0,108	0,022
BH_1	12:00	0,050	0,050	0,050			0,050	0,050
BH_2	[24.08]	0,176	0,173	0,172			0,174	0,160
BH_3	l	0,053	0,054	0,056			0,054	0,054
BH_4	v	0,357	0,326	0,296	0,283	0,292	0,311	0,236
BV_2	17:00	0,050	0,049	0,048			0,049	0,010
CH_1	10:00	0,056	0,055	0,054			0,055	0,021
CH_3	[31.08]	0,052	0,047	0,047			0,049	0,028
CH_4	l	0,161	0,174	0,167			0,167	0,167
CV_2	l	0,330	0,349	0,381			0,353	0,353
CV_3	l	0,054	0,055	0,055			0,055	0,055
CV_4	v	0,141	0,133	0,142	0,143		0,140	0,140
DH_2	16:30	0,382	0,377	0,384			0,381	0,380
AZ_1	09:00	0,049	0,048	0,049			0,049	0,049
AZ_2	[14.09]	0,050	0,049	0,050			0,050	0,048
BZ_1	l	0,055	0,055	0,055			0,055	0,055
CZ_1	v	0,058	0,061	0,066			0,062	0,060
CZ_2	13:00	0,058	0,058	0,059			0,058	0,055

Abb. 4.26: Die Ergebnisse der Messung der Permeabilität.

4.6. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit elastischer Wellen

Die Grundlage der seismischen Methoden bildet die Elastizitätstheorie. In diese Theorie wird die an der Oberfläche eines Körpers wirkende Kraft mit seiner Deformation verknüpft. Für seismische Messungen wie z.B. die durchgeführte Ultraschalluntersuchung wird infolge der geringen Verformungen und der kurzen Belastungszeit (Frequenz der Welle) meist elastisches Verhalten angenommen, wobei bei statischen Verformungsversuchen elastische und nichtelastische Verformungen auftreten.

. So würde ich das aber nicht schreiben (jeder Besitzer einer Dampfwalze würde pleite gehen!). Vorschlag: Für seismische Messung (und Ultraschalluntersuchungen) wird infolge der geringen Verformungen und der kurzen Belastungszeit (Frequenz) meist elastisches Verhalten angenommen, bei statischen Verformungsversuchen treten elastische und nichtelastische Verformungen auf.

Das Hook'sche Gesetz beschreibt unter der Voraussetzung das die Verformungen klein sind, den Zusammenhang zwischen elastischer Deformation und einwirkender Kraft. Von besonderer Bedeutung für petrophysikalische Untersuchungen ist der Fall der Isotropie und der transversalen Isotropie. Das Hook'sche Gesetz setzt sich allgemein in der Tensor-Schreibweise aus dem Elastizitätsmodul C , der Dehnung ϵ und der Spannung σ zusammen (13).

$$\sigma_{ik} = C_{iklm} * \epsilon_{lm} \quad (13)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der beiden voneinander unabhängigen Raumwellen (Longitudinal- und Schwerwelle) stehen im Zusammenhang mit den Elastizitätsparametern und der Dichte (Schön, 2011).

Im isotropen Fall können aus zwei bekannten Parametern wie z.B. den Lamekonstanten μ sowie λ alle übrigen berechnet werden. Die erste Raumwelle, die in Ausbreitungsrichtung schwingt und als Longitudinalwelle v_p bezeichnet wird, berechnet

sich aus der Poissonzahl ν und dem Elastizitätsmodul E (= young`s modulus) in folgender Weise:

$$v_p = \sqrt{\frac{E}{\rho} * \frac{1 - \nu}{(1 + \nu) * (1 - 2 * \nu)}} \quad (14)$$

Die Schwerwelle v_s als zweite Raumwelle ergibt sich aus:

$$v_s = \sqrt{\frac{E}{\rho} * \frac{1}{2 * (1 + \nu)}} \quad (15)$$

Schiefergesteine gelten annähernd als sogenanntes transversales isotropes Medium. Dabei gibt Thomson (1986) die Gleichungen zur Berechnung an. Neben der Dichte müssen weitere fünf Geschwindigkeiten in bestimmten Winkeln gemessen werden um den Elastizitätstensor vollkommen beschreiben zu können. Die übliche Vorgehensweise bei nicht bekannter oder nicht makroskopisch sichtbarer Anisotropie ist anfänglich eine reine Annahme der Symmetrie. Entsprechend dieser Symmetrie bohrt man drei Kerne im Winkel von 0° , 45° und 90° aus dem vorliegenden Probekörper und bestimmt die Scher- und Longitudinalwellengeschwindigkeiten (siehe Abb. 4.27). Da ein Parameter (C_{44}) gleich drei Mal gemessen wird, bietet sich hier ein einfacher Nachweis über die Gültigkeit der getroffenen Annahme der Symmetrie. Die Berechnung der fünf elastischen Parameter nach Thomson (1986) ist wie folgt:

$$v_{p,0^\circ} = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}} \quad (16)$$

$$v_{sh,0^\circ} = v_{sv,0^\circ} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

$$\varepsilon = \frac{C_{11} - C_{33}}{2 * C_{33}}$$

$$\gamma = \frac{C_{66} - C_{44}}{2 * C_{44}}$$

$$\delta = \frac{(C_{66} - C_{44})^2 - (C_{33} - C_{44})^2}{2 * C_{44} * (C_{33} - C_{44})}$$

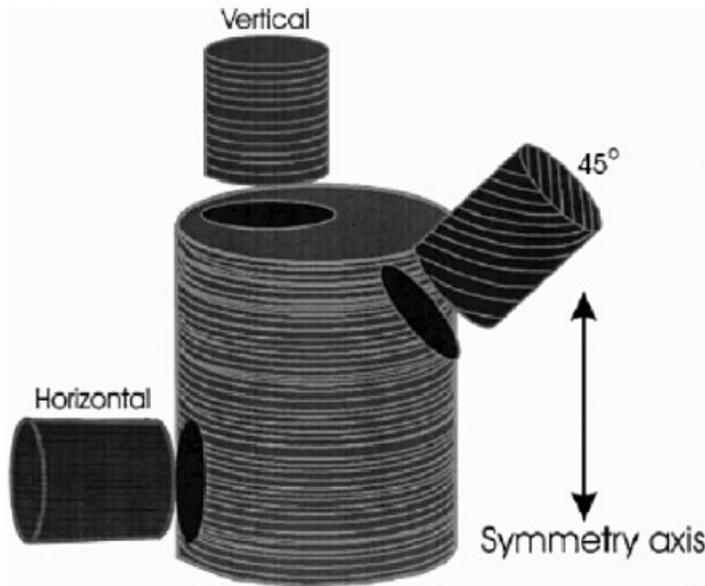


Abb. 4.27: Die Beprobung durch drei Kerne zur Bestimmung des Elastizitätstensors des transversal isotropen Mediums (Wang, 2002).

Die Parameter ϵ und γ kennzeichnen die Anisotropie der seismischen Wellen. Bei Verwendung der Gleichungen von Thomson (1986) gilt, dass die beiden genannten Anisotropiefaktoren kleiner als 10% sein müssen. Vor allem bei Schiefergesteinen kann dieser Wert leicht überschritten werden. In solchen Fällen stellen die Formeln von Berryman (2008) eine bessere Alternative dar (Sondergeld & Rai, 2011).

Für eine erfolgreiche Stimulation der Lagerstätte ist die Brüchigkeit (= brittleness) der erdgasführenden Gesteine entscheidend. Zur Beschreibung und Einteilung dient zum einen die Poissonzahl und zum anderen der E-Modul. Die Fähigkeit der Gesteine unter Einwirkung einer Spannung zu brechen wird dabei durch die Poissonzahl beschrieben. Bei Erfüllung des Bruchkriteriums ist der E-Modul maßgeblich für die Art der Ausbildung einer Kluft. Durch Kombination dieser beiden Faktoren ist eine Unterscheidung zwischen duktilen und spröden Bereichen in der Lagerstätte möglich. Je niedriger die Poissonzahl und je höher der E-Modul desto spröder das Gestein und desto effizienter das hydraulische „Aufbrechen“ der Formation (Rickman, Mullen, Grieser, & Kundert, 2008). Ein typischer oft in der Literatur zitierter „Cutoff“ Wert ist ein E-Modul von 34,5 MPa und eine Poissonzahl von 0,25 (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010). Die

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Abschätzung der Brüchigkeit kann über die elastischen Kennwerte wie der Poissonzahl und dem E-Modul sowie über die Mineralogie erfolgen.

Einige Werte wichtiger petrophysikalischer Größen wie auch dem E-Modul und der Poissonzahl der Shale Gas Formation Eagle Ford sind in Abb. 4.28 zusammengefasst.

	<u>Minimum</u>	<u>Maximum</u>
—		
TOC, %	2	6
Porosity, %	8	18
Water saturation, %	7	31
Permeability, nanoDarcies	1	800
Young's Modulus, psi	1.00e10 ⁶	2.00e+10 ⁶
Poisson's ratio	0.25	0.27

Abb. 4.28: Ergebnisse der Untersuchung an Bohrkernen des Eagle Ford Shale (Mullen J. , 2010).

Die Messung der Kompressions- und Scherwellengeschwindigkeit

Zur Messung der Ultraschallwellengeschwindigkeiten wird die zylindrische Probe in Längsrichtung zwischen einem Sender und einem Empfänger mit konstantem Anpressdruck (5 Bar) eingespannt (siehe Abb. 4.29). Ein generierter Impuls (Dirac Impuls) wird mit Hilfe des inversen Piezoeffekts im Sender in einen mechanischen Impuls transformiert. Diese so erzeugte mechanische Welle durchläuft die Probe in Längsrichtung und wird am Empfänger aufgezeichnet. Die Messung erfolgte an P-Wellen Prüfköpfen sowie P- und S-Wellen Prüfköpfen. Zur Identifikation der Ersteinsätze diente ein an der Montanuniversität entwickeltes Programm in MatLab, welches zur automatischen Erkennung das Akaike Information Criterion benutzt. Dies ermöglicht die Berechnung der sogenannten Semblance, anhand derer der Einsatz und somit bei Eingabe der Höhe der Probe die seismischen Geschwindigkeiten berechnet werden können.

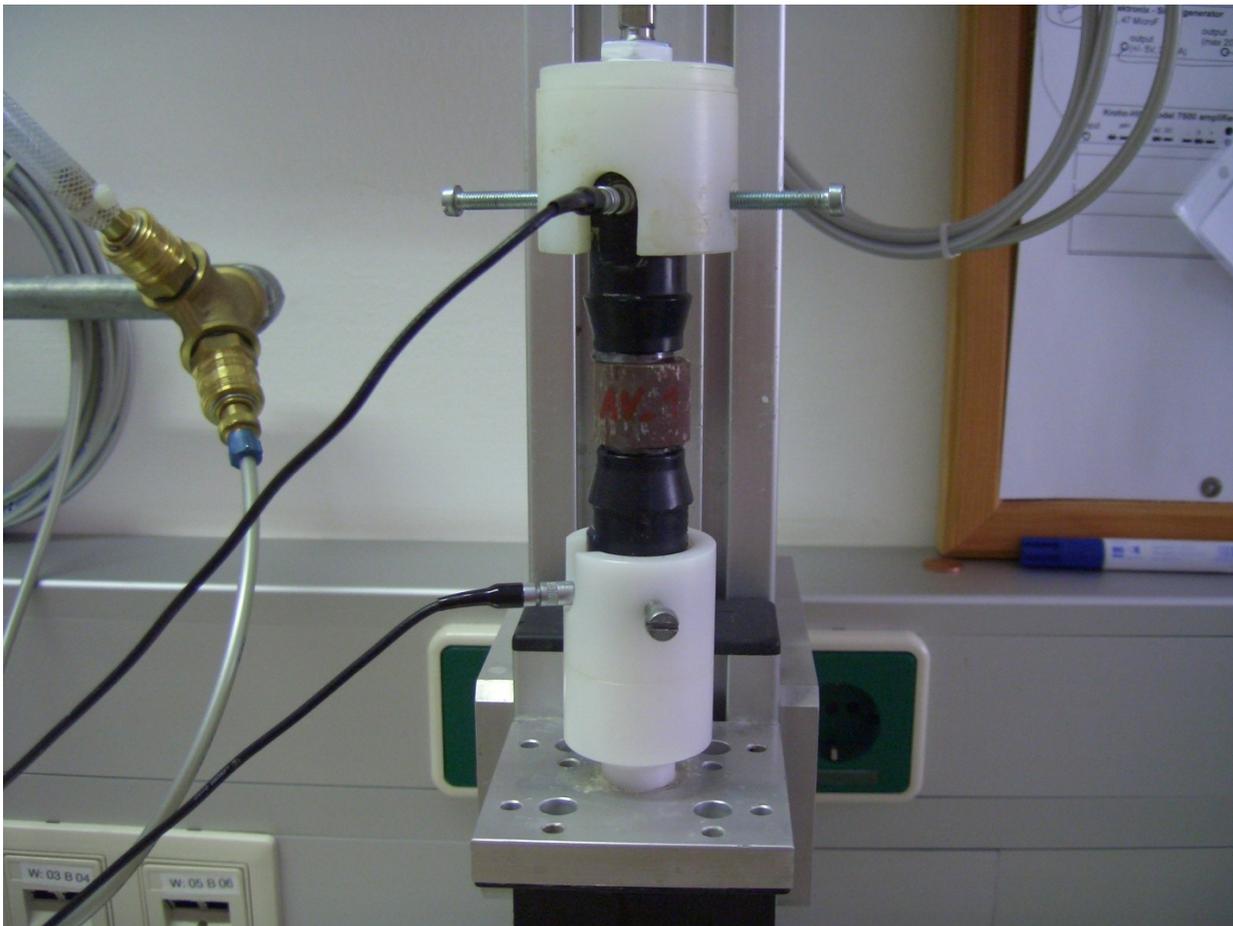


Abb. 4.29: Das Ultraschallmessgerät im Petrophysiklabor der Montanuniversität Leoben.

Die Auswertung und die Messergebnisse

Da eine Anisotropie makroskopisch an den Kernen nicht zu beobachten war, wurde die Symmetrieachse entlang der Bohrung zu Anfang angenommen. Diese Annahme bestätigte sich bei den Kernen der Gruppe 1 durch ähnliche Scherwellengeschwindigkeiten der Richtungen H und V (siehe Tabelle 4.2). Dadurch ergibt sich ein unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit derselbe Thomson Parameter C_{44} . Jedoch ist dies bei den Kernen der Gruppe 2 definitiv nicht der Fall. Hier sind Unterschiede in der Ausbreitungsgeschwindigkeit der beiden parallel zur Schichtung liegenden Wellen von über 450 m/s zu beobachten. Aus diesem Grund wurden für die Berechnung der Anisotropiefaktoren nur Kerne der Gruppe 1 gewählt. Grundsätzlich sind die Geschwindigkeiten normal auf die Symmetrieachse größer als entlang der Achse. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Die schwache Anisotropie erlaubt die Verwendung der Formeln nach Thomson (1986).

Tabelle 4.8: Dargestellt sind die P-Wellen Anisotropie ϵ und die S-Wellen Anisotropie γ von Kernen der Gruppe 1 (Abschnitt A und D).

	ϵ	γ
A	5,6%	4,8%
A	5,7%	6,0%
D	2,1%	3,2%

Für die weitere Berechnung des E-Moduls und der Poissonzahl wird Isotropie angenommen. Bei der relativ schwachen Anisotropie sollte diese Näherung zulässig sein.

Im Model nach Rickman et al. (2008) wird aus statischen elastischen Kennwerten ein Brittleness-Index berechnet. Die Messung der benötigten statischen Eingangsgrößen erhält man nun entweder direkt aus dem einaxialen Druckversuch oder durch Umrechnung der dynamischen Größen aus den Bohrlochdaten bzw. der Ultraschallmessung im Labor. Durch Einsetzen in die Gleichung (17) können aus den dynamischen Größen die benötigten statischen Parameter definiert werden. Das Verhältnis zwischen dynamischem und statischem E-Modul ist bei den meisten

Gesteinen der unkonventionellen Lagerstätten wie auch Shale Gas eine nahezu quadratische Funktion. Bei der Poissonzahl ist für praktische Zwecke keine Anpassung notwendig (Mullen, Roundtreem, & Barree, 2007).

$$E_{statisch} = \left(\frac{E_{dynamisch}}{3,3674} \right)^{2,041} \quad (17)$$

oder

$$E_{statisch} = E_{dynamisch} * (0,8 - \phi_{total})$$

$$\mu_{statisch} = \mu_{dynamisch}$$

In Abb. 4.31 sind die elastischen Parameter der Proben zusammengefasst dargestellt. Der statische E-Modul wurde dabei über die Porosität (der Maximalwert jeglicher Porositätsversuche) berechnet und ist daher ca. 80% vom dynamischen E-Modul. Auffallend ist die geringe Streubreite der Poissonzahl.

Vergleiche mit US amerikanischen Shale Gas Formationen zeigt, dass die Poissonzahl mit 0,29 und der statische E-Modul mit ca. 47 GPa höher als der Durchschnitt liegt (siehe Abb. 4.30). Abb. 4.32 zeigt den E-Modul und die Poissonzahl einiger wichtiger Gesteine.

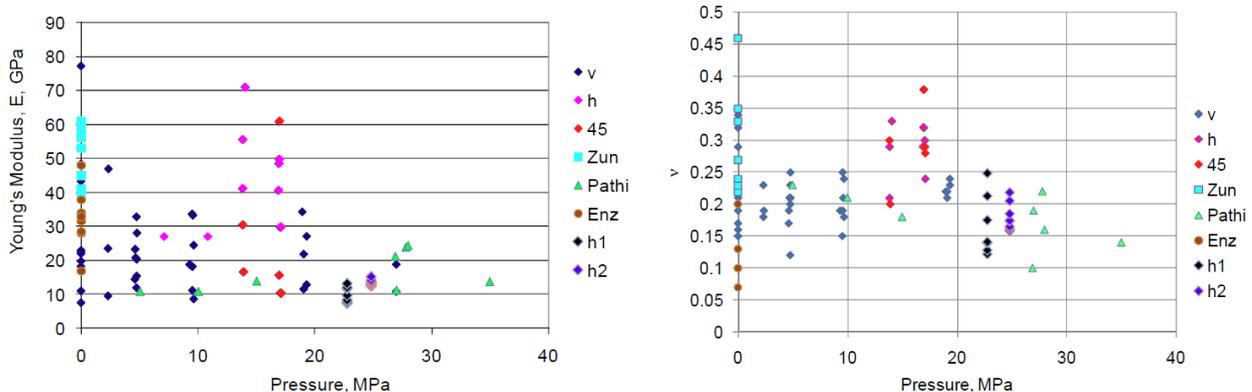


Abb. 4.30: Einige Werte für den statischen E-Modul und der Poissonzahl für Shale Gas Formationen (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller
Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

ID	Lamekonstanten		E-Modul [GPa]	E-Modul [GPa]	Poissonzahl
	λ	μ	dynamisch	statisch	
AH_1	32,76	23,72	61,21	48,50	0,29
AH_2	32,75	23,54	60,77	48,58	0,29
AH_3	30,03	22,80	58,57	46,49	0,28
AH_4	32,61	23,55	60,78	48,08	0,29
AV_1	32,38	23,42	60,42	47,63	0,29
AV_2	34,38	24,49	63,28	50,36	0,29
AV_3	32,67	23,63	60,97	48,28	0,29
AV_4	32,70	23,74	61,23	48,45	0,29
BH_1	32,63	23,55	60,78	48,15	0,29
BH_2	34,26	24,63	63,59	50,22	0,29
BH_3	34,78	24,89	64,28	50,91	0,29
BH_4	33,15	23,84	61,54	48,67	0,29
BV_1	32,57	23,52	60,69	48,14	0,29
BV_2	34,72	24,85	64,19	50,87	0,29
BV_3	33,84	24,31	62,76	50,02	0,29
BV_4	33,31	24,10	62,18	49,13	0,29
CH_1	31,14	22,52	58,12	46,05	0,29
CH_2	32,83	23,61	60,95	47,92	0,29
CH_3	27,33	20,15	51,91	41,06	0,29
CH_4	30,87	22,46	57,93	45,69	0,29
CV_1	32,42	23,42	60,43	47,84	0,29
CV_2	33,05	23,80	61,44	48,53	0,29
CV_3	32,79	24,19	62,31	49,28	0,29
CV_4	33,15	23,90	61,69	48,61	0,29
DH_1	29,41	21,57	55,59	43,57	0,29
DH_2	30,33	22,16	57,13	44,85	0,29
DH_3	30,34	22,19	57,21	45,24	0,29
DV_1	31,87	23,12	59,64	46,67	0,29
DV_2	29,76	21,74	56,04	44,04	0,29
DV_3	30,80	22,39	57,74	45,61	0,29
AZ_1	29,80	21,79	56,16	44,93	0,29
AZ_2	28,04	20,74	53,40	42,72	0,29
BZ_1	26,44	19,64	50,54	40,43	0,29
CZ_1	27,00	19,96	51,39	41,12	0,29
CZ_2	29,13	21,48	55,32	44,26	0,29

Abb. 4.31: Die elastischen Parameter der Kerne.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

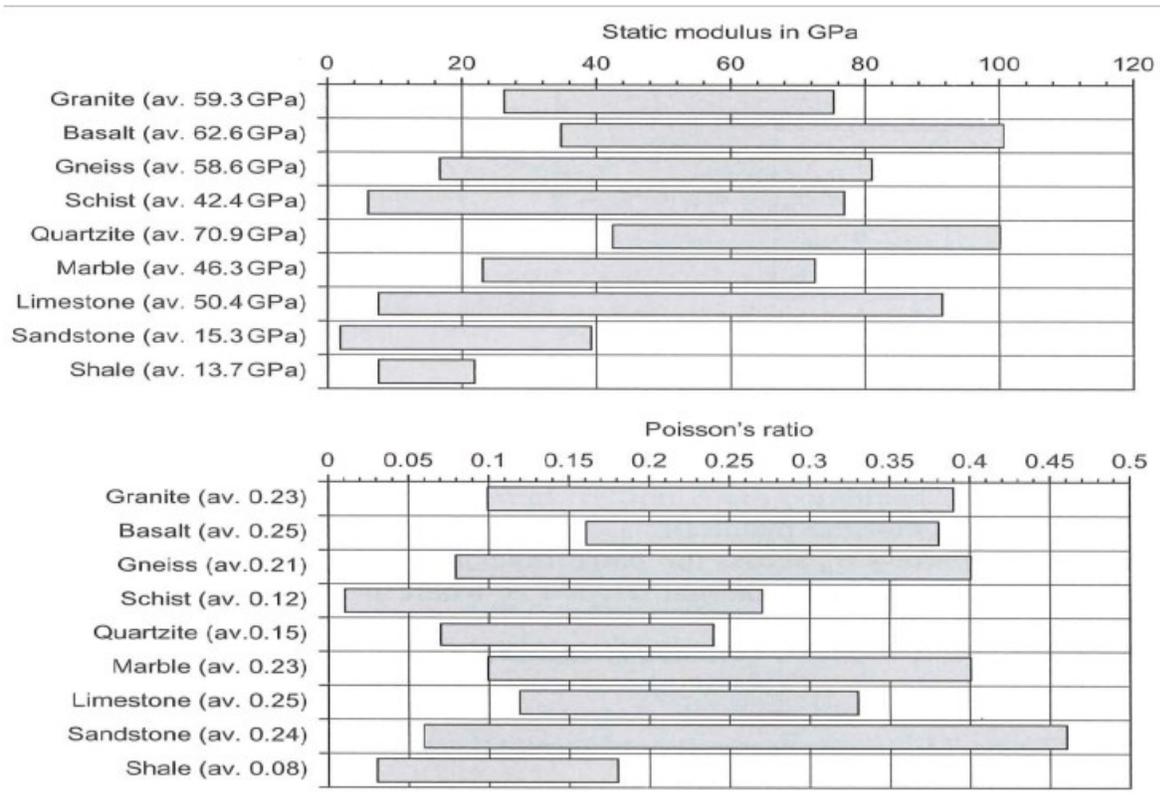


Abb. 4.32: Der E-Modul und die Poissonzahl für unterschiedlichste Gesteine (Schön, 2011 nach Tabelle von Johnson & DeGraff, 1988)

Zur Berechnung des Brittleness-Index werden die erhaltenen statischen Kennwerte in die folgenden Gleichungen eingesetzt (Rickman, Mullen, Grieser, & Kundert, 2008):

$$E_{spröd} = \frac{E_{statisch}^{-1}}{7} \text{ [psi]} \quad (18)$$

$$\nu_{spröd} = \frac{\nu_{statisch} - 0,4}{-0,25}$$

$$B_{Rickman} = \frac{E_{spröd} + \nu_{spröd}}{2} * 100 \text{ [%]}$$

In Abb. 4.33 sind die elastischen Kennwerte mit dem berechneten Brittleness-Index für Proben des Barnett Shales dargestellt. Im linken unteren Eck finden sich die Gesteine mit sprödem Charakter. Hier ist eine Stimulation der Lagerstätten sehr effizient. Hingegen zeigen grüne Punkte Gesteine an, die vielmehr als Abdichtung der Lagerstätte gelten und sich unter Spannung eher duktil verhalten.

Das Ergebnis der Berechnung des Brittleness-Index für die Kerne der permischen Tonsteine des Norddeutschen Beckens zeigt hohe Werte. Damit sind diese Gesteine extrem spröde und somit wäre eine hydraulische Stimulation der Lagerstätte äußerst effizient. Obwohl die Poissonzahl nicht unbedingt niedrig ist, sind die Werte für den E-Modul entsprechend hoch. Inwiefern diese Berechnung nach Rickman et al. (2008) auch für die permischen Tonsteine des Norddeutschen Beckens anwendbar ist, ist vermutlich erst mit anderen Methoden wie z. B. einem einaxialen Druckversuch zu klären.

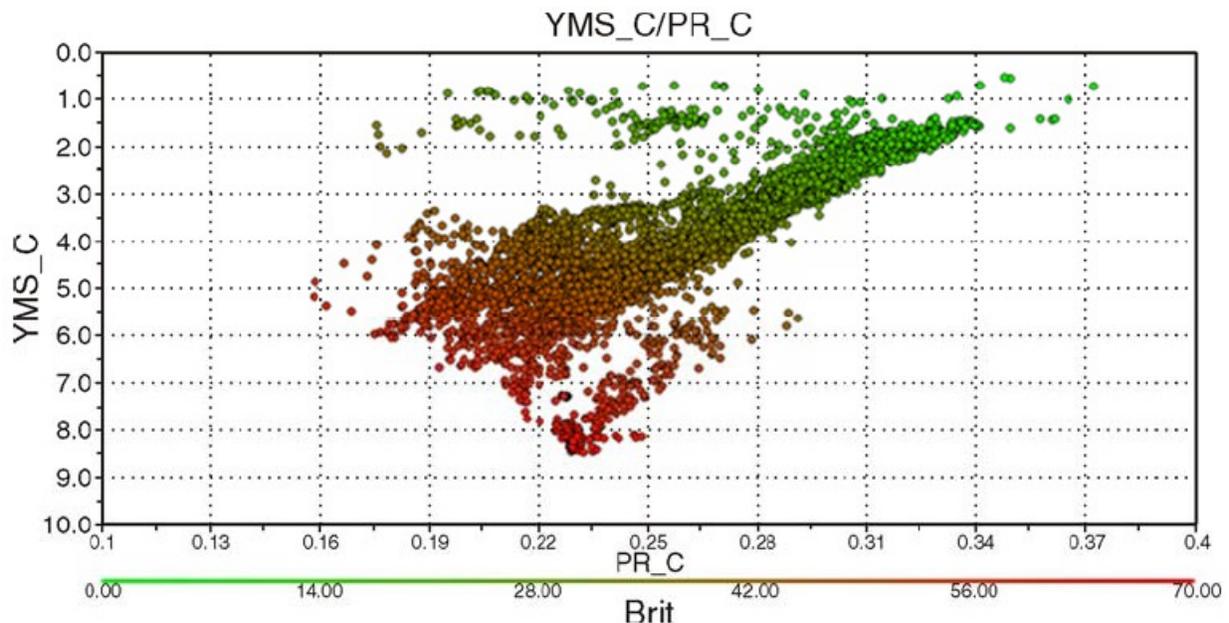


Abb. 4.33: Die Poissonzahl und der E-Modul einiger Formationen des Barnett Shales mit berechnetem Brittleness-Index in Prozent. Eine niedrige Poissonzahl und ein hoher E-Modul kennzeichnen spröde Gesteine (rote Punkte) mit einem hohen Index (Rickman, Mullen, Grieser, & Kundert, 2008).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

E spröd [10 ⁶ psi]	v spröd	Brittleness Index (Rickman) [%]
0,86	0,44	65
0,86	0,44	65
0,82	0,46	64
0,85	0,44	65
0,84	0,44	64
0,90	0,43	67
0,86	0,44	65
0,86	0,44	65
0,85	0,44	65
0,90	0,44	67
0,91	0,43	67
0,87	0,44	65
0,85	0,44	65
0,91	0,43	67
0,89	0,44	66
0,88	0,44	66
0,81	0,44	63
0,85	0,44	64
0,71	0,45	58
0,80	0,44	62
0,85	0,44	64
0,86	0,44	65
0,88	0,45	66
0,86	0,44	65
0,76	0,45	60
0,79	0,44	62
0,79	0,44	62
0,82	0,44	63
0,77	0,44	61
0,80	0,44	62
0,79	0,44	62
0,74	0,45	60
0,69	0,45	57
0,71	0,45	58
0,77	0,45	61

Abb. 4.34: Der berechnete Brittleness-Index nach Rickman et al. (2008) für die permischen Tonsteine des Norddeutschen Beckens.

Die Berechnung des Brittleness-Index unter Zuhilfenahme der Mineralogie erfolgt wie in Gleichung (19) dargestellt über das Volumen der Tonminerale, das Volumen der Karbonate sowie die Summe der Volumina Quarz, Feldspat und Glimmer (Jarvie, Hill, Ruble, & Pollastro, 2007).

$$B_{Jarvie} = \frac{V_{Quarz}}{V_{Quarz} + V_{Karbonate} + V_{Tonminerale}} \quad (19)$$

Für diesen Index ergibt sich aus den Daten der Röntgendiffraktometrie ein Wert von 78% und dieser liegt im Vergleich zum Brittleness Index nach Rickman et al. (2008) mit durchschnittlich 64% etwas höher.

Auch dieser Index nach Jarvie zeigt einen extrem hohen Wert, der entsprechend der Abb. 2.19 bei den in der Lagerstätte herrschenden hohen Temperaturen nur thermische Gasbildung ermöglicht. In anderen Worten falls genügend TOC bzw. freies oder adsorbiertes Schiefergas in den Tonsteinen vorhanden ist, hat diese Formation äußerst hohes Shale Gas Potential.

Die elastischen Parameter dienen unter anderem auch der Analyse der Kluftweite sowie der Spannung, die nötig ist um die Kluft offen zu halten (= closure stress). Mit Hilfe dieser vorgestellten Größen ist eine erste Optimierung der Stimulation einer unkonventionellen Erdgaslagerstätte möglich (Rickman, Mullen, Grieser, & Kundert, 2008).

In der nachfolgenden Abbildung sind nochmals die Kompressions- und Scherwellengeschwindigkeiten aller Kerne aufgelistet. Die beiden Messmethoden mit P- bzw. P- und S-Wellen Prüfköpfen ergaben keine signifikanten Unterschiede. Die S- und P-Wellengeschwindigkeiten der mit Wasser gesättigten Kerne liegen jedoch teilweise deutlich niedriger als die der trockenen Kerne. Dies könnte auf Reaktionen der Tone im Kontakt mit Wasser zurückzuführen sein. Im Mittel sind die Geschwindigkeitsunterschiede bei der Kompressionswelle 240 m/s und bei der Scherwelle 440 m/s (siehe Abb. 4.35).

Ultraschallmessung

responsible person: Oliver Hausberger
 project: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
 date: August, September und Oktober 2012
 device: P-Wellen bzw. P- und S-Wellen Prüfkopfverfahren
 processing: Mathematica und MatLab

ID	time	average s-wave velocity [m/sec]	average p-wave velocity [m/sec]	average s-wave velocity saturated [m/sec]	average p-wave velocity saturated [m/sec]
AH_1	12:12	2930,30	5387,98	2463,78	5143,60
AH_2	[09.08]	2921,70	5380,50	2534,90	5237,30
AH_3		2882,35	5249,43	2364,78	4968,20
AH_4		2923,03	5377,40	2395,40	5031,35
AV_1		2903,80	5340,73	2473,00	5037,55
AV_2		2977,33	5493,23	2468,85	5117,85
AV_3		2934,28	5396,55	2470,33	5132,50
AV_4		2936,53	5396,93	2449,43	5086,23
BH_1		2928,13	5387,88	2417,03	5080,15
BH_2		2981,50	5490,35	2481,85	5179,20
BH_3		3009,60	5547,28	2595,60	5354,40
BH_4		2952,33	5436,23	2517,33	5174,70
BV_1		2927,65	5386,33	2451,60	5090,13
BV_2		3002,68	5534,28	2612,60	5364,03
BV_3	v	2968,80	5467,90	2435,13	5119,95
BV_4	16:45	2956,45	5437,00	2507,33	5149,98
CH_1	08:00	2884,03	5304,30	2532,15	5133,48
CH_2	[10.08]	2940,55	5414,63	2506,05	5199,45
CH_3		2719,75	4982,38	2546,07	5283,83
CH_4		2843,50	5223,13	2317,60	4860,65
CV_1		2917,28	5366,90	2473,75	5073,30
CV_2		2951,55	5433,20	2595,45	5295,35
CV_3		2979,63	5457,78	2586,80	5193,40
CV_4		2937,78	5406,60	2511,05	5109,70
DH_1		2787,13	5111,30	2292,00	4804,00
DH_2		2823,40	5181,77	2341,30	4910,83
DH_3		2827,50	5188,45	2329,20	4885,75
DV_1		2885,05	5302,90	2352,00	4934,70
DV_2	v	2792,65	5126,03	2291,90	4806,70
DV_3	10:45	2840,20	5218,43	2300,90	4825,95
AZ_1	14:00	2818,28	5171,95	2364,30	4964,65
AZ_2	[06.09]	2747,43	5030,20	2390,60	4795,10
BZ_1		2673,03	4889,97	2225,10	4657,07
CZ_1	v	2706,40	4955,70	2442,45	4961,70
CZ_2	16:00	2802,10	5133,48	2432,05	5111,25

Abb. 4.35: Die Ergebnisse der Ultraschallmessung.

4.7. Die magnetische Suszeptibilität

Die magnetischen Eigenschaften eines Gesteins sind einerseits entscheidend für sein Verhalten beim Anlegen eines externen magnetischen Feldes (= induzierter Magnetismus) und andererseits für den auch ohne externen Feldes vorliegenden (= remanenten) Magnetismus.

Die induzierte magnetische Suszeptibilität χ ist eine stoffliche Eigenschaft, die die Magnetisierbarkeit von Materie in einem externen Feld angibt. Sie wird definiert durch das Verhältnis der Magnetisierung M und der magnetischen Feldstärke H (20) und gestattet eine Einteilung der Stoffe in:

1. Diamagnetika
2. Paramagnetika
3. Ferro, Ferri- und Antiferromagnetika

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (20)$$

Diamagnetika besitzen eine schwach negative Suszeptibilität ($\sim 10^{-5}$ SI), da bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes die induzierte Magnetisierung entgegengesetzt ist. Die magnetischen Momente bei Paramagnetika wiederum richten sich in einem Magnetfeld entsprechend aus und weisen eine schwach positive Suszeptibilität ($\sim 10^{-5}$ bis 10^{-2} SI) auf. Ferromagnetische Substanzen (z.B. Fe, Co, Ni) zeigen eine um Zehnerpotenzen höhere und von der Feldstärke abhängige Suszeptibilität. In einem antiferromagnetischen Material wie z. B. Chrom resultiert eine antiparallele Anordnung von ferromagnetischen Bereichen in einer Auslöschung der Magnetisierung. Falls jedoch die antiparallel angeordneten ferromagnetischen Bereiche sich nicht völlig aufheben, liegt ein ferrimagnetischer Stoff vor (Schön, 2011).

Bei der Volumenssuszeptibilität χ_v handelt es sich um die magnetische Suszeptibilität bezogen auf das Volumen der gemessenen Gesteinsprobe (21)

$$\chi_v = \frac{\chi}{V} \quad (21)$$

Die Bestimmung der magnetischen Anisotropie (=Richtungsabhängigkeit) setzt die Messung der Suszeptibilität in 15 Richtungen voraus. Damit lassen sich Aussagen über die Einregelung und Verteilung der Minerale und das Kristallgitter treffen. Die im Labor verwendete Software Anisoft 4.2 (<http://www.agico.com/software/winsoft/anisoft/>, 02.05.2013) berechnet aus den Messwerten unter anderem die Suszeptibilitätsachsen k_3 ($= \chi_{\min}$), k_2 ($= \chi_{\text{int}}$), k_1 ($= \chi_{\max}$), die Form des Gefügeellipsoids und die Anisotropiefaktoren wie die Lineation L ($= k_1/k_2$), die Foliation F ($= k_2/k_3$), der Anisotropiegrad P ($= k_1/k_3$) und den korrigierten Anisotropiegrad P' (siehe Abb. 4.37) (Agico, 2011).



Abb. 4.36: Die manuelle Messung der Suszeptibilität in 15 Richtungen mit der Kappabridge MFK 1 von Agico Inc. (Agico, 2011).

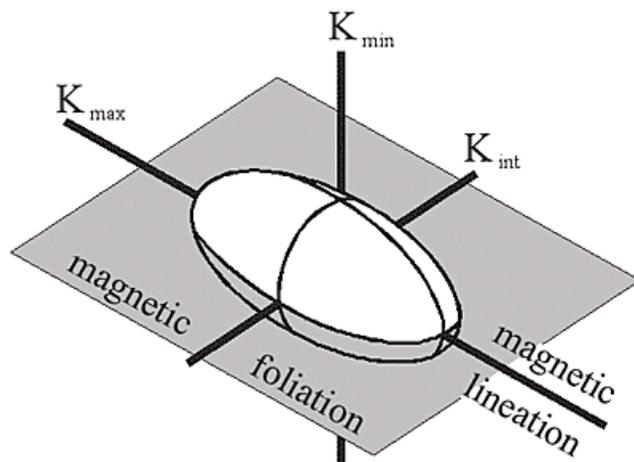


Abb. 4.37: Die Suszeptibilitätsachsen des Gefügeellipsoids (<http://wwwuser.gwdg.de/~geomasek/anisotropie.htm>, 25.04.2013)

3.3.1 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die Messung der Suszeptibilität erfolgte mit der MFK 1 Kappabridge von Agico Inc. und dem Programm Safyr4. Nach der Kalibration erfolgte die Messung des leeren Containers mit dem später die Proben in das Messgerät eingebracht wurden. Magnetisch wirksames Material bewirkt eine Magnetfeldänderung im Spulenninnerem, die zu einer Spannungsänderung führt. Diese Spannungsänderung ist wiederum proportional zur magnetischen Suszeptibilität des Probekörpers.



Abb. 4.38: Die MFK1 Kappabridge mit der die manuelle Messung der Suszeptibilität in 15 Richtungen erfolgte (Agico, 2011).

Die daraus resultierende scheinbare Suszeptibilität ergibt mit dem Gesamtvolumen V die Volumenssuszeptibilität χ_v .

Das Programm Anisoft 4.2 berechnete aus den Messwerten die Anisotropieparameter. Zur Darstellung der Anisotropie diente das T-P' Diagramm nach Jelinek (1981) und das L-F Diagramm nach Balsley und Buddington (1960).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

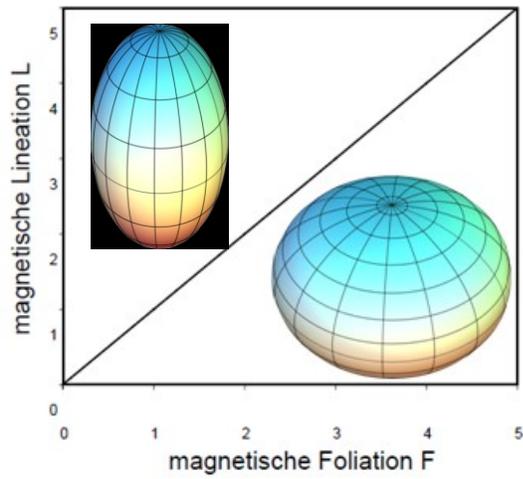


Abb. 4.39: Das L-F Diagramm nach Balsley und Buddington (1960) (verändert).

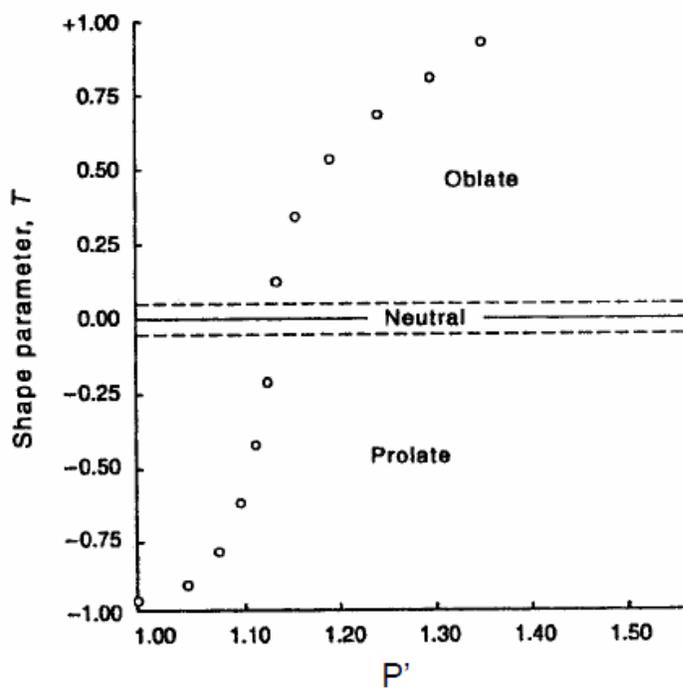


Abb. 4.40: Das T-P' Diagramm nach Jelinek (1981).

Die Auswertung und die Messergebnisse

Die Auswertung der Anisotropie ergab eine grundsätzliche Gliederung der Kerne in zwei Gruppen (siehe Abb. 4.5). Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Richtungen der Hauptachsen der magnetischen Anisotropie, die zu dieser zweifelsfreien Klassifikation führte.

Gruppe 1 mit Kernen vorwiegend aus den Abschnitten A, B und D sind gekennzeichnet durch eine Achse minimaler Suszeptibilität entlang der Bohrung. Die anderen beiden Hauptrichtungen ergeben eine horizontale Fläche, die senkrecht auf der Achse des Bohrkerns steht (siehe Abb. 4.41). Dieses System konnte auch schon im vorigen Kapitel durch die Berechnung des Thomson Parameters C_{44} bestätigt werden. Auch hier sind die Unterschiede in den Ausbreitungsgeschwindigkeiten in einer horizontalen Ebene zur Bohrrichtung minimal. Normal auf diese Richtung sind die größten Differenzen zu beobachten. Auch die aus den Kompressions- und Scherwellengeschwindigkeiten berechneten Anisotropiefaktoren stimmen mit den Werten aus der Magnetik überein. Somit unterstützt diese Methode hervorragend die bereits aus dem Ultraschallverfahren ermittelten 2% bis 6% Anisotropie (siehe Tabelle 4.8). Ferner ist festzuhalten, dass durch die größere Anzahl an messbaren Kernen in der Magnetik der Grad der Anisotropie auf einen Bereich von ca. 2% bis 7% für Kerne der Gruppe 1 erweitert werden kann. Die beiden Diagramme nach Balsley und Buddington (1960) sowie Jelinek (1981) zeigen größtenteils oblate Gefüge (siehe Abb. 4.42). Die seltenen prolaten Gefüge zeigen etwas schwächere Anisotropie, sind aber an unterschiedlichsten Stellen des Bohrprofils zu finden. Da bei den zu diesen Kernen zugehörigen Suszeptibilitäten die geringsten vorkommenden Werte auftreten, dürfte sich es um Abschnitte handeln in denen etwas weniger magnetische Minerale in Schichtrichtung vorliegen bzw. weniger stark in Richtung der Schichtung ausgerichtet sind. Möglicherweise kennzeichnen diese Bereiche eine höhere Sedimentationsrate, die zu einer „Verdünnung“ der magnetischen Minerale führte.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

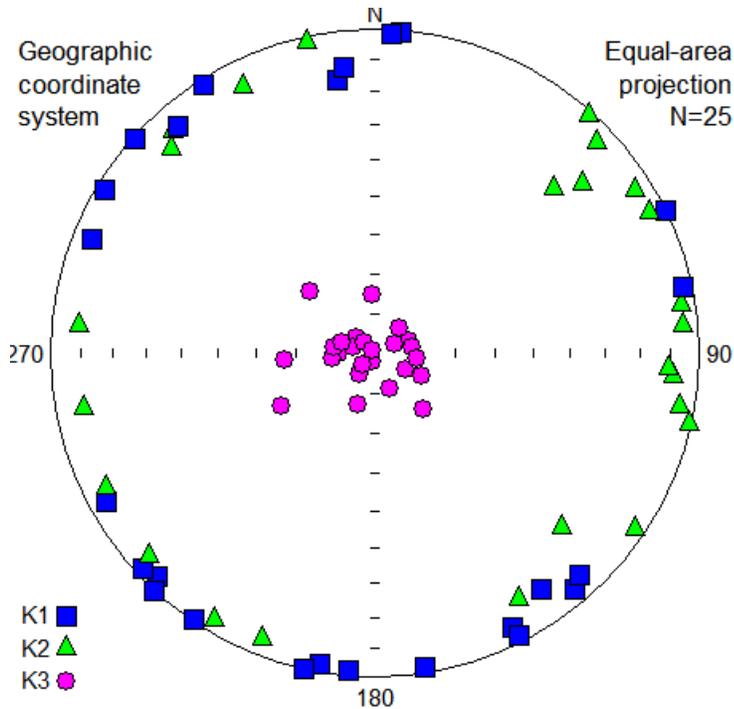


Abb. 4.41: Die magnetischen Hauptrichtungen der Gruppe 1, berechnet und dargestellt mit der Software Anisoft 4.2.

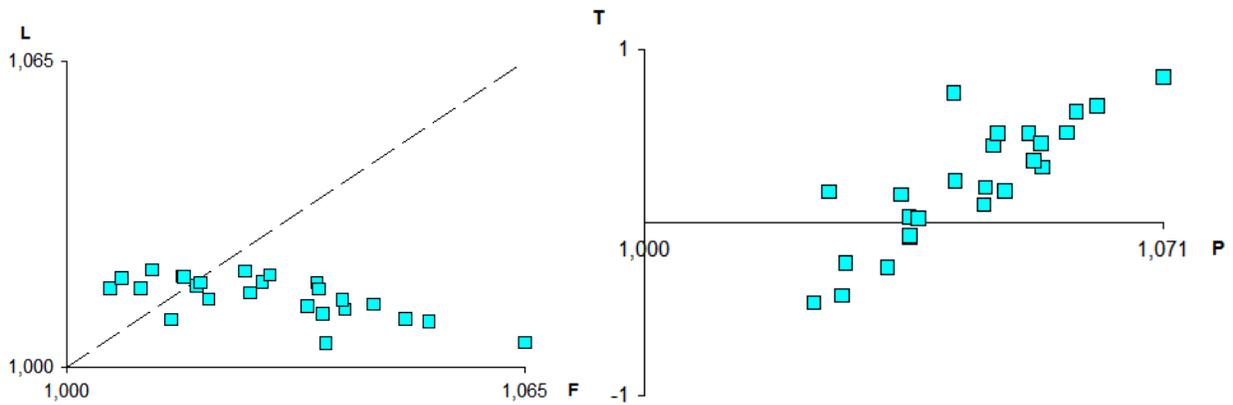


Abb. 4.42: Die Diagramme nach Balsley und Buddington (1960) auf der linken sowie Jelinek (1981) auf der rechten Seite für Kerne der Gruppe 1.

Gruppe 2 umfasst Kerne mit einer intermediären Achse ca. in Richtung der Bohrung (siehe Abb. 4.43). Auch diese Werte sind mit dem Ultraschallverfahren verifizierbar, obwohl aufgrund der Methode und des begrenzten Kernmaterials kein genauer Wert für die Anisotropie angegeben werden kann. In der Magnetik zeigt sich jedoch eine durchschnittlich etwas höhere liegende Anisotropie (siehe Abb. 4.44). Zu beobachten sind vorwiegend prolate Gefüge mit den zwei Ausnahmen CV 3 und CH 3, die allerdings durchschnittliche Suszeptibilitäten der Gruppe 2 aufweisen.

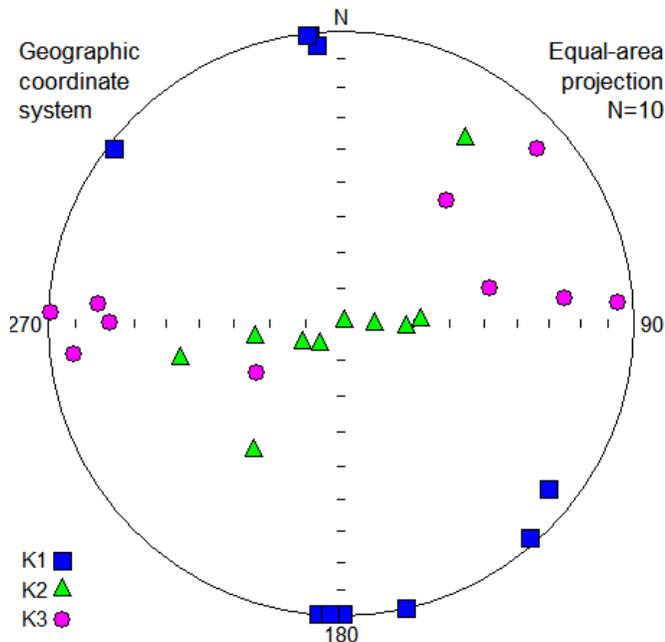


Abb. 4.43: Die magnetischen Hauptrichtungen der Gruppe 1, berechnet und dargestellt mit der Software Anisoft 4.2.

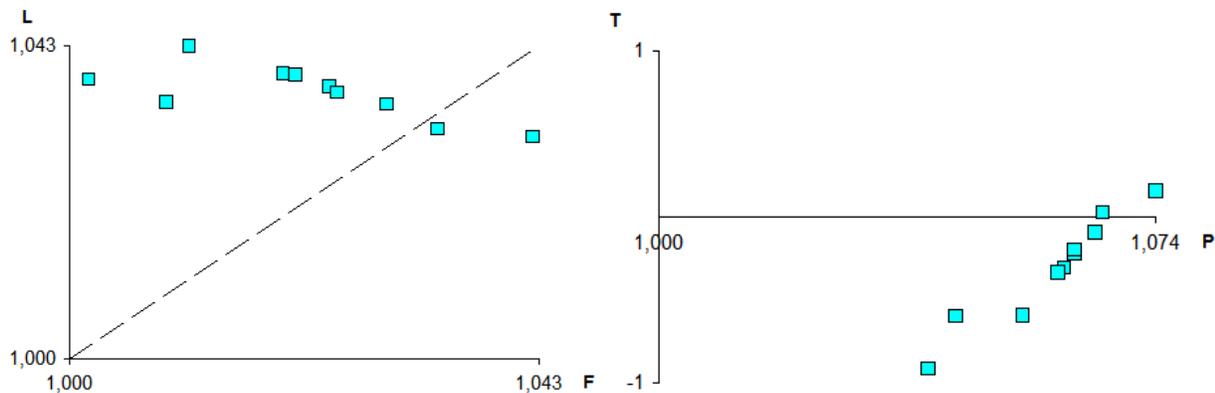


Abb. 4.44: Die Diagramme nach Balsley und Buddington (1960) auf der linken sowie Jelinek (1981) auf der rechten Seite für Kerne der Gruppe 1.

Zu beobachten ist auch eine Zunahme der Suszeptibilität mit der Trockendichte (siehe Abb. 4.45), wobei Gruppe 2 deutlich höhere Suszeptibilitäten als Gruppe 1 aufweist.

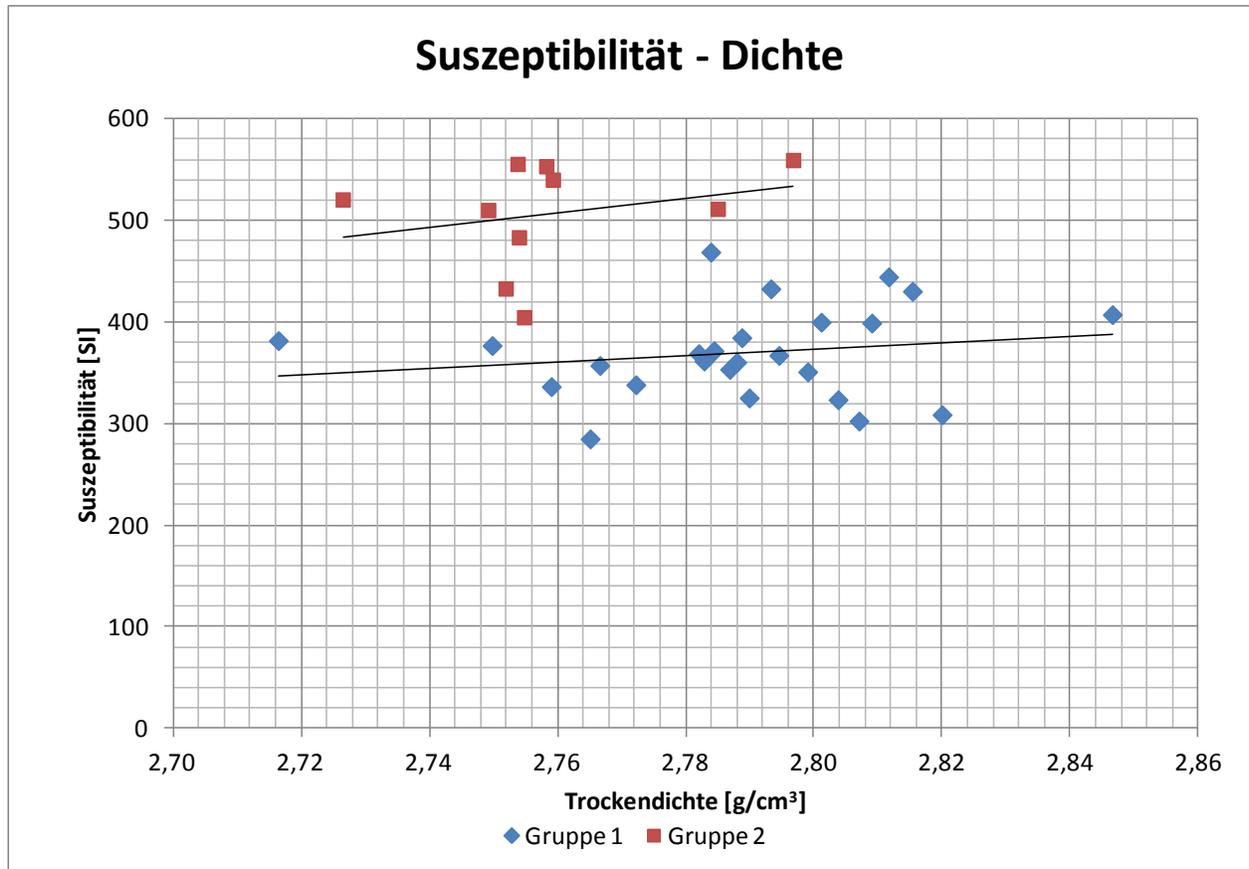


Abb. 4.45: Dargestellt ist der Zusammenhang der Suszeptibilität mit der Trockendichte.

In Abb. 4.46 ist die magnetische Suszeptibilität und das mit der Formel nach Mooney & Bleifuss (1953) berechnete Volumen an Magnetit mit den empirischen Parametern $a = 0,0363$ und $b = 1,01$ zusammengefasst dargestellt.

Messung der Suszeptibilität

Verantwortliche Person: Oliver Hausberger
 Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
 Datum: November 2012
 Messgerät: MFK1 Kappabridge

ID	scheinbare Suszeptibilität [10^{-6}]	Volumens- Suszeptibilität [10^{-6}]	Volumen Magnetit [%]
AH_1	301,2	308,4	0,9
AH_2	272,9	284,6	0,8
AH_3	356,7	366,8	1,1
AH_4	349,6	356,9	1,0
AV_1	345,8	353,0	1,0
AV_2	346	361,3	1,0
AV_3	356,3	360,1	1,0
AV_4	368,2	371,4	1,1
BH_1	502,9	509,9	1,5
BH_2	320,4	323,2	0,9
BH_3	345,2	350,6	1,0
BH_4	333,7	337,9	1,0
BV_1	501,6	511,1	1,5
BV_2	298,2	302,2	0,9
BV_3	320,6	324,9	0,9
BV_4	381,4	381,3	1,1
CH_1	540,9	553,1	1,6
CH_2	528	539,8	1,6
CH_3	424,4	432,7	1,2
CH_4	437,7	444,1	1,3
CV_1	524,8	559,2	1,6
CV_2	545,4	555,3	1,6
CV_3	511,8	520,4	1,5
CV_4	461,1	468,5	1,3
DH_1	391,6	398,6	1,1
DH_2	429,1	432,4	1,2
DH_3	369,1	406,9	1,2
DV_1	371,3	376,5	1,1
DV_2	417	429,9	1,2
DV_3	388,9	399,5	1,2
AZ_1	333,4	336,1	1,0
AZ_2	366	368,5	1,1
BZ_1	381,7	384,3	1,1
CZ_1	480,6	483,1	1,4
CZ_2	405,7	404,4	1,2

Abb. 4.46: Die gemessene Volumenssuszeptibilität und das berechnete Volumen an Magnetit für sämtliche Kerne.

5. Mikroskopische Untersuchung

Das Polarisationsmikroskop ist ein optisches Instrument, das sich vom herkömmlichen Mikroskop durch die Art und Anordnung der Filter unterscheidet. Neben speziellen Kompensationsfiltern sind vor allem Analysator und Polarisator zu nennen. Sie filtern das von einer Glühlampe ausgesandte unpolarisierte Licht und erzeugen so linear polarisierte elektromagnetische Wellen mit einer definierten Schwingungsebene. Üblicherweise lässt der Polarisator bei den neuen Geräte nur Licht hindurch das in Ost-West Richtung schwingt. Mit Hilfe des optional zuklappbaren Analysators im oberen Bereich des Mikroskops, der nur Licht in der Nord-Süd Richtung transmittiert, kann der optische Charakter der Minerale studiert werden. Die Probe selbst befindet sich auf einer Glasplatte montiert am sogenannten Drehtisch in der Mitte des Mikroskops. Oberhalb der Probenhalterung ist ein Objektiv-Revolver mit Objektiven unterschiedlicher Vergrößerung zu finden (siehe Abb. 5.1). Bei modernen Mikroskopen ist es außerdem möglich, nicht nur die lichtdurchlässigen Minerale sondern auch die lichtundurchlässigen (= opaken) Minerale zu identifizieren. Dabei wird die Richtung der Bestrahlung durch die Lichtquelle verändert. Die Durchlicht-Mikroskopie erlaubt die Bestimmung aller lichtdurchlässigen Minerale. Die Lichtquelle befindet sich hier unterhalb des Präparats. Hingegen handelt es sich bei der Bestrahlung der Probe von oben um die Auflicht- oder Erz-Mikroskopie, die zur Charakterisierung der opaken Minerale dient. Hier wird das von der Probe rückgestreute Licht zur Bestimmung der Minerale verwendet (http://www.artisan-scientific.com/info/olympus_bx40_datasheet.pdf, 08.03.2013; Pichler & Schmitt-Riegraf, 1993; Adams, MacKenzie, & Guilford, 1986).

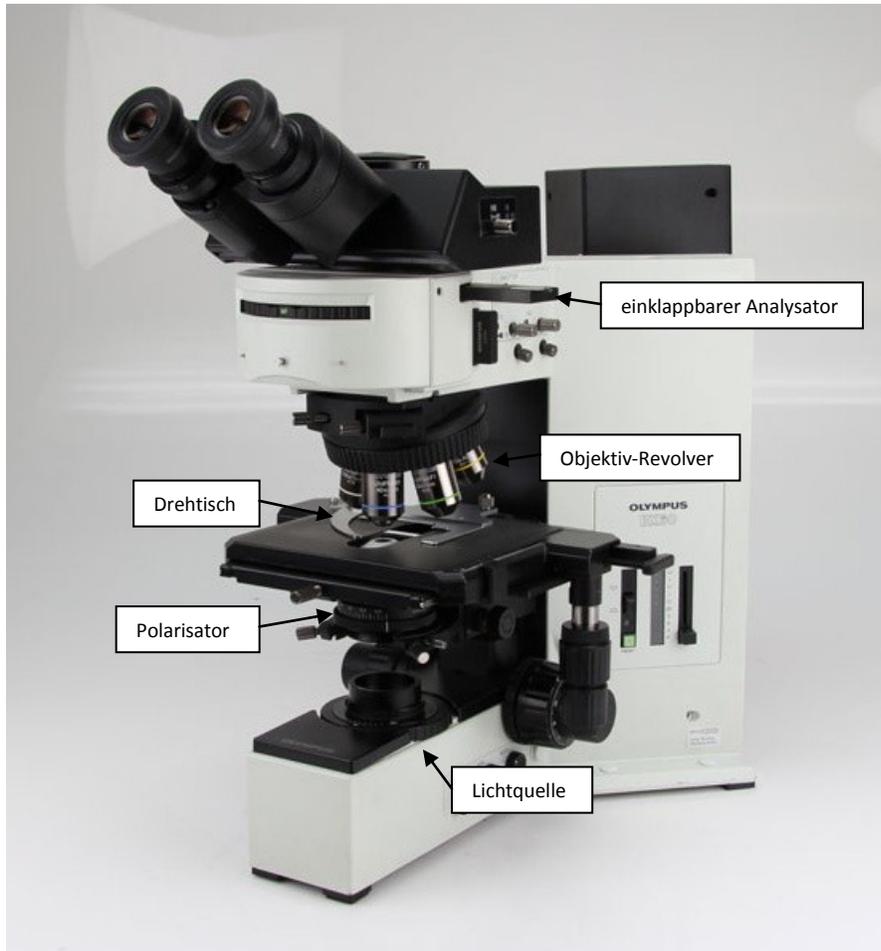


Abb. 5.1: Das für die Untersuchung verwendete Polarisationsmikroskop Olympus BX40. (<http://www.artisan-scientific.com/Category/generallab.htm?Page=7>, 08.03.2013)

Einige grundlegende Beobachtungen zur Charakterisierung der Dünnschliffe im Polarisationsmikroskop sind:

- die Kristallform (z.B. prismatisch, tafelig, säulig).
- der Rundungsgrad (gerundet, angerundet, angular).
- die Korngröße (Kies, Sand, Schluff, Ton).
- die Ausbildung (vollkommen, deutlich, undeutlich) und Richtung der Spaltbarkeit.
- die Eigenfarbe.
- der Pleochroismus. Dabei ist die Farbe von optisch anisotropen Kristallen von der Schwingungsrichtung abhängig. Zu beobachten ist Pleochroismus bei ausgeklapptem Analysator bei Drehung des Mikroskoptisches.

- die Lichtbrechung. Hat das zu untersuchende Mineral eine höhere Lichtbrechung als die Umgebung wirkt es inselartig herausgehoben. Man spricht von einem positiven Relief. Bei niedrigerer Lichtbrechung erscheint das Mineral vertieft und besitzt somit ein negatives Relief.
- die Doppelbrechung und die Interferenzfarben. Bei optisch anisotropen Medien wird der ankommende Lichtstrahl in zwei Teilwellen mit unterschiedlichen Brechungsindizes aufgespalten. Die maximale Differenz der Brechungsindizes wird Doppelbrechung genannt. Wenn die Schwingungsrichtungen der Teilwellen genau parallel zu den Polarisationsfiltern ausgerichtet sind, kommt es zur totalen Auslöschung und das Mineral erscheint völlig schwarz. Bei nicht paralleler Anordnung sind dem Gangunterschied der beiden Wellen entsprechende Interferenzfarben zu beobachten.

5.1. Die Auswertung der Dünnschliffe

Von den Kernabschnitten A und C wurde jeweils ein Dünnschliff angefertigt und die Minerale im Durch- und Auflicht-Mikroskop identifiziert. Zwischen den beiden Proben konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Die mindestens 24 h lange Tränkung der Dünnschliffe in gefärbtem Epoxidharz sollte außerdem eine Abschätzung der Porosität und der Klüftigkeit der Gesteine ermöglichen. Durch diese Behandlung färbt sich der Porenraum blau. Jedoch konnte außer einigen Rissen, die wahrscheinlich durch die Präparation der Dünnschliffe entstanden, mit dieser Methode keine einzige Pore entdeckt werden. Es wird angenommen, dass die Porenräume grundsätzlich zu klein sind, damit das Epoxidharz eindringen kann.

Die quarzreichen vorwiegend schluffig, tonigen, schlecht sortierten Sedimente zeigen angerundete bis subangulare Körner in einer feinkörnig, tonigen Matrix. Zu den Hauptmineralen in den Dünnschliffen zählen Quarz, Feldspat, Kalzit, Muskovit und Chlorit. Die Matrix als sedimentärer Feinanteil zwischen den Körnern besteht vorwiegend aufgrund der geringen Korngrößen aus nicht näher zu identifizierbaren Tonmineralen. Obwohl die meisten Minerale Korngrößen im schluffig, tonigen Bereich

aufweisen, gibt es wie in der Mitte der Abb. 5.2 ein paar Feinsand-Körner. Unter eingeklapptem Analysator erscheint der xenomorph ausgebildete Quarz monokristallin. Eine Schichtung ist in den Dünnschliffen nicht erkennbar.

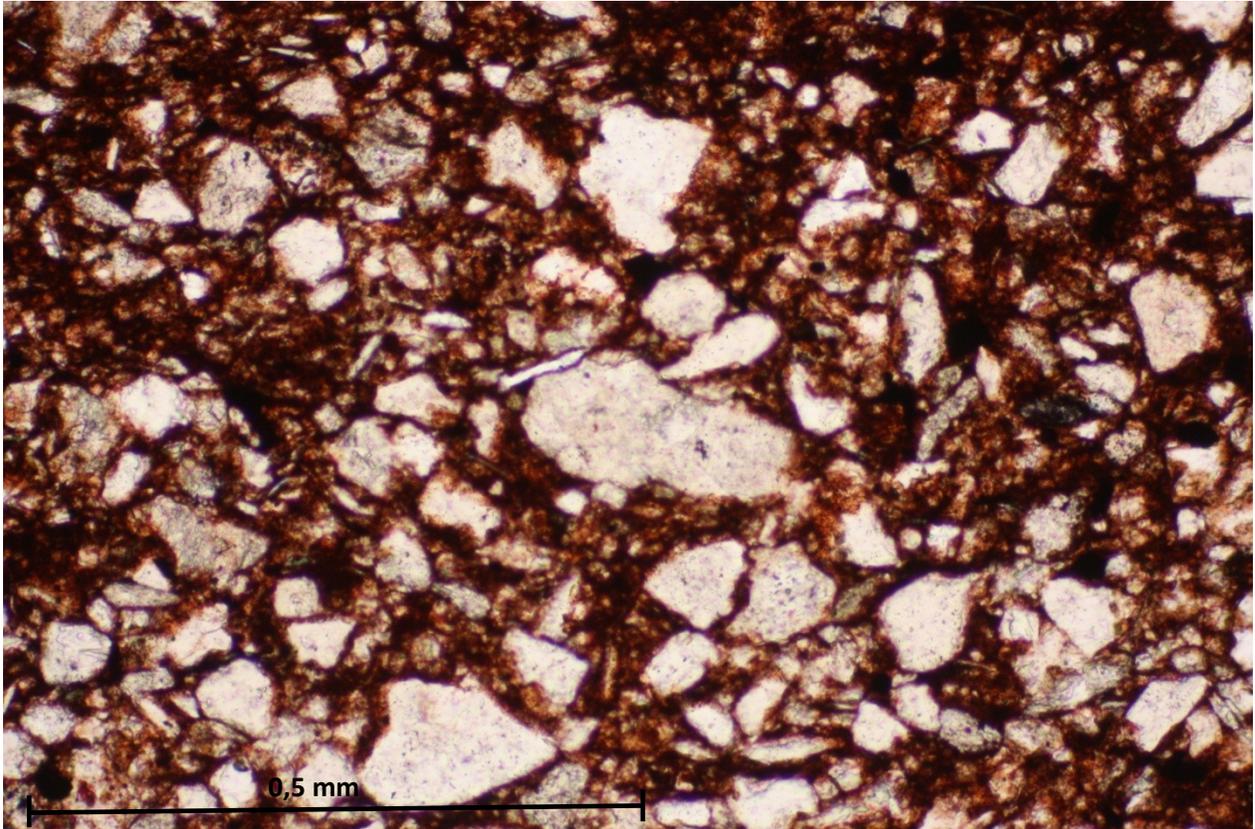


Abb. 5.2: Der Dünnschliff des Kernabschnitts A im Polarisationsmikroskop unter 10x Vergrößerung. Die weiß-grauen Körner sind vorwiegend monokristalliner Quarz. Die tonige Matrix zwischen den Körnern erscheint dunkelbraun bis schwarz. Deutlich zu erkennen ist die angerundete bis subangulare Rundung und die Korngrößen im überwiegend schluffig, tonigen Bereich.

Charakteristisch für den Feldspat sind die unter eingeklapptem Analysator deutlich erkennbaren Zwillinge (siehe Abb. 5.3). Da beide Scharen von Lamellen symmetrisch auslöschen und gleiche Interferenzfarbe bei paralleler Anordnung des Analysators und Polarisators zeigen, kann eine Zwillingsbildung nach dem Albit-Gesetz festgestellt werden. Damit handelt es sich hierbei eindeutig um einen Plagioklas.

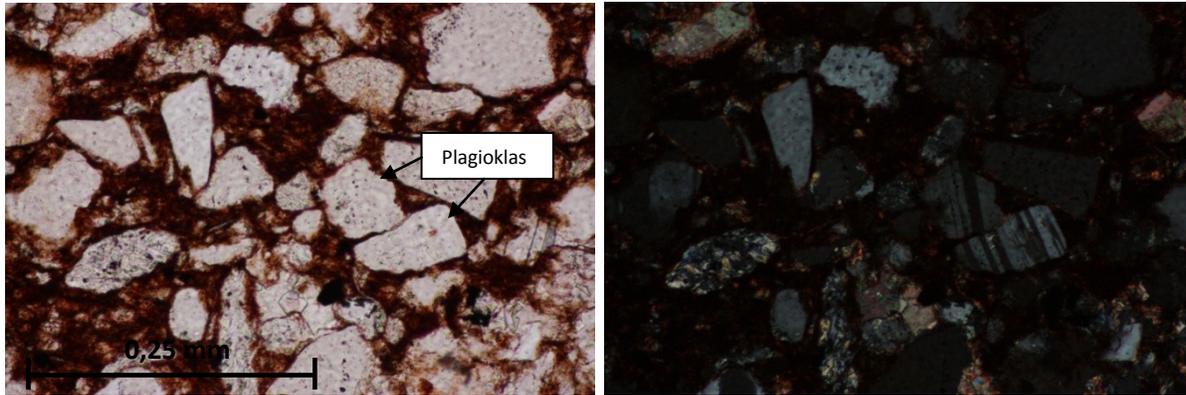


Abb. 5.3: Der Plagioklas im Dünnschliff. Deutlich zu erkennen sind die Zwillinge nach dem Albit-Gesetz bei eingeklapptem Analysator (rechtes Bild).

Der im Dünnschliff identifizierte farblose Kalzit zeigt teils gute Spaltbarkeit in drei Richtungen und hohe Interferenzfarben bei stark positivem Relief (siehe Abb. 5.4). Durch die hohe Doppelbrechung tritt eine pleochroismus-ähnliche Erscheinung bei Drehung des Mikroskoptisches auf.

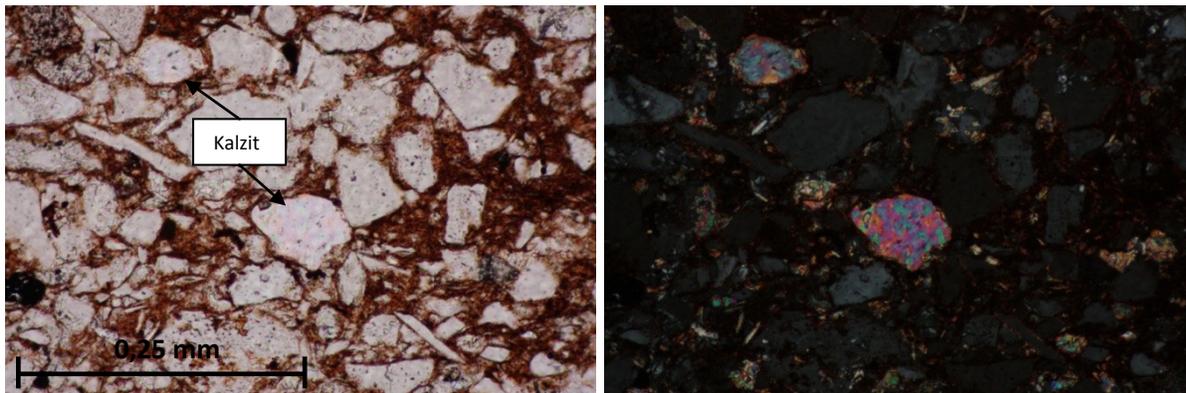


Abb. 5.4: Die hohen Interferenzfarben bei eingeklapptem Analysator, am rechten Bild zu sehen, sind typisch für ein Karbonat.

Der Muskovit ist vor allem durch die deutliche Spaltbarkeit und dem farblosen Charakter von anderen Schichtmineralen zu unterscheiden. Ein Pleochroismus fehlt gänzlich. Auffallend sind außerdem die hohen Interferenzfarben (siehe Abb. 5.5).

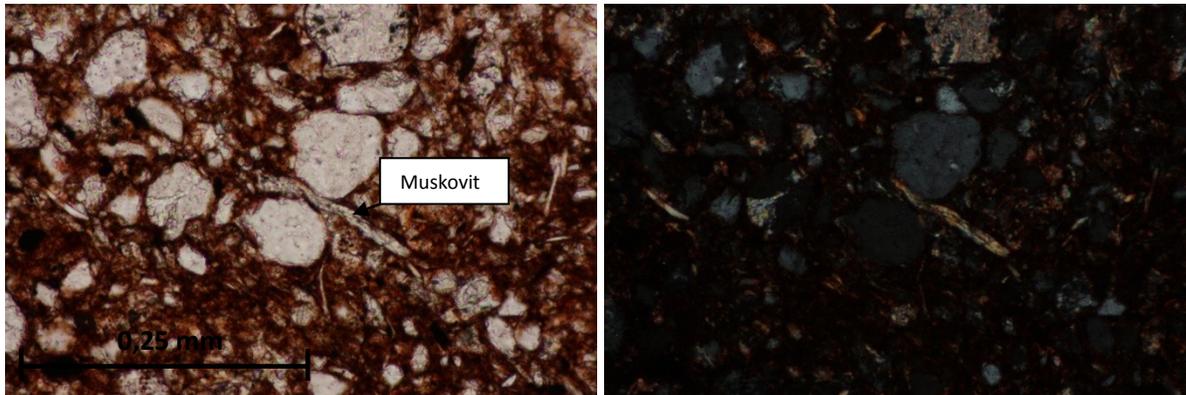


Abb. 5.5: Der schichtartig aufgebaute Muskovit unter dem Polarisationsmikroskop.

Der Chlorit zeigt im Gegensatz zum Muskovit einen schwachen Pleochroismus mit bräunlich bis grünlichen Farben (siehe Abb. 5.6). Ebenfalls zu erkennen ist die vollkommene Spaltbarkeit nach (001) und die idiomorphe Ausbildung. Typisch für Chlorite sind die niedrige Doppelbrechung und die braun bis blauen Interferenzfarben.

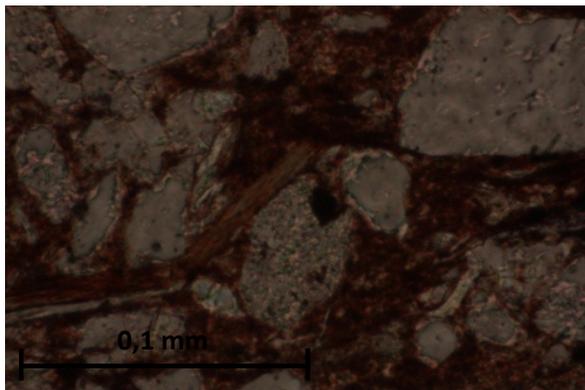


Abb. 5.6: Der idiomorph ausgebildete Chlorit bei 50x Vergrößerung im Mikroskop.

Die opaken Minerale wurden im Auflicht-Modus mit demselben Mikroskop identifiziert. Der lichtundurchlässige Anteil des Gesteins ist ungefähr 4-8%. Das häufigste opake Mineral in der Probe ist der Hämatit. Untergeordnet sind Magnetit, Goethit, Limonit und der teilweise lichtdurchlässige Rutil mit sehr hohem Relief zu finden. Auffällig ist außerdem der in Lamellen im Magnetit auftretende Hämatit. Dieser Prozess wird als Martitisierung bezeichnet. Durch Oxidationsreaktionen wandelt sich hier der Magnetit in Hämatit um.

6. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (= TOC)

Der gesamte organische Kohlenstoff ist einer der wichtigsten geologischen Faktoren zur Bestimmung des Potentials einer Schiefergas Formation. Im Gegensatz zu konventionellen werden bei unkonventionellen Lagerstätten anstatt der 0,5 bis 1 % mindestens 2 % TOC für eine mögliche wirtschaftliche Produktion benötigt (U.S. Department of Energy, 2011). Der TOC hat außerdem entscheidenden Einfluss auf die totale Porosität und die Kohlewasserstoff-Sättigung (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010).

Der organische Kohlenstoff in Muttergesteinen liegt entweder als Kerogen oder als Bitumen vor. Beim Kerogen handelt es sich um jenen Teil des organischen Materials, der in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dichlormethan unlöslich ist. Durch das Eintragen der Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff sowie Wasserstoff zu Kohlenstoff im Van Krevelen Diagramm kann der Kerogentyp und damit das Potential zur Bildung von Bitumen und in weiterer Folge Erdöl wie Erdgas festgelegt werden (siehe Abb. 6.1). Bitumen wiederum ist dabei der Teil des organischen Kohlenstoffs der in organischen Lösungsmitteln löslich ist (<http://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms.aspx?LookIn=term%20name&filter=kerogen>, 12.03.2013).

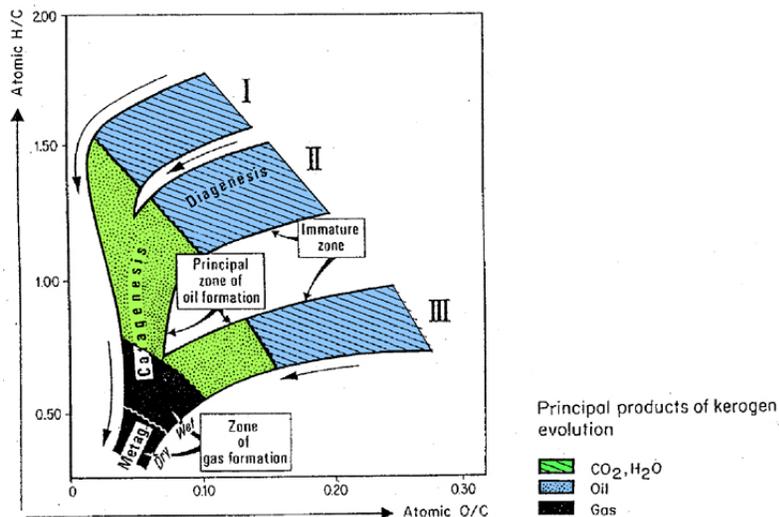


Abb. 6.1: Die drei Kerogentypen I, II und III und ihre Entwicklung bei zunehmender Reife im Van Krevelen Diagramm (Tissot & Welte, 1978).

6.1. Die Messung des TOC

Die üblichen Methoden zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs sind die LECO und die Rock Eval Pyrolyse am Kernmaterial im Labor oder mittels Bohrlochmessungen in-situ.

Bei der LECO (<http://www.leco.com/>, 19.05.2013) Methode wird die getrocknete und gemahlene Probe zuerst vom gesamten Karbonat durch Lösung in HCL Säure befreit. Danach erfolgt die vollständige Verbrennung des Probenmaterials bei 1500° C in Sauerstoffatmosphäre unter Messung des erzeugten Kohlendioxids, das wiederum ein Maß für den TOC ist. Bei der Verbrennung kommt es außerdem zu einer Reaktion des Schwefels zu Schwefeldioxid, welcher ebenfalls am Detektor registriert wird.

Eine weitere sehr gängige Methode ist die Rock Eval Pyrolyse, bei der über drei gemessenen Peaks S1, S2 und S3 nicht nur der TOC sondern auch das Potential bei weiterer Versenkung und der Kerogentyp bestimmt werden (Espitalie, Madec, & Tissot, 1977).

Mit Hilfe von Bohrlochmessungen ist eine in-situ Abschätzung des TOC möglich. Hier ist vor allem das Gammalog, das elektrische Widerstandslog, das Neutronlog und das Dichtelog von Bedeutung (Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010).

Da keine Bohrlochlogs für die vorliegende Masterarbeit zur Verfügung standen, wurde zur Bestimmung des TOC eine 900 Sekunden lange spektrale Messung der Gammastrahlung an Kernen im Labor durchgeführt. Zusätzlich erfolgte eine Messung des organischen Kohlenstoffs mit einem LECO 300 CSTM Analysator an der Probe DV 3 nach der oben geschilderten LECO Methode.

Zur Messung der Gammastrahlung im Petrophysiklabor der Montanuniversität Leoben diente das tragbare Gamma Ray Spektrometer GS-256 der Firma Geofyzika Brno (siehe Abb. 6.2). Das mit 256 Kanälen ausgestattete Gerät mit interner Speichereinheit bietet

die Möglichkeit acht Messfenster manuell einzustellen. Durch den eingebauten Mikroprozessor ist eine sofortige Auswertung der Messwerte in counts/Zeit sowie in ppm bzw. Prozent für die Elemente Uran, Thorium und Kalium durchführbar. Über die vorhandene Schnittstelle des Typs RS232 kann eine Datenübertragung auf einen Computer erfolgen. Die Messzeit ist über das Menü einzustellen. Die maximale Dauer einer Messung mit dem GS-256 beträgt 999 Sekunden. Als Referenz dient eine radioaktive Cäsiumquelle, die eine automatische Korrektur der Temperatur und des Instrumentengangs ermöglicht. Da diese nur eine Aktivität von ca. 15 kBq aufweist, besteht nach der internationalen Norm keine Gefahr für Personen. Der mit einem Durchmesser von 7,5 cm große Detektor besteht aus einem Natrium-Jodid Kristall in einem thermisch isolierten und wasserabweisenden Aluminium Gehäuse. Die Steuerung des Geräts erfolgt über eine angeschlossene Konsole, die auch zur Anzeige und Speicherung der Messwerte dient (Handbuch Portable Gamma Ray Spectrometer Model GS-256).



Abb. 6.2: Das tragbare Gamma Ray Spektrometer GS-256 der Firma Geofyzika Brno (<http://www.satisgeo.com/>, 11.03.2013).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

In Abb. 6.3 & Abb. 6.4 sind einige typische Gehalte an Kalium, Thorium und Uran für Sedimente angeführt. Der TOC und die Porosität einiger bekannter US Shale Gas Plays sind in dargestellt.

Rock Type	K in %	U in ppm	Th in ppm	Ref.
Sandstone (range, mean)	0.7–3.8 [1.1]	0.2–0.6 [0.5]	0.7–2.0 [1.7]	BA
Graywacke	1.3	2.0	7.0	R
Shale (200 samples)	2.0	6.0	12.0	BA
Common shales	1.6–4.2 [2.7]	2–13	3–47	BA
Shale	2.7	3.7	12	R
Oil shale (Colorado)	<4.0	up to 500	1–30	BA
Black shale	2.6	20.2	10.9	R
North American Shale Composite (NASC) standard	3.2	2.66	12.3	KGS
Clay, N-Atlantic, Caribbean	2.5	2.1	11	KaHa
Clay, unconsolidated, Pleistocene	1.9–2.5	1.1–3.8	5.7–10.2	
Clay/silt, Tertiary	1.3–3.1	1.2–4.3	1.4–9.3	

Values in [] are averages. Reference key: BA: Baker Atlas (1985); Sch: Schlumberger (1982); Do: Dortman (1976); RyCe: Rybach and Cermak (1982); B: Bücker et al. (1989); KaHa: Kappelmeyer and Haenel (1974); D: Dobrynin et al. (2004); R: Rybach (1976); Yalcin et al. (1977); KGS: Kansas Geological Survey (2010).

Abb. 6.3: Einige Werte für Kalium (in %), Thorium und Uran (in ppm) für ausgewählte Sedimente (Schön, 2011).

Marcellus	Barnett	Haynesville	Fayetteville	Vaca Muerta
Argillaceous mudstone	Siliceous mudstone	Argillaceous calcareous mudstone	Siliceous mudstone	Argillaceous siliceous & calcareous mudstone
TOC avg: 6%	TOC avg: 5%	TOC avg: 4%	TOC avg: 4%	TOC avg: 2.5 - 3.5%
ϕavg: 6%	ϕavg: 5%	ϕavg: 10%	ϕavg: 6.5%	ϕavg: 8%

Abb. 6.4: Der TOC in Gewichtsprozent und die Porosität einiger bekannter US Shale Gas Plays (Glorioso & Rattia, 2012).

6.2. Die Auswertung und die Ergebnisse des TOC

Die Messung an der Probe DV 3 im Geochemie-Labor mittels LECO ergab einen durchschnittlichen TOC von weniger als 0,1%.

Zur Bestimmung des Volumens an Kerogen, als der in organischen Lösungsmitteln und wässrigen alkalischen Lösungen unlöslicher Bestandteil des TOC, kann die natürliche spektrale Gammastrahlung herangezogen werden. Verwendung findet diese Methode in der Bohrlochgeophysik. Bei Korrelation an Kernen im Labor geben die empirischen Gleichungen über das Uran eine Abschätzung des Kerogengehalts in der Formation (siehe Abb. 6.5 & Abb. 6.6) (Guidry, Luffel, & Olszewski, Devonian shale formation evaluation model based on logs, new core analysis methods, and production tests, 1990; Luffel, Guidry, & Curtis, 1992). LaGesse & Hurley (2008) veröffentlichten außerdem ein Diagramm für den Lewis Shale (Wyoming, USA), in dem direkt über das radioaktive Uran auf den TOC geschlossen werden kann (siehe Abb. 6.7). Bei einem gemessenen API von 47,23 für das Uran ergibt sich somit ein TOC zwischen 1 und 2%.

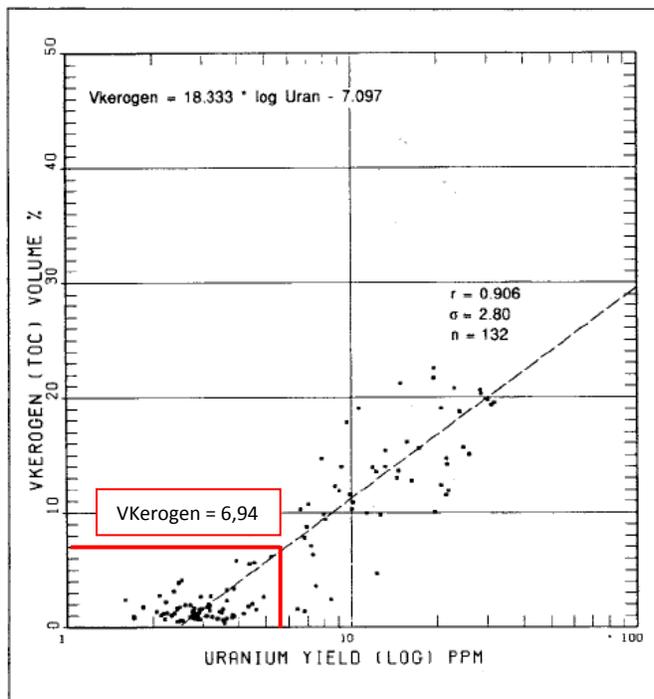


Abb. 6.5: Der Urangehalt aus dem spektralen Gamma-Log gibt Auskunft über das Volumen an Kerogen in der Formation. Die angegebene empirische Gleichung gilt für devonische Schiefer (Luffel, Guidry, & Curtis, 1992). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

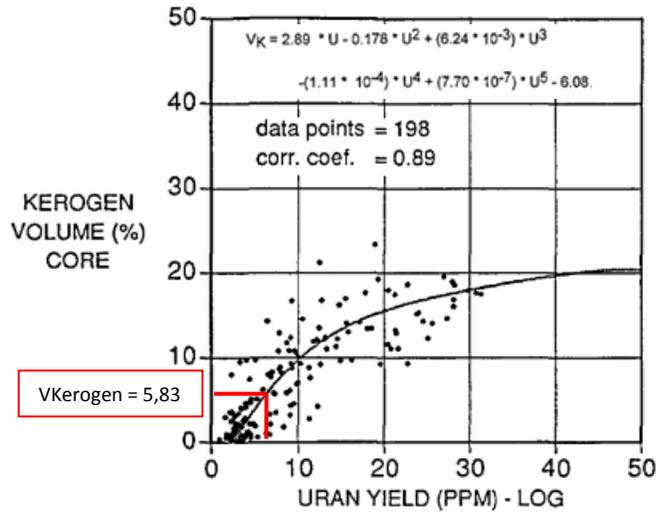


Abb. 6.6: Eine weitere empirische Gleichung zur Abschätzung des TOC für devonische Schiefer (Guidry, Luffel, & Curtis, 1995). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.

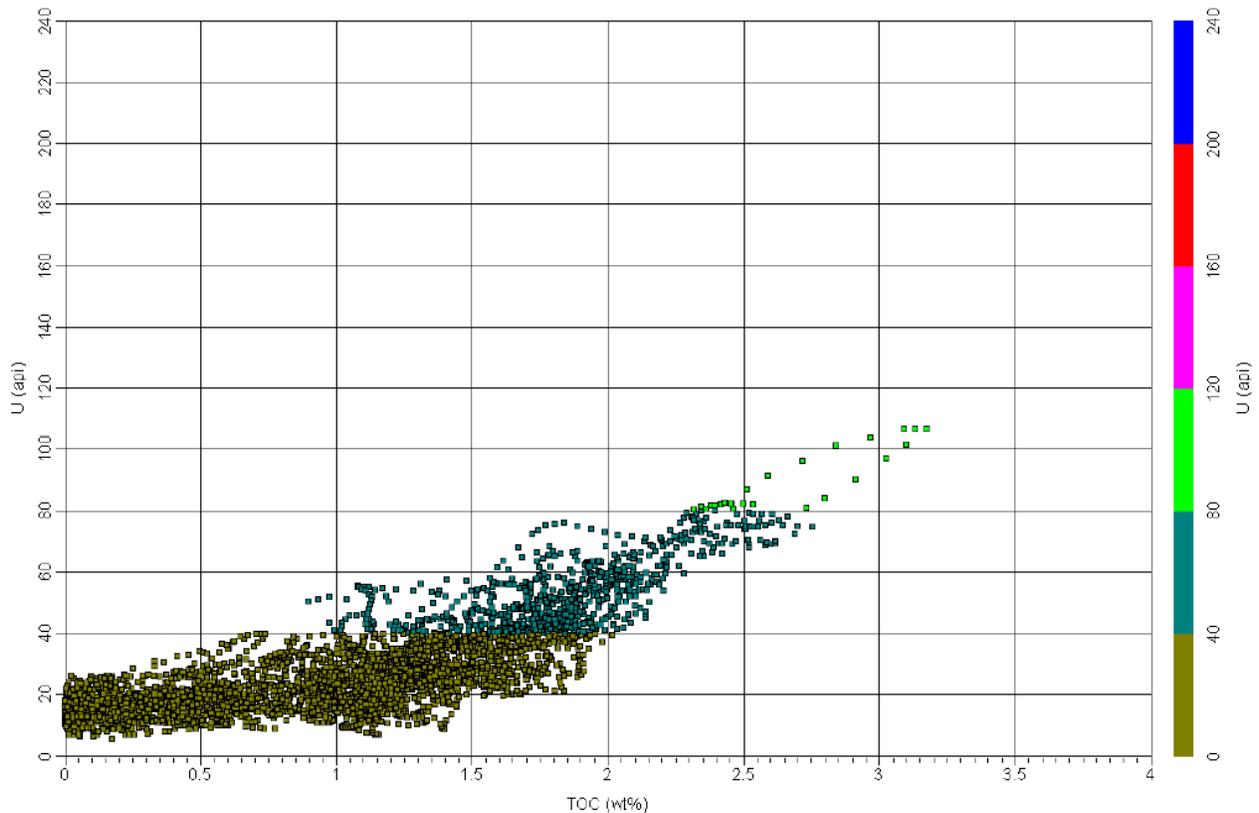


Abb. 6.7: Im Lewis Shale im Green River Becken der USA besteht eine gute Korrelation zwischen dem TOC und dem radioaktiven Uran (LaGessee & Hurley, 2008).

Die Berechnung des TOC aus dem Volumen an Kerogen erfolgt über die Gesteins- und Kerogendichte sowie über Reifeindikatoren unter Berücksichtigung der Lithologie. Ein Beispiel hierfür ist die von Luffel, Guidry, & Curtis (1992) veröffentlichte Gleichung (22). Dabei entspricht C_{toc} den Gewichts% TOC in der Probe, S_1 dem Peak der Rock Eval Pyrolyse, C_{S1} den Gewichts% Kohlenstoff bei S_1 und $C_{Kerogen}$ dem Kohlenstoffanteil im Kerogen. Aufgrund der fehlenden Daten kann im Zuge der Masterarbeit eine genaue Berechnung des TOC aus dem Volumen an Kerogen nicht durchgeführt werden. Eine grobe Abschätzung nach Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha (2010), die einen simplen empirischen Zusammenhang über einen definierten Faktor f mit $V_{Kerogen} = TOC (Gewichts\%) * f$ beschreiben, ergeben sich TOC Werte zwischen 2,3% und 3,47%.

$$V_{Kerogen} = \frac{C_{toc} - S_1 * C_{S1}}{C_{Kerogen}} * \frac{\rho_{Gestein}}{\rho_{Kerogen}} \quad (22)$$

Zu beachten ist, dass die auftretende Adsorption des Urans an die Oberflächen der organischen Bestandteile nicht nur von der Menge sondern auch vom Kerogentyp, der Reife und den pH/Eh Bedingungen abhängig sind. Die Verwendung eines Verhältnisses von z.B. Thorium/Uran oder Uran/Kalium hält den lithologischen Einfluss gering. Durch die geringe Menge an Uranionen im Süßwasser kann ein Thorium/Uran Verhältnis als Faziesindikator verwendet werden. Ein Verhältnis von mehr als 7 spricht für einen oxidierenden, kontinentalen Ablagerungsraum. Liegt der Wert jedoch unter 7 ist ein mariner Ablagerungsraum wahrscheinlich. Mit einem Thorium/Uran Verhältnis von 1,84 für die Probe DV 3 liegt der Wert doch deutlich unter 7 und eine Sedimentation im marinen Bereich kann angenommen werden (Fertl & Chillinger, 1988).

Die Abb. 6.8 zeigt die starke Abhängigkeit des radioaktiven Kaliums und Thoriums vom Tonmineralgehalt. Der höchste API von Kalium und Thorium entspricht nicht dem höchsten TOC bei den hier gemessenen Gesteinen des Lewis Shales in den USA. Eine Untersuchung der Mineralogie ist vor der Korrelation unabdingbar (LaGesse & Hurley, 2008). Nach dem von Schlumberger (1985) veröffentlichten Diagramm zur Mineralidentifikation zeigt sich mit einem Thorium/Kalium Verhältnis von 2,12, dass der

Illit bzw. auch der Glimmer die Haupttonminerale in der Probe sind (siehe Abb. 6.9). Organische Bestandteile führen meist zu einem deutlichen Anstieg des U-Gehaltes, da U in Lösung gehen kann und in Abhängigkeit vom geologischen Environment (pH-Wert) ausgefällt und angereichert wird (Schön, 2011). Daher ist ein erhöhtes U/Th-Verhältnis oder U/K-Verhältnis ein guter Indikator für organische Bestandteile. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch das von Fertl (1979) entwickelte Diagramm in Abb. 6.10.

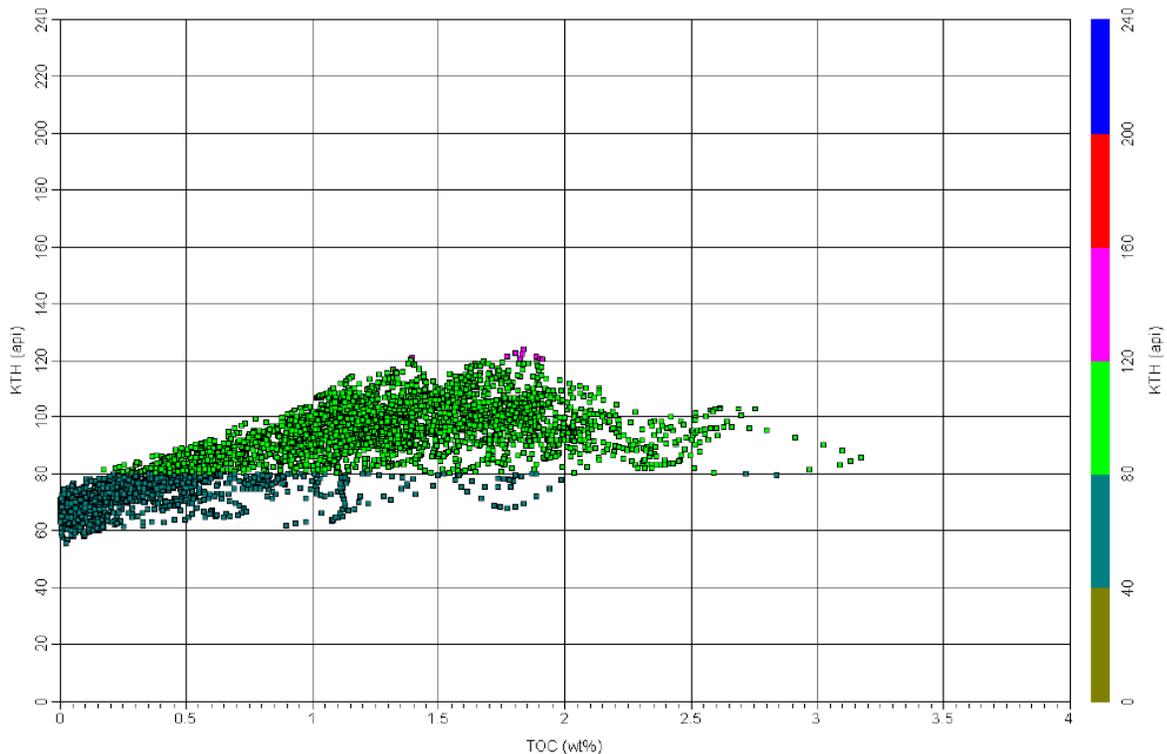


Abb. 6.8: Die höchsten API Werte von Kalium und Thorium (pink) zeigen nicht gleichzeitig den höchsten TOC. Der Grund für diese Abweichung sind die vorhandenen Tonminerale, vor allem der Illit, in dem hier gemessenen Lewis Shale (LaGesse & Hurley, 2008).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

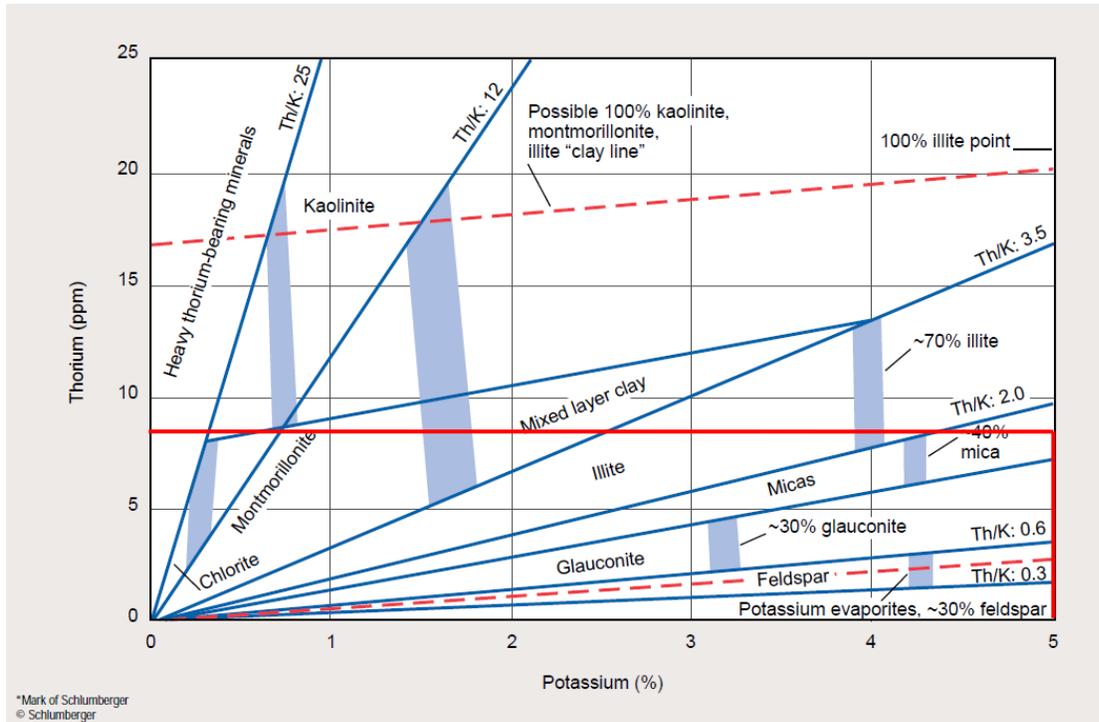


Abb. 6.9: Das Log Interpretations-Diagramm von Schlumberger zur Identifikation der Mineralogie (Schlumberger, Log Interpretation Charts, 1985). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.

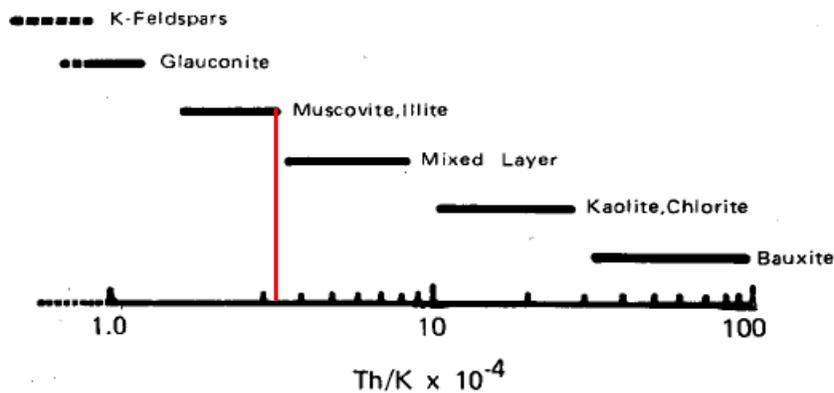


Abb. 6.10: Das Thorium/Kalium Verhältnis ist ein Indikator für die Tonmineralogie (Fertl, 1979; Hassan, Hossin, & Combaz, 1976). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

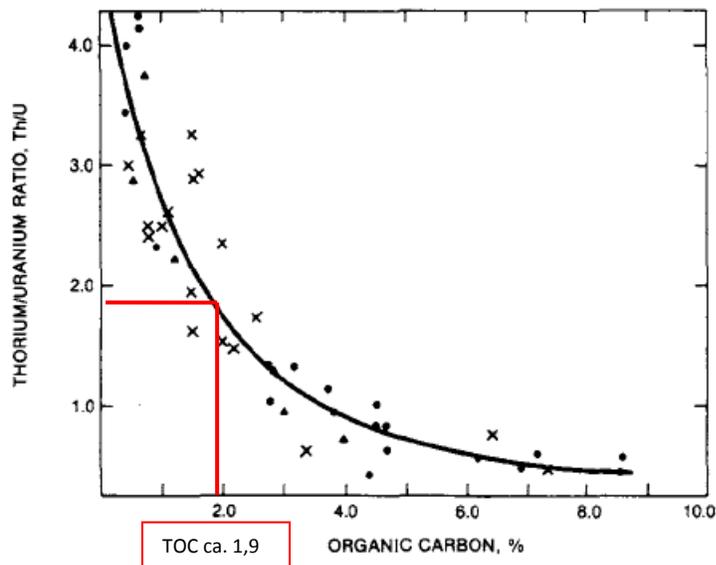


Abb. 6.11: Der Zusammenhang zwischen dem TOC und dem Thorium/Uran Verhältnis für devonische Schwarzschiefer (Fertl & Chillingar, 1988). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.

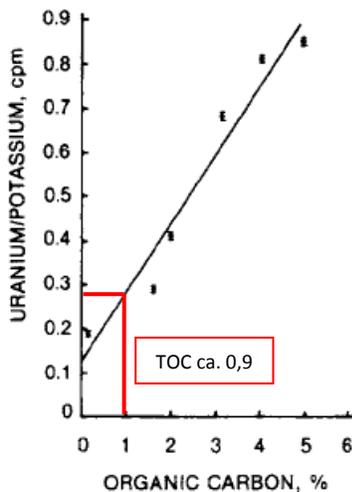


Abb. 6.12: Die Korrelation des Uran/Kalium Verhältnisses mit dem TOC an devonischen Schiefen (Supernaw, McCoy, & Lind, 1978).

Da die organischen Bestandteile eine relativ niedrige Dichte von im Mittel $1,1 \text{ g/cm}^3$ besitzen, erlaubt die Gesteinsdichte ebenfalls einen Rückschluss auf den TOC. Aufgrund der an den permischen Tonsteinen gemessenen zu hohen Trockendichten ist keine Aussage mittels des von Smith, Thomas, & Trudell (1968) veröffentlichten Diagramms für Ölschiefer möglich (siehe Abb. 6.13). Für die von Cluff (2006) definierte Korrelation für den Barnett Shale ergibt sich mit einer durchschnittlichen gemessenen

Trockendichte von $2,79 \text{ g/cm}^3$ ein gerade noch positiver TOC von 0,01% (siehe Abb. 6.14).

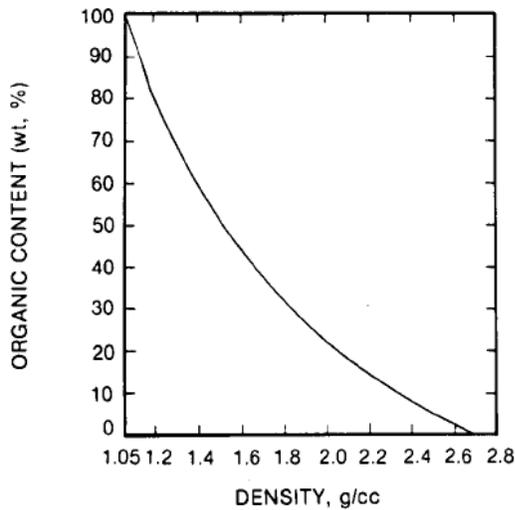


Abb. 6.13: Der Zusammenhang zwischen dem TOC und der Trockendichte für Ölschiefer (Smith, Thomas, & Trudell, 1968).

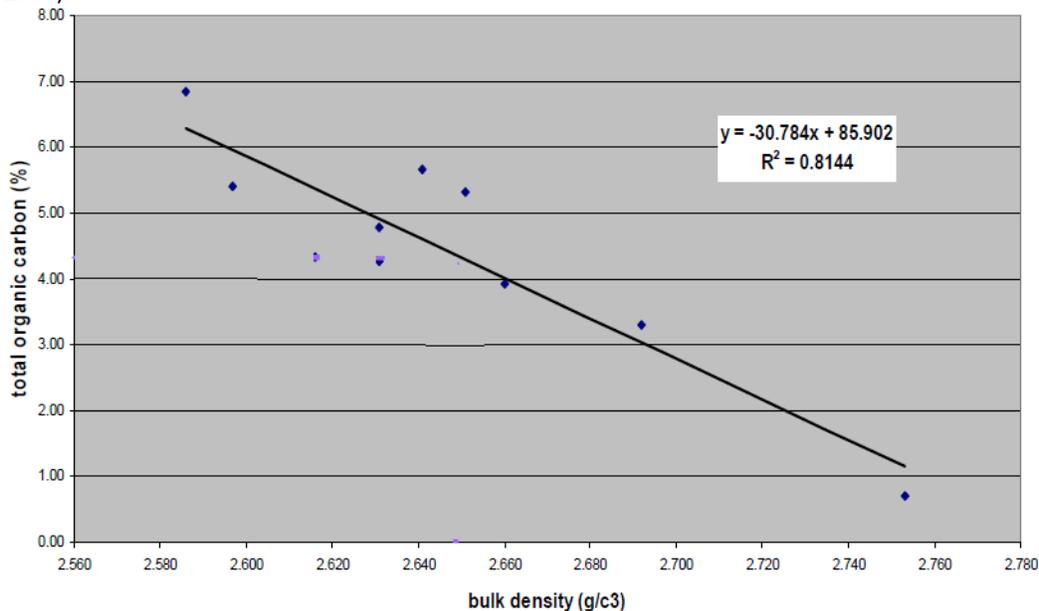


Abb. 6.14: Trockendichte gegen TOC für den Barnett Shale im Fort Worth Becken in den USA (Cluff, 2006).

Eine weitere Abschätzung des TOC kann über die totale Gammastrahlung in API erfolgen. Jedoch ist im lakustrinen Ablagerungsraum nicht nur ein Mangel an Uran gegeben sondern die totale Gammastrahlung sollte nicht zur Bestimmung des TOC herangezogen werden (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010). Zur

Umrechnung der im Labor gemessenen Konzentrationen von Uran und Thorium in ppm sowie Kalium in % diente folgende Gleichung (23) (Schlumberger, Natural Gamma Ray Spectrometry, 1982):

$$G_{API} = 8,101 * Uran_{ppm} + 3,827 * Thorium_{ppm} + 15,378 * Kalium_{\%} \quad (23)$$

Daraus ergibt sich für die permischen Tonsteine eine totale Gammastrahlung von 166,73 API und damit nach Cluff (2006) ein TOC von rund 3%. In Abb. 6.17 für den Lewis Shale nach Rigoris (2005) zeigt sich ein etwas niedrigerer TOC von ca. 2,44%.

Für die totale gemessene Radioaktivität in API Einheiten, ergibt sich andererseits nach Schmoker (1981) bei gegebener Gammastrahlung eine viel zu niedrige Dichte (siehe Abb. 6.15). Damit zeigt sich, dass diese empirische Zusammenhänge diverser Schiefer in den USA nicht für eine Abschätzung des TOC für die bearbeiteten permische Tonsteine geeignet sind.

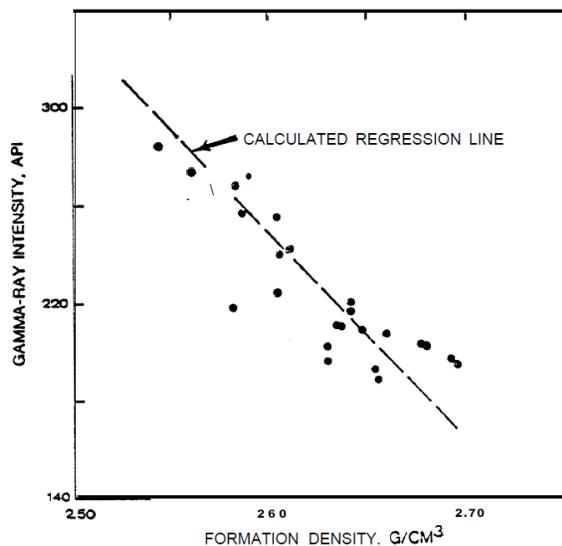


Abb. 6.15: Der Zusammenhang zwischen der Intensität der Gammastrahlung und der Dichte für devonische Schiefer der Appalachen (Schmoker, 1981).

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

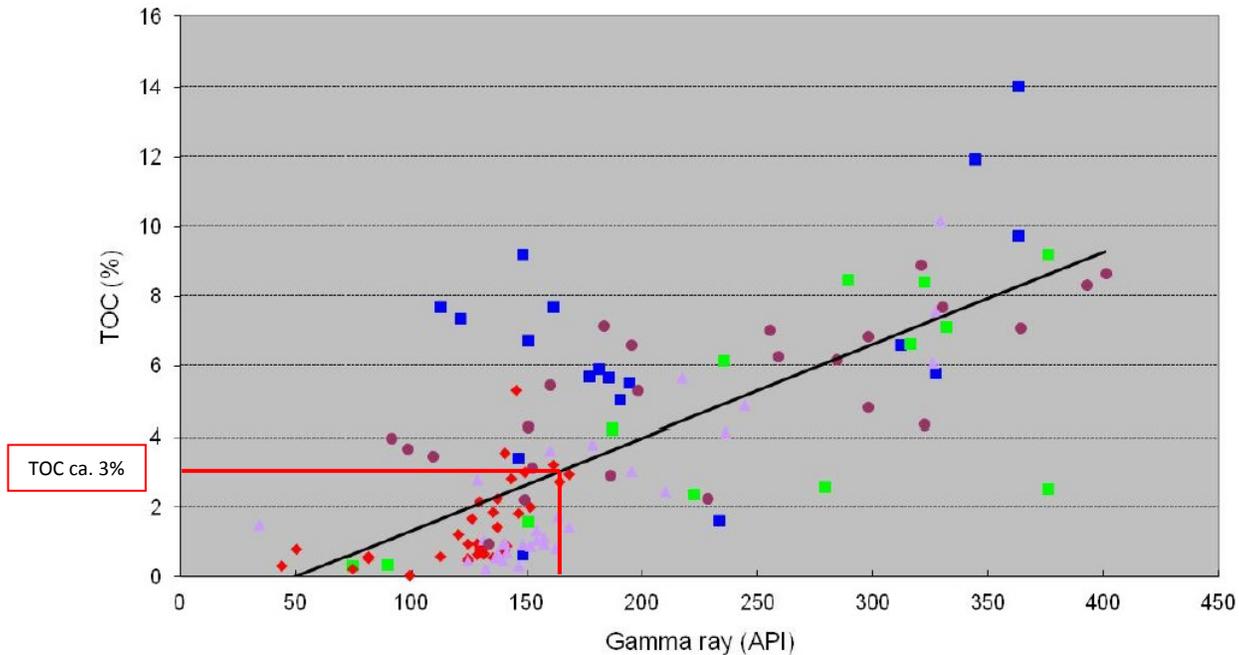


Abb. 6.16: Die totale Gammastrahlung aufgetragen gegen den TOC für diverse Schiefergas Formationen der USA (Cluff, 2006). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.

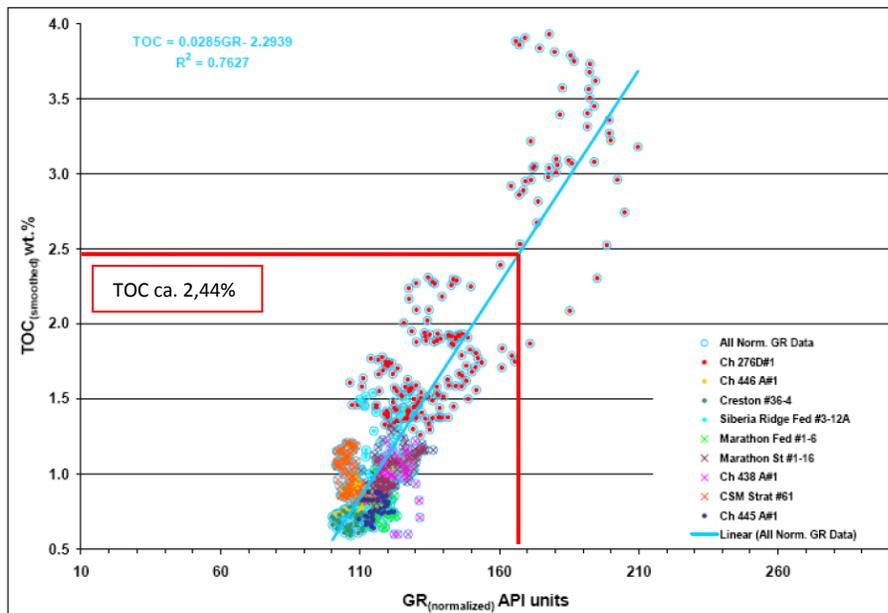


Abb. 6.17: Eine Korrelation zwischen dem TOC und der Gammastrahlung in API (Rigoris, 2005). Die rote Linie zeigt den Gehalt der Probe DV 3.

Zusammenfassend muss festgehalten werden, dass die mit den empirischen Gleichungen aus der Literatur berechneten TOC stark schwanken. Die über die gesamte Radioaktivität ermittelten TOC sind über der für die Wirtschaftlichkeit entscheidenden oft

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

zitierten 2% Marke. Alle anderen Gleichungen ergeben einen TOC kleiner 2% (siehe Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Die Ergebnisse des TOC mit Angabe der entsprechenden Literatur.

Luffel, Guidry, & Curtis, 1992	$V_{\text{Kerogen}} = 6,94\%$ (ca. 3,1%)
Luffel, Guidry, & Curtis, 1995	$V_{\text{Kerogen}} = 5,83\%$ (ca. 2,6%)
Fertl & Chillingar, 1988	TOC = 1,9%
Supernaw, McCoy, & Lind, 1978	TOC = 0,9%
Cluff, 2006	TOC = 0,01% über Trockendichte
	TOC = 3% über API_{gesamt}
Rigoris, 2005	TOC = 2,44%

Die Ergebnisse der Gamma-Messung sind im nachfolgenden Laborbericht zu finden (siehe Abb. 6.18).

Messung der Radioaktivität

verantwortliche Person: Oliver Hausberger
 Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
 Datum: 12.03.2013
 Messgerät: Gamma Ray Spektrometer GS-256

ID	Zeit	Element	Geometrie [mm] Höhe	Hintergrundstrahlung [counts]				Messung über 900 Sekunden [counts/min]				Sensitivitätsfaktor [1]	Konzentration [ppm]
				1	2	3	Mittelwert	1	2	3	Mittelwert		
DV_3	13:00	Kalium	58,00	351,00	363,00	368,00	360,67	142,67	133,07	135,93	137,22	26,97	50879,92
DV_3	[12.03]	Uran	58,00	140,00	124,00	122,00	128,67	37,47	37,80	38,20	37,82	6,49	5,83
DV_3	I	Thorium	58,00	55,00	53,00	48,00	52,00	14,00	13,13	14,27	13,80	1,28	10,78
DV_3	17:00	total	58,00	3053,00	3098,00	3049,00	3066,67	915,40	893,07	901,20	903,22		

Abb. 6.18: Der Laborbericht für die Messung der Radioaktivität.

7. Die Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie stellt vor allem bei feinkörnigen Sedimenten wie Ton- oder Siltsteinen eine hervorragende Methode zur Identifikation der Minerale dar (Tucker, 1996). Daneben werden zur Studie der Korngrößenfraktion kleiner 2 μm (= Tonfraktion) mikroskopische, spektroskopische und thermische Verfahren verwendet (Moore & Reynolds, 1997). Bei der Röntgendiffraktometrie, kurz XRD genannt, wird in einer Röntgenröhre eine relativ kurzwellige, hochenergetische, elektromagnetische Strahlung erzeugt und nach einer Frequenzfilterung damit das eingebrachte Probenmaterial beschossen. In der Röntgenröhre selbst befindet sich in einem Vakuum ein Wolframglühdraht als Kathode, aus der die austretenden Elektronen durch die angelegte Spannung beschleunigt in Richtung Metallanode schießen. Durch die Wechselwirkung mit der Anode entsteht neben vor allem Wärme (ca. 99,5% der Gesamtenergie) Röntgenstrahlung. Die erzeugte Röntgenstrahlung trifft auf die Probe, interagiert mit dem Probenmaterial und der unter einem geeigneten Winkel (= Braggscher Winkel) gebeugte Teil der Strahlung wird zur Identifikation der Minerale verwendet. Diese gebeugten und durch konstruktive Interferenz maximal verstärkten Reflexe werden neben der Hintergrundstrahlung in einem Diagramm, auch Diffraktogramm genannt, aufgezeichnet. Als x-Achse dient der doppelte Winkel zwischen Primärstrahl und Präparatoberfläche. Die y-Achse wiederum stellt mit „Counts per second“ eine Maßeinheit für die Anzahl der am Detektor registrierten Photonen dar.

Die Nachweisgrenze liegt je nach Mineralart, Chemismus, Kristallinität, Präparationsmethode und Massenschwächungskoeffizienten meist bei wenigen Prozent (Röhr, 1990; Klug & Alexander, 1974). Anhand der Diffraktionsmuster, als die Abfolge der durch konstruktive Interferenz verstärkten Reflexe (= Peaks), können die Minerale nicht nur identifiziert werden, sondern die Reflexionsformen ermöglichen außerdem eine erste Abschätzung der Kristallinität. Darüber hinaus geben Lage und Intensität der Reflexe Aufschluss über die relative Menge, den Chemismus und die Struktur der Minerale (Allmann, 2003).

7.1. Die Grundlagen der Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenstrahlung kann einerseits als Welle mit einer kennzeichnender Wellenlänge λ und einer Frequenz ν oder als Ausbreitung von Teilchen, sogenannten Photonen, mit charakteristischer Energie über das Plancksche Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c beschrieben werden (24).

$$E = h * \frac{c}{\lambda} \quad (24)$$

Das Spektrum der Röntgenstrahlung (siehe Abb. 7.1) reicht von ca. 0,1 Å bis 100 Å und wird von ultravioletter und Gamma-Strahlung begrenzt (Jenkins & Snyder, 1996).

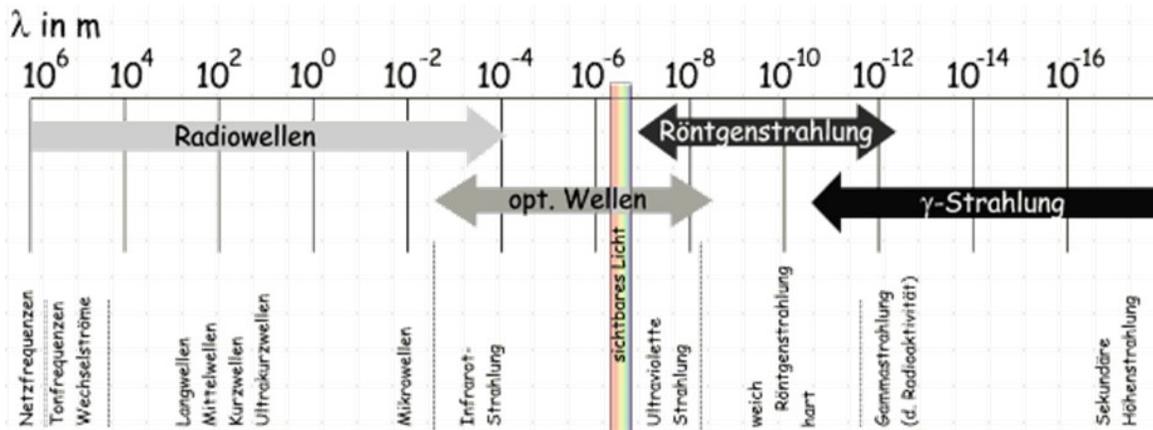


Abb. 7.1: Das elektromagnetische Spektrum mit den charakteristischen Wellenlängen für Radiowellen, optische Wellen, Röntgenstrahlung und γ -Strahlung (http://www.roro-seiten.de/physik/lk12/emwellen/elektromagnetisches_spektrum.html, 15.01.2013).

Röntgenstrahlung entsteht durch den Beschuss einer Metallanode von hochenergetischen, elektromagnetischen Elektronen (siehe Abb. 7.2). Das Anodenmaterial ist in den meisten Fällen Kupfer oder Kobalt kann jedoch auch Chrom, Eisen, Molybdän oder Silber sein (Tucker, 1996; Brindley & Brown, 1980). Bei Proben mit einem Fe-Gehalt von weniger als 5% ist nach Brindley & Brown (1980) Kupfer als Metallanode am besten geeignet um maximale Peakintensitäten und minimales Rauschen zu erlangen. Jedoch sollte bei eisenreichem Probenmaterial Kobalt gewählt werden. Zudem verschieben sich durch die etwas größere charakteristische Wellenlänge von Kobalt die Peaks der Tonminerale zu höheren Winkeln und sind dadurch leichter zu analysieren.

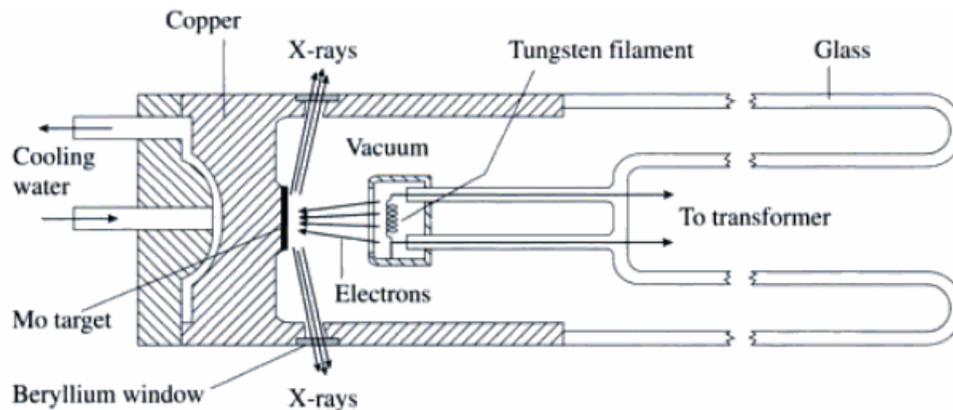


Abb. 7.2: Erzeugung von Röntgenstrahlung in einer Röntgenröhre. Die von einem Wolframfilament emittierten Elektronen werden in einem Vakuum in Richtung einer Metallanode beschleunigt. Beim Aufprall entsteht hoch energetische Röntgenstrahlung, die durch ein Beryllium Fenster die Röhre verlässt (Wenk & Bulakh, 2004).

Das durch den Beschuss des Anodenmaterials entstehende Spektrum in der Röntgenröhre reicht von kontinuierlicher Strahlung aus einem breiten Band an Frequenzen bis zur sogenannten charakteristischen Strahlung mit sehr spezifischem Frequenzinhalt. Die kontinuierliche Strahlung auch Bremsstrahlung genannt, entsteht durch die Transformation der kinetischen Energie der Elektronen beim Aufprall in Röntgenstrahlung. Ab einer bestimmten angelegten Spannung (typischerweise zwischen 15 und 60 kV) wird die kontinuierliche Strahlung durch scharfe Peaks mit einer elementspezifischen Wellenlänge überlagert (Moore & Reynolds, 1997).

Henry Gwyn Jeffreys Moseley entdeckte 1913 den Zusammenhang der Lage der charakteristischen $K\alpha$ Linie im Röntgenspektrum mit der jeweiligen Ordnungszahl Z des Elements. Je größer die Anzahl der Protonen im Kern des beschossenen Elements desto größer ist die Bindungsenergie. Da die charakteristische Strahlung durch das Entfernen eines atomaren Elektrons aus einer Schale der Atomhülle (= Ionisation) entsteht, muss die Energie des Elektronenbeschusses mindestens so hoch wie die Bindungsenergie sein (Tabelle 7.1). Aufgrund des Prinzips der Resonanz steigt die Wahrscheinlichkeit der Aussendung von Röntgen-Photonen durch das Entfernen eines atomaren Elektrons aus einer Schale wenn ihre Energie ähnlich der Bindungsenergie

ist. Bei einer kleineren oder erheblich größeren Energie als die Bindungsenergie kommt es hauptsächlich zur Transmission der Teilchen (Allmann, 2003).

Tabelle 7.1: Bindungsenergie einiger üblicher Metallanoden in der Röntgendiffraktometrie (Jenkins & Snyder, 1996; Moore & Reynolds, 1997).

Anode	Schale	Bindungsenergie [kV]
Kupfer	K	8,98
Molybdän	K	20,00
Ag	K	25,52

Die durch den Beschuss geschaffene freie Position in der Elektronenhülle wird sogleich durch Elektronen aus einer energetisch höher liegenden Schale eingenommen. Der Energieabfall beim Übergang eines Elektrons höheren Niveaus in die freie Position kann nun durch Bildung eines Röntgen-Photons oder als strahlungsloser Prozess der Energieübertragung auf ein Auger-Elektron kompensiert werden. Die Effizienz dieser beiden sich konkurrierenden Prozesse ist von der Ordnungszahl Z abhängig und wird in der Atomphysik mit der Fluoreszenzausbeute ω quantifiziert. Der Wertebereich reicht von nahe 1 bis 0,001 für niedrige Ordnungszahlen und damit hohe Wahrscheinlichkeit der Bildung von Auger-Elektronen. Typische Fluoreszenzausbeuten in der Pulverdiffraktometrie sind 0,5 (Jenkins & Snyder, 1996).

Über die Quantenzahlen können die in der Praxis üblichen Transformationen in den Schalen und die dabei frei werdende Energie der Strahlung bestimmt werden. Je kleiner der Energieabfall desto wahrscheinlicher die Transformation und desto höher die Intensität. Dies ist dadurch bedingt, dass bei kleinerem Energieabfall die Anzahl der Protonen im Kern und somit die Bindungsenergie wie auch die notwendige Energie zum Entfernen eines atomaren Elektrons klein ist. Da schon bei geringer Energie ein Elektron aus der Elektronenhülle geworfen wird, ist die Bildung von Röntgen-Photonen wahrscheinlicher. Wie in Gleichung (24) ersichtlich, ist die Wellenlänge umso kleiner je größer der Energieabfall und je größer die Ordnungszahl Z , als Summe der Protonen im Kern (= Moseleysche Gesetz) (Jenkins & Snyder, 1996).

Das durch das Entfernen der Elektronen der K-Schale von Molybdän erzeugte Spektrum ist in Abb. 7.3 dargestellt. Um die hier gezeigte charakteristische Strahlung $K\alpha_1$, $K\alpha_2$

und $K\beta$ zu bekommen, bedarf es einer angelegten Spannung von mindestens 30kV (Moore & Reynolds, 1997). Dieses Spektrum ist typisch für die Röntgendiffraktometrie.

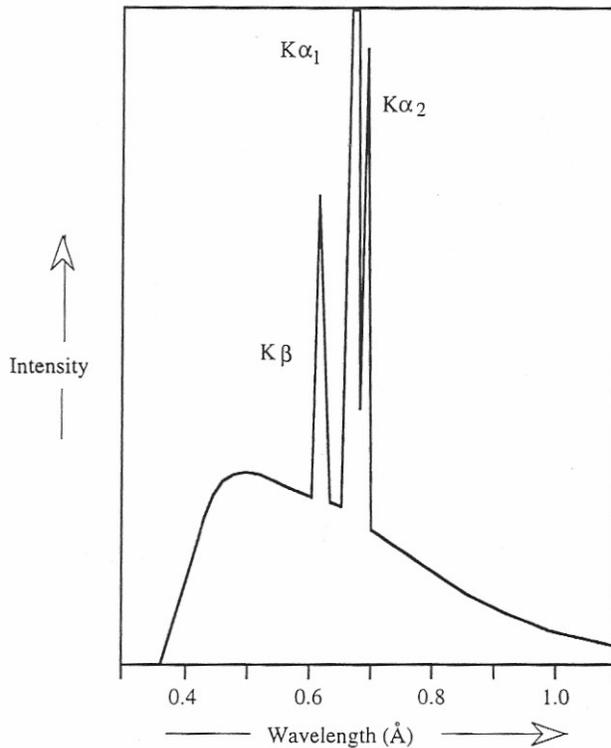


Abb. 7.3: Kontinuierliches und charakteristisches Spektrum erzeugt in einer Röntgenröhre mit Molybdän als Anodenmaterial (Moore & Reynolds, 1997).

Um aus der in Abb. 7.3 erzeugten Röntgenstrahlung eine quasi monochromatische Strahlung zu schaffen, bedarf es einer Filterung durch das Ausnutzen unterschiedlicher Massenschwächungskoeffizienten und/oder der Verwendung eines Kristallmonochromators.

Die Energie- bzw. Wellenlängenabhängigkeit des Massenschwächungskoeffizienten (siehe Abb. 7.4) findet als $K\beta$ Filter Anwendung. Die typischen Filterelemente als dünne Folie nahe der Röntgenröhre sind Vanadium, Mangan, Eisen, Nickel und Zirkon. Ihre Ordnungszahl ist um etwas niedriger als die Ordnungszahl des Anodenmaterials. Somit kann gewährleistet werden, dass hier die Intensität von $K\beta$ bis auf ca. 0,2% bestmöglich reduziert wird (Jenkins & Snyder, 1996).

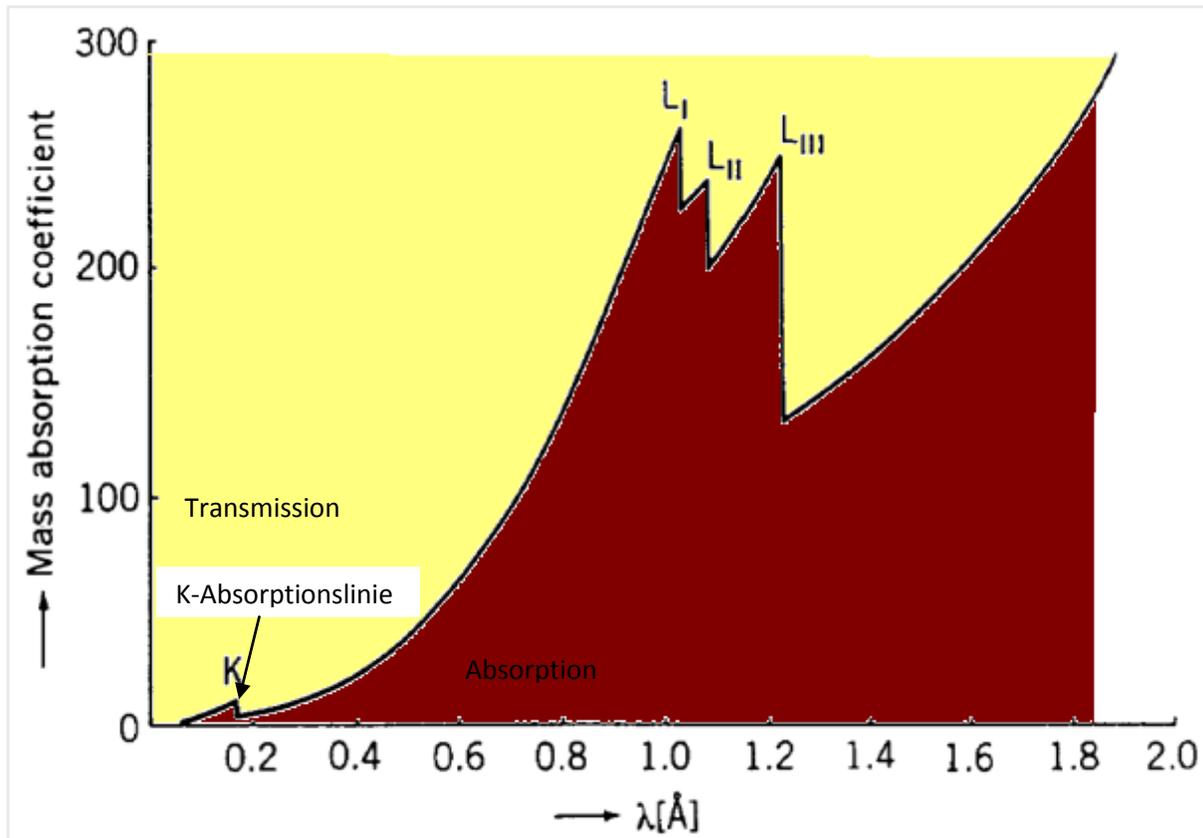


Abb. 7.4: Die Energie- bzw. Wellenabhängigkeit des Massenschwächungskoeffizienten von Barium für die Schalen K und L (nach Jenkins & Snyder, 1996).

Eine weitere Möglichkeit der Filterung besteht bei der Verwendung eines Einkristallmonochromators, z.B. Graphit, der direkt vor dem Detektor platziert die $K\alpha$ bzw. die $K\beta$ unter einem etwas anderen Winkel streut. Dadurch erreicht nur die gewünschte $K\alpha$ Strahlung den Detektor. Diese Methode beruht nicht auf Absorption, sondern auf der Braggschen Gleichung (28). Dadurch bleibt die Intensität der $K\alpha$ Strahlung vollständig erhalten (Tucker, 1996).

Nach der Filterung wird die Röntgenstrahlung durch Fenster, Kollimatoren und Schlitze fokussiert und trifft auf das Probenmaterial. Dabei kommt es entweder zur Transmission oder zur elastisch wie auch unelastischen Streuung. Bei der elastischen Streuung wird ein Photon entsprechend dem Einfallswinkel abgelenkt, ohne dass es dabei Energie abgibt oder seine Phase und Wellenlänge ändert. Die unelastische bzw. Compton

Streuung wiederum ist gekennzeichnet durch eine Energieabgabe, eine Phasenänderung und eine Wellenlängenvergrößerung des rückgestreuten Photons (Klug & Alexander, 1974).

Die durch die Probe laufende Strahlung (= transmittierter Teil der Welle) besitzt einen Intensitätsverlust gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz (25).

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) * e^{-\frac{\mu}{\rho} * \rho * t} \quad (25)$$

Die Wellenlänge λ bleibt dabei unverändert. Neben der Eindringtiefe t ist vor allem der Massenschwächungskoeffizient als Quotient des linearen Schwächungskoeffizienten μ und der Dichte ρ des Materials von besonderer Bedeutung. Der Massenschwächungskoeffizient von Mineralen und Verbindungen kann einfach durch Addition der Massenanteile w_i multipliziert mit dem entsprechenden Massenschwächungskoeffizienten des Elements bestimmt werden. Zum Beispiel ergibt sich für den mit Tabelle 7.2 berechnete Massenschwächungskoeffizienten für Quarz SiO_2 mit 28,08 Atommasse für Si und 16,0 Atommasse für O:

$$\frac{\mu}{\rho} (\text{Mineral}) = \sum_{i=1}^n w_n * \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_n \quad (26)$$

$$\frac{1 * 28,08}{28,08 + 2 * 16} * 65,3 + \frac{2 * 16}{28,08 + 2 * 16} * 11 = 36,36 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Tabelle 7.2: Massenschwächungskoeffizienten einiger wichtiger Elemente bei einer Kupfer $\text{K}\alpha$ Strahlung (Auszug aus Brindley & Brown, 1980).

Ordnungszahl Z	Element	Cu $\text{K}\alpha$ [cm^2/g]
6	C	4,21
8	O	11,0
11	Na	30,3
12	Mg	40,9
14	Si	65,3
25	Mn	272,0
26	Fe	304,0

Auffallend sind hier die hohen Werte für Fe. Durch die starke Absorptionsfähigkeit von Eisenoxiden, Pyrit und eisenreichen Silikaten müssen diese vor einer quantitativen

Analyse beruhend auf der Analyse der Massenschwächungskoeffizienten aus der Probe entfernt werden. Bei Pulverpräparaten ist auch die Packungsdichte zu berücksichtigen, die den Massenschwächungskoeffizienten entsprechend abmindern (Jasmund & Lagaly, 1993).

Die durch die Streuung am Präparat gebildeten Wellen beeinflussen sich im Raum gegenseitig, sodass es nach dem Superpositionsprinzip entweder zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz kommt. Bei parallel angeordneten Reflexionshorizonten und elastischer bzw. kohärenter Streuung wird die dadurch geschaffene konstruktive Interferenz beim entsprechenden Winkel Diffraction genannt. Die von Max von Laue aufgestellten Gleichungen (27) setzen wie auch die Braggsche Gleichung den Winkel des einfallenden und gebeugten Strahls mit dem Gangunterschied im dreidimensionalen Raum in Beziehung. $\Phi_{a,b,c}$ sind dabei die Winkel des einfallenden, $\Phi_{ao,bo,co}$ die Winkel des ausfallenden Strahls, a, b, c die Gittervektoren und $h, k \& l$ die Miller'schen Indices (27). Nur bei einem ganzzahligen Vielfachen des Gangunterschieds λ überlagern sich die Wellen konstruktiv. Das Ergebnis ist eine gebeugte Welle, deren Intensität um ein Vielfaches größer ist (siehe Abb. 7.5) (Moore & Reynolds, 1997; Allmann, 2003).

$$\begin{aligned} a * \cos(\Phi_a) - a * \cos(\Phi_{ao}) &= h * \lambda \\ b * \cos(\Phi_b) - b * \cos(\Phi_{bo}) &= k * \lambda \\ c * \cos(\Phi_c) - c * \cos(\Phi_{co}) &= l * \lambda \end{aligned} \tag{27}$$

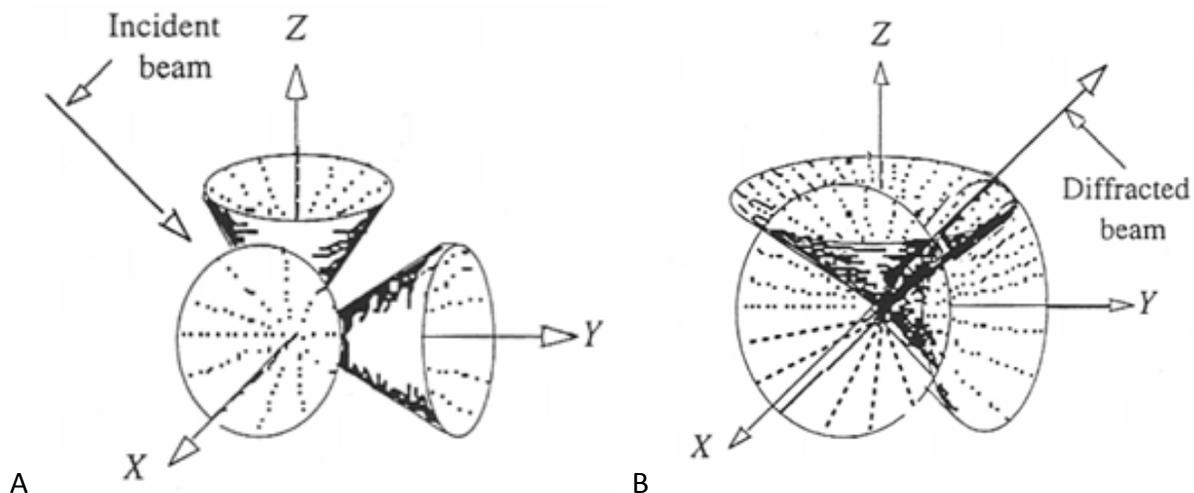


Abb. 7.5: Die Lauekegel in drei orthogonal aufeinander stehenden Raumrichtungen als Ergebnis der Anregung durch Röntgenstrahlung. Nur bei einem bestimmten einfallenden Winkel (Braggscher Winkel) kommt es zur Diffraction. In A gibt es keine Interferenz der gebildeten Strahlung. Hingegen schneiden sich in B die drei Kegel in einer Linie. Es kommt unter dem Braggschen Winkel zur konstruktiven Interferenz (nach Moore & Reynolds, 1997).

William Lawrence Bragg entwickelt 1912 (Bragg, 1913) die Bedingung der konstruktiven Interferenz bei Röntgenbeugung. Dieses Gesetz genügt den Anforderungen der Pulverdiffraktometrie und beschreibt die Zusammenhänge auf einfachere Weise als die von Max von Laue aufgestellten Gleichungen. Folgende Voraussetzungen müssen jedoch gegeben sein:

- Die Gitterebenen müssen damit es zur Beugung kommt zum ein- bzw. ausfallenden Strahl in richtiger Orientierung vorliegen.
- Diffraction erfolgt abhängig vom Gitterebenenabstand nur an einem bestimmten Winkel (= Braggscher Winkel) (Wenk & Bulakh, 2004).

Aus der zweidimensionalen Darstellung von Reihen von Atomen, auch Gitterebenen genannt, ist ersichtlich, dass nur wenn die zusätzliche Distanz, die die Welle zurücklegen muss, gleich ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, es zur konstruktiven Interferenz kommt (siehe Abb. 7.6).

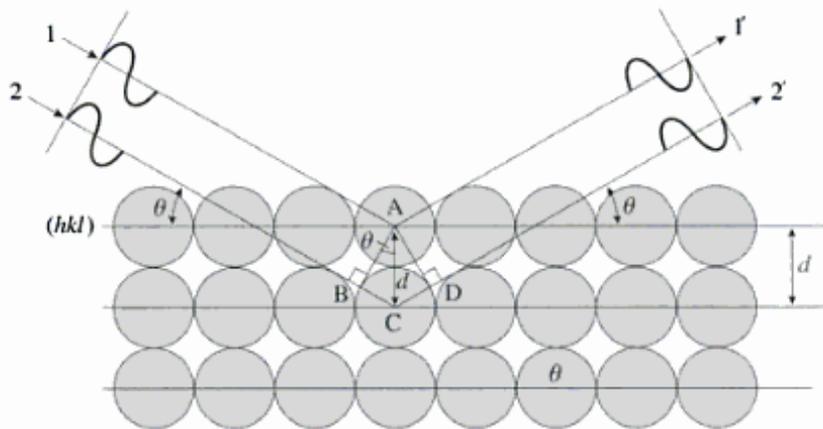


Abb. 7.6: Nur wenn die Distanz BC + CD ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, kommt es zur konstruktiven Interferenz (Wenk & Bulakh, 2004).

Die mathematische Formulierung des Braggschen Gesetzes mit der Wellenlänge λ , dem Gitternetzebenenabstand d_{hkl} in Ångström ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$) und dem Beugungswinkel Φ ist wie folgt:

$$n * \lambda = 2 * d_{hkl} * \sin(\Phi) \quad (28)$$

Aus dem Diffraktogramm können die Winkel Φ der durch konstruktive Interferenz verstärkten Reflexe abgelesen werden. Da die Wellenlänge der verwendeten Röntgenröhre bekannt ist, berechnet sich der Gitternetzebenenabstand d durch Einsetzen in die Braggsche Gleichung (28). Dieser Abstand wiederum ist eine Funktion der Millerschen Indizes h, k & l , die die Flächen des Kristallsystems beschreiben, den Gittervektoren a, b, c sowie den Winkeln α, β, γ zwischen den Kristallsachsen.

Jeder Idealkristall setzt sich aus periodisch in allen Raumrichtungen angeordneten Elementarzellen zusammen. Das Kristallgitter, als erweiterte dreidimensionale Anordnung der Elementarzelle bzw. die Zellmetrik eines Kristalls, die zur Identifizierung des Minerals herangezogen wird, ergibt sich aus der Lage der Röntgenreflexe. Generell ist die Metrik eines Idealkristalls ohne Baufehler durch die genannten Gittervektoren a, b, c sowie die Winkel α, β, γ zwischen den Kristallachsen eindeutig definiert (siehe Abb. 7.7) (Allmann, 2003).

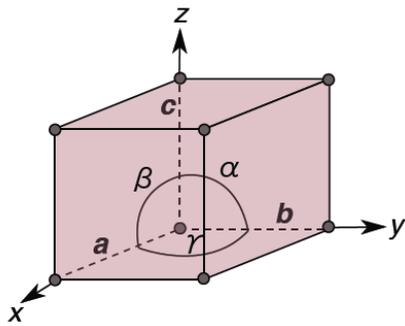


Abb. 7.7: Die Einheitszelle mit ihren Gittervektoren a, b, c sowie den dazugehörigen Winkeln α , β , γ (<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>, 16.02.2013).

Zum Beispiel kann für ein orthorhombischen Kristallsystem mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und $a \neq b \neq c$ der Gitternetzebenenabstand d einfach über geometrische Beziehungen bestimmt werden. Wie aus Abb. 7.8 ersichtlich sind die Schnittpunkte als Kehrwerte der Miller'schen Indizes multipliziert mit den Gittervektoren definiert (Wenk & Bulakh, 2004). Da die Achsen orthogonal aufeinander stehen, ist die Länge d des normal auf die Ebene ABC stehenden Vektors n:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (29)$$

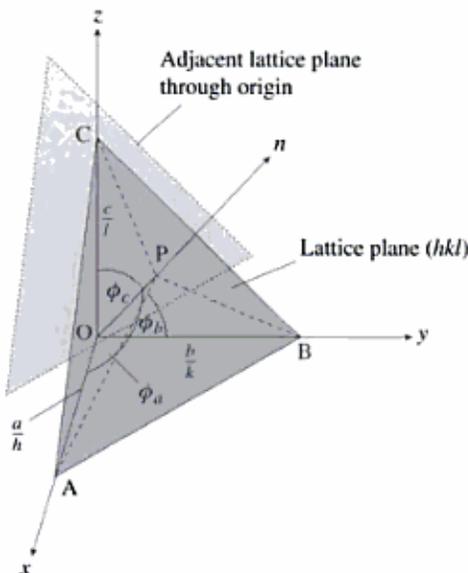


Abb. 7.8: Dargestellt sind zwei parallele Gitternetzebenen in einem orthorhombischen Kristallsystem mit den Achsenabschnitten $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{c}{l}$ und dem Gitternetzebenenabstand OP in Richtung des normal auf die Ebene ABC stehenden Vektors n (Wenk & Bulakh, 2004).

Wie in Kelly & Knowles (2012) oder Kleber & Bausch (2010) dargestellt (siehe Abb. 7.9), ist der Gitternetzebenenabstand d für jeden der sieben Kristallsysteme eindeutig definiert. Damit ist der Zusammenhang zwischen der durch die Röntgendiffraktometrie bestimmbar Parameter und der Zellmetrik gegeben. Aus der Position der Reflexe lässt sich somit das zugrundeliegende Kristallgitter und unter Umständen die zugehörigen Gitterparameter bestimmen. Dabei gibt die Anzahl der Peaks einen Hinweis auf die Kristallsymmetrie. Ein hoch symmetrisches Kristallsystem wie z.B. das kubische besitzt im Vergleich zu niedrig symmetrischen Kristallsystemen eine größere Anzahl an Reflexen (Allmann, 2003).

triklin:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = [b^2 c^2 \sin^2 \alpha h^2 + c^2 a^2 \sin^2 \beta k^2 + a^2 b^2 \sin^2 \gamma l^2 + 2abc^2(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) hk + 2ab^2 c(\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) hl + 2a^2 bc(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) kl] / [a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)].$$

monoklin ($\alpha = \gamma = 90^\circ$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

rhombisch ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

tetragonal ($a = b; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

rhomboedrisch ($a = b = c; \alpha = \beta = \gamma$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(kl + lh + hk)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$$

hexagonal ($a = b; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

kubisch ($a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Abb. 7.9: Der Zusammenhang zwischen dem in der Röntgendiffraktometrie gemessenen Gitterabstand d und den Miller'schen Indices sowie den neun Gitterparametern der Einheitszelle (Kleber & Bausch, 2010).

7.2. Die Probenaufbereitung und die Messung

Grundsätzlich gibt es zwei Arten der Probenaufbereitung bei Gesamtgesteinsanalysen. Vorab muss die Probe auf einen einheitlichen mittleren Korndurchmesser von 5 bis 10 μm am besten unter Zugabe von etwas Wasser zerkleinert werden. Entscheidend dabei ist eine Begrenzung des Größtkorns wie die Analyse von Klug & Alexander (1974) zeigt. Damit die Kristallgitter möglichst intakt bleiben und es nicht zu einer breiten Streuung der charakteristischen Reflexe kommt, wurde hier per Hand vorsichtig mit einem Achatmörser gemahlen. Nach Zerkleinerung und Trocknung bei 40°C können einerseits sogenannte Texturpräparate oder texturfreie Präparate hergestellt werden.

Bei den texturfreien Präparaten bringt man die Körner der gemahlene Probe statistisch völlig zufällig verteilt auf einen Objektträger auf. Man erhält dadurch eine wahrheitsgetreue Abbildung der relativen Intensitätsverhältnisse, da keine Richtung im Kristallgitter bevorzugt wird. Aufgrund des blättchenförmigen Charakters der Tonminerale ist die perfekte zufällige Orientierung jedoch praktisch nur schwierig umzusetzen. Diese Art der Probenvorbereitung ist somit vor allem bei quantitativen Analysen und bei der Untersuchung der Polytypie von Vorteil. Jedoch sind Tonmineralreflexe im Niedrig-Winkel Bereich oft für verlässliche Aussagen zu schwach oder werden von starken Nichttonmineralen (z.B. Quarz, Feldspat, Sulfate) überlagert (Moore & Reynolds, 1997; Tucker, 1996).

Hingegen liegen die Körner bei Texturpräparaten mehr oder weniger parallel zur Oberfläche. Dadurch erscheinen die sogenannten Basisreflexe, also jene mit Miller'schen Indices 001, verstärkt im Diffraktogramm. Die Nicht-Basisreflexe, z.B. 060, die für den oktaedrischen Charakter der Tonminerale kennzeichnend sind, liegen in abgeschwächter Form vor oder sind nicht mehr erkennbar. Vor allem bei geringen Anteilen eines Minerals bzw. bei niedriger Kristallinität ist dieser Präparattyp Voraussetzung für eine Erfassung (Moore & Reynolds, 1997).

Ferner bedarf eine umfassende Mineralanalyse zusätzlicher Behandlungsmethoden. Neben der Messung an Luft, muss eine mindestens 8 bis 15 stündige Bedampfung mit der polaren Flüssigkeit Ethylenglykol bei 60°C erfolgen (Brunton, 1955; Bradley, 1945). Dabei weiten sich die Gitterabstände bei quellfähigen Tonmineralen auf und können so von nicht quellfähigen Tonmineralen wie z.B. Chlorit unterschieden werden. Daneben sollte auch eine thermische Behandlung bei 350°C und 550°C bei jeweils zwei Stunden im Ofen durchgeführt werden. Hierbei verlieren quellfähige Tonminerale ihr Quellwasser und kontrahieren. Dies führt zu einer Verringerung der Gitterabstände auf ca. 10 Å. Des Weiteren kommt es aufgrund der Dehydroxylierung zu einer Verschiebung des ersten Basisreflexes bei Chloriten und zur Zerstörung oder Umwandlung von Mineralen der Kaolinit-Gruppe. Dabei beginnt sich Kaolinit in den Metakaolin umzuwandeln, der nur ein schwaches Diffraktionsmuster zeigt (Moore & Reynolds, 1997; Vortisch, 1982; Brindley & Brown, 1980).

Für die untersuchten Proben AH 3, DV 3 und CH 2 wurden neben einfachen texturfreien Präparaten auch mit der von Vortisch (1982) beschriebenen Smear-on-Glass Technik Texturpräparate hergestellt und entsprechend den beschriebenen Methoden behandelt. Bei der Smear-on-Glass Technik wird eine Mischung aus Wasser und Probenmaterial in eine Rinne mit einer konstanten Tiefe von 100 µm auf einem Glasträger aufgestrichen. Damit umfasste die Messreihe einer Probe, folgende fünf Einzelmessungen:

- Messung des texturfreien Präparats
- Herstellung und Messung eines Texturpräparats nach Vortisch (1982)
- Messung eines Texturpräparats nach Bedampfung mit Ethylenglykol
- Messung eines Texturpräparats nach 2-stündiger thermischer Behandlung bei 350° C
- Messung eines Texturpräparats nach 2-stündiger thermischer Behandlung bei 550° C

Generell wurde bei den texturfreien Präparaten ein Bereich von $\Phi = 2$ bis 32,5° abgetastet. Hingegen ist bei den Texturpräparaten die Messung nur bis zu einem Φ von 21° erfolgt.

Die Messung der Proben erfolgte mit einer Philips PW 1830/40 Anlage. Die hier verwendete Kupfer Anode erzeugt ein Spektrum bestehend aus einer $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ und einer $K\beta$ Strahlung. $K\alpha$ ist hierbei der Übergang von Elektronen der energetisch höher liegenden L-Schale in die K-Schale. Wenn Elektronen aus der M oder N Schale die freie Position in der K Schale einnehmen, entsteht die charakteristische $K\beta$ Strahlung. Durch die Schwankungen des Massenschwächungskoeffizienten bei unterschiedlichen Wellenlängen verringern oder entfernen Filter und Kristallmonochromatoren in der Anlage die $K\beta$ Strahlung und schaffen so eine quasi monochromatische Röntgenstrahlung. Da bei der Bildung der $K\alpha_1$ im Gegensatz zu $K\alpha_2$ doppelt so viele Elektronen involviert sind, ist auch das Verhältnis der Intensität $K\alpha_1$: $K\alpha_2$ gleich 2:1. Die International Union of Crystallography definiert in den online verfügbaren Tabellen (<http://it.iucr.org/>, 29.01.2013) die Wellenlänge der $K\alpha_1$ mit 1,54056 und $K\alpha_2$ mit 1,54439 Å. Die Separation der Peaks der $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ Strahlung ist vor allem bei größeren Winkel bzw. kleineren d-Abständen deutlich erkennbar. Zur Identifizierung der einzelnen Mineralphasen wurde der Mittelwert aus $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ verwendet. Natürlich können beim Beschuss auch Elektronen aus höher liegenden Schalen wie z.B. L entfernt werden. Jedoch ist durch die größere Distanz zum positiv geladenen Kern der Energieabfall kleiner und dadurch die Wellenlänge zur Analyse der Tonmineralfraktion zu groß (Moore & Reynolds, 1997; Jenkins & Snyder, 1996).

Dabei werden die nach der Braggschen Gleichung gebeugten Röntgenstrahlen am elektro-optischen Detektor (hier ein Zählrohr) registriert. Der Detektor bewegt sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit $2\cdot\Phi$ um das Goniometerzentrum. Die Probe selbst dreht sich dabei mit der einfachen Winkelgeschwindigkeit von Φ (siehe Abb. 7.10).

7.3. Die Auswertung

Anhand der Röntgenreflexe des texturfreien Präparats ist eine qualitative Analyse der Nichttonminerale der drei Proben AH 3, DV 3 und CH 2 möglich. Die Tonminerale wiederum können mithilfe der erhöhten Intensität der charakteristischen 001 Basisreflexe an Texturpräparaten am besten studiert werden. Da die Tonminerale im Niedrig-Winkel Bereich mit 2Φ kleiner 20° zu finden sind, vereinfacht sich in diesem Fall die Braggsche Gleichung durch Substitution zu $\Phi = l * N$ (ganzzahlige Konstante). D.h. die Reflexe höherer Ordnung sind immer gleich weit voneinander entfernt am Diffraktogramm zu finden. Mit einem Lineal konnten hier schnell und präzise wichtige Tonmineral-Peaks identifiziert werden. Außerdem ist die Breite der Peaks, gemessen auf halber Höhe über dem kontinuierlichen Spektrum, invers proportional zur Längsausdehnung der Körner normal zur Ebene 001. Mit diesem Merkmal ist es oft einfach zwischen Ton- und Nichttonmineralen zu unterscheiden (Moore & Reynolds, 1997). Alle identifizierten Minerale konnten jeweils durch mindestens drei Peaks am Diffraktogramm zweifelsfrei klassifiziert werden.

Die prinzipielle Unterteilung eines Diffraktogramms ist am Beispiel von AH 3 in Abbildung Abb. 7.11 gezeigt. Im Niedrig-Winkel Bereich unter $2\Phi = 20^\circ$ sind vorwiegend die Basisreflexe der Tonminerale zu finden. Die Tonmineralreflexe höherer Ordnung sind mit Hilfe eines einfachen Lineals zu identifizieren (rote Pfeile am Beispiel des Chlorits in Abbildung Abb. 7.11). Der Bereich von 20° bis ca. 60° ist gekennzeichnet durch Peaks der Nichttonminerale wie Quarz, Feldspäte, Karbonate. Der höchste Peak in Abb. 7.11 bei $3,3412 \text{ \AA}$ ist eindeutig dem Quarz zuzuordnen. Rechts davon folgen die Reflexe der Feldspäte und jene der Karbonate. Zwischen 30° und 35° sind vor allem Eisenverbindungen wie Hämatit zu finden.

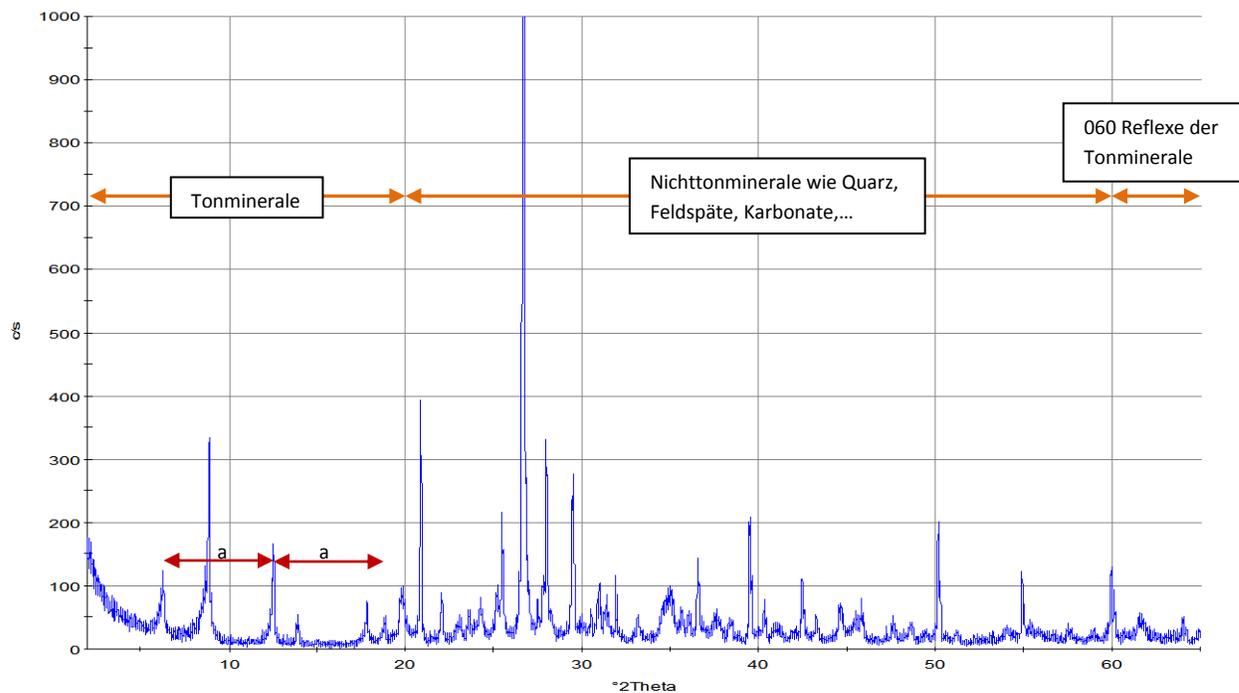


Abb. 7.11: Das Röntgendiffraktogramm von AH 3.

Charakterisierung der Nichttonminerale

Allgemein kann festgestellt werden, dass Quarz in allen vorliegenden Diffraktogrammen einen scharfen Peak mit der größten Intensität bei ca. 3,4 Å darstellt. Alle identifizierten Reflexe sind in den Tabelle 7.4, Tabelle 7.5, Tabelle 7.6, zusammengefasst. Die nächsthöheren Intensitäten sind bei den Feldspäten und Karbonaten, hier vor allem dem Kalzit zu finden.

Die chemische Zusammensetzung der Feldspäte ist im Dreistoffsystem (siehe Abb. 7.12) festgehalten. Die Alkalifeldspäte umfassen hierbei die Mischreihe zwischen Kalium- und dem Natrium-Endglied. Die Plagioklase wiederum setzen sich aus unterschiedlichen Verhältnissen von Natrium und Kalzium zusammen. Die Zellmetrik ist außerdem stark von der Ordnung der Al und Si Ionen auf den vier verschiedenen Tetraederplätzen abhängig (Smith J. V., 1974). Generell verursachen Bildungstemperatur und Abkühlungsgeschichte unterschiedliche Ordnung und Chemismus der Feldspäte (Okrusch & Matthes, 2010). Der erste entscheidende Peak liegt bei allen Proben bei ca. 3,19 Å und zeigt eindeutig die Dominanz von Plagioklasen.

Ein weiterer etwas schwächerer Reflex bei 4,03 Å und 6,4 Å untermauert diese Annahme. Alkalifeldspäte neigen zu etwas größeren Gitterabständen in diesem Bereich. Durch die hervorragende Spaltbarkeit entlang von 001 kann es zu bei den Feldspäten zu Überlagerungen mit Tonmineral-Reflexen kommen (Brindley & Brown, 1980). In den vorliegenden Diffraktogrammen ist jedoch durch die unterschiedliche Breite der Peaks die Zuordnung klar ersichtlich. Wahrscheinlich handelt es sich bei dem Plagioklas um einen Natrium-reichen Albit.

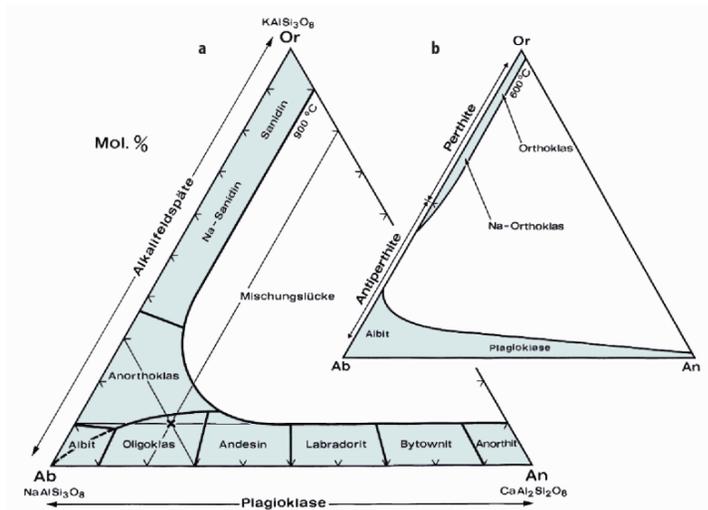


Abb. 7.12: Das Dreistoffsystem der Feldspäte mit den Endgliedern Orthoklas, Albit und Anorthit bei a.) 900°C und b.) 600° C.

Bei den Karbonaten besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Gitterabstand und Chemismus wie z.B. in Füchtbauer et al. (1988) vereinfacht dargestellt (siehe Abb. 7.13). Der charakteristische Reflex bei ca. 3,04 Å in allen drei Proben lässt einen nahezu reinen Kalzit vermuten. Weitere schwächere Peaks vor allem bei 2,09 Å sowie 2,49 Å bestätigen die Annahme.

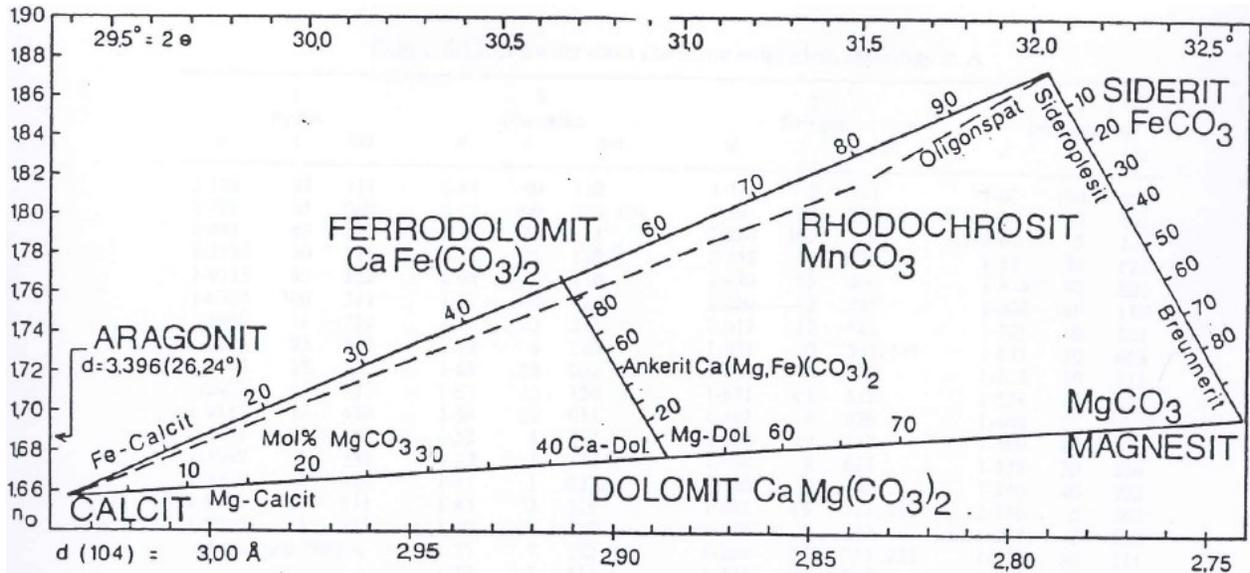


Abb. 7.13: Lichtbrechung und Hauptröntgenreflex der wichtigsten Karbonate (Füchtbauer et al., 1988).

Ein nicht allzu starker Reflex bei 2,70 Å lässt in allen Proben auf das Vorhandensein von Hämatit in der Probe schließen. In der Probe AH 3 ist außerdem ein weiterer Peak bei 3,4990 Å zu finden, der wahrscheinlich dem Anhydrit zuzuordnen ist.

Charakterisierung der Tonminerale

Die Tonminerale werden aufgrund ihrer Strukturtypen im Wesentlichen in fünf Kategorien unterteilt:

- Zweischichtminerale mit einem Basis-Schichtabstand von ca. 7,0 bis 7,4 Å
Zu dieser Gruppe zählen unter anderem Kaolin, Serpentin oder Berthierin. Die Bedampfung mit Ethylenglykol führt zu keiner Veränderung der Lage der Peaks. Nach thermischer Behandlung sind die Röntgenreflexe grundsätzlich nicht mehr nachweisbar.
- Dreischichtminerale mit einem Basis-Schichtabstand von ca. 9,3 bis 10,2 Å
Pyrophyllit, Muskovit, Illit, Biotit, Talk, Glaukonit, Vermikulit, Smektit, Montmorillonit gehören unter anderem dieser Gruppe an. Illit und die Glimmergruppe verändern ihre Peaks durch Einwirkung von Ethylenglykol und Temperatur nicht. Smektit und Vermikulit hingegen weiten sich bei Ethylenglykol-Bedampfung auf ca. 17 Å auf.

- Vierschichtminerale mit einem Basis-Schichtabstand von ca. 14,1 bis 14,4 Å
Beispiel für Vierschichtminerale oder Chlorite sind Donbassit und Sudoit. Chlorite verändern die Lage ihrer Röntgenreflexe unter Ethylenglykol und thermischer Behandlung nicht.
- Regelmäßige wie unregelmäßige Wechsellagerungsminerale
In der recht komplizierten Gruppe der Wechsellagerungsminerale setzt sich der Name aus den Komponenten und ihr Verhältnis zueinander zusammen. Um genaue Aussagen bezüglich der Regelmäßigkeit der Wechsellagerung machen zu können, ist eine aufwändige Anreicherung sowie Belegung mit unterschiedlichsten Ionen nötig.
- Bandsilikate
Dieser Gruppe gehören Palygorskit und Sepiolith an (Brindley & Brown, 1980; Moore & Reynolds, 1997; Heim, 1990).

Durch den charakteristischen schichtartigen Aufbau der Tonminerale sind vor allem die Texturpräparate mit ihren verstärkten Basisreflexen, also die Beugung an jenen Flächen im Kristall, die parallel zur Präparatoberfläche angeordnet sind, von entscheidender Bedeutung. Zusätzlich ist für die Bandsilikate Palygorskit und Sepiolith der Reflex 110 charakteristisch und wird oftmals ebenfalls zur ersten Abschätzung des Mineralbestands verwendet (Brindley & Brown, 1980).

Ferner kann aus dem texturfreien Präparat bei einer Messung bis $2\Phi = 65^\circ$ (mit Cu $K\alpha$ Quelle) durch die Identifikation des 060 Peaks auch die di- und trioktaedrische Subgruppe bestimmt werden. Dioktaedrische Tonminerale weisen hier vorwiegend einen Gitterabstand von 1,48 bis 1,50 Å und trioktaedrische von 1,53 bis 1,55 Å auf.

Aus den vorliegenden Diffraktogrammen von AH 3, DV3 und CH 2 ist ersichtlich, dass im Niedrig-Winkel Bereich, also jener unter 20° , zwei markante Reflexe auftreten. Zum einen ein 14,0 Å Basisreflex bei einem 2Φ -Winkel von $6-7^\circ$ und zum anderen ein 9,9 Å Reflex mit größeren 2Φ -Winkeln zwischen $8,5^\circ$ und $9,5^\circ$. Darüber hinaus ist im Bereich der 060 Reflexe ein deutlicher Peak bei ca. 1,50 Å zu finden, der auf Tonminerale mit dioktaedrischem Charakter schließen lässt (siehe Abb. 7.14). Die Zuordnung des

Reflexes zu einem der beiden Tonminerale erfolgte mit der in Moore & Reynolds (1997) präsentierten tabellarischen Auflistung der 060 Werte (siehe Abb. 7.15). Mit 1,50 Å handelt es sich wahrscheinlich um einen Nicht-Basisreflex des Illit/Glimmers.

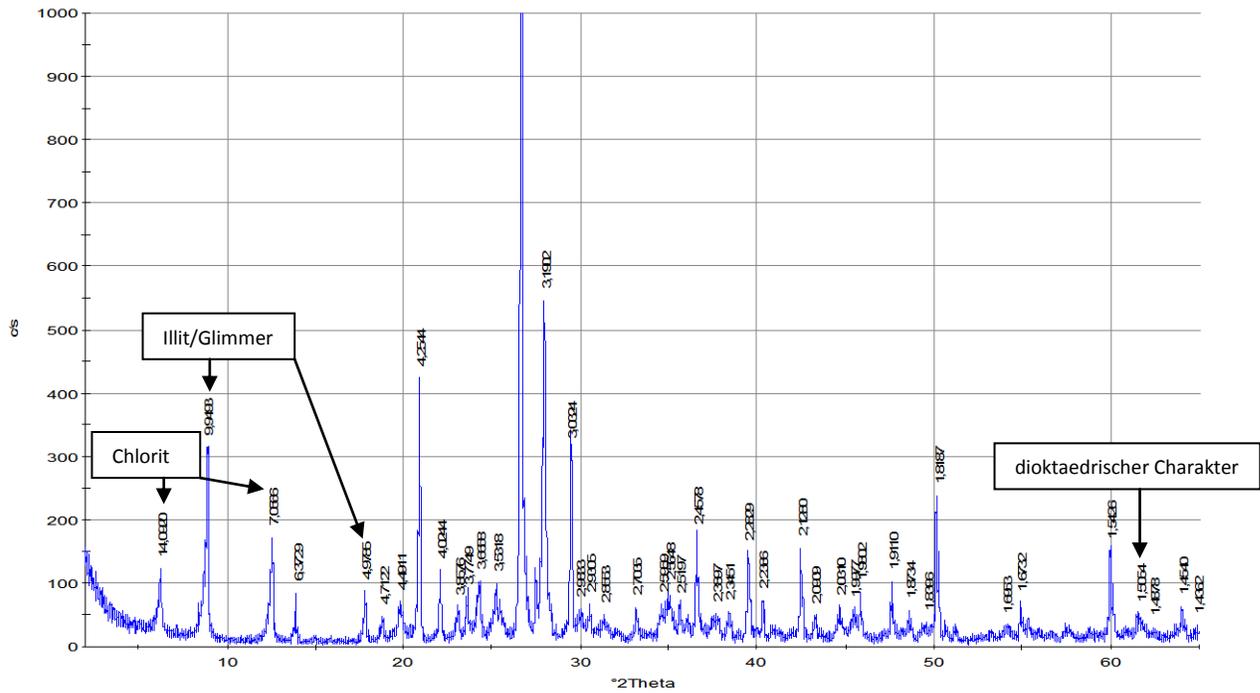


Abb. 7.14: Die Identifikation der Tonminerale am Beispiel des Röntgendiffraktogramms von CH 2.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Table 7.4. Values of $d(060)$ and 2θ for micas and clay minerals

Mineral	$d(060)$	2θ
Kaolinite	1.490	62.31
Montmorillonite	1.492-1.504	62.22-61.67
→ Illite (Muscovite)	1.499	61.90
Glauconite	1.511	61.35
Saponite	1.520	60.95
Nontronite	1.521	60.91
Hectorite	1.530	60.51
Serpentines	1.531-1.538	60.47-60.16
Biotite	1.538	60.16
Chlorites	1.538-1.549	60.16-59.69
Sepiolite	1.540-1.550	60.07-59.65
Vermiculite	1.541	60.03
Berthierine	1.555	59.44
Palygorskite	1.56	59.23

All data are from Bailey (1980) except for the smectites, which are taken from Brindley (1980).

Abb. 7.15: Gitterabstände für 060 Reflexe einiger wichtiger Tonminerale (Moore & Reynolds, 1997).

Der erste Basisreflex im Diffraktogramm ist charakteristisch für ein Vierschichtmineral. Chlorite können nun ebenfalls di- oder trioktaedrischen Charakter haben, wobei vor allem die trioktaedrischen in jungen wie auch alten Sedimenten weit verbreitet sind. Da der 002 Peak des Chlorits bei ca. 7,0 Å genau mit dem Basis-Schichtabstand der Zweischichtminerale zusammenfällt sollten hier vor allem die 003 Reflexe dieser Minerale verglichen werden. Bei größeren Konzentrationen und guter Kristallinität sind an dieser Stelle die Peaks beider Minerale erkennbar. Falls jedoch schwache oder breite Reflexe diese Minerale kennzeichnen, sollte eine thermische Behandlung der Probe Aufschluss über den Bestand geben. Keine der gemessenen Diffraktogramme bei 350° C bzw. 550°C zeigen charakteristische Kaolinit Peaks.

Die einzig zu beobachtende Veränderung bei thermischer Behandlung ist die durch Dehydroxylierung bedingte Veränderung der Intensität der Peaks bei Chlorit. Dabei verstärkt sich einerseits der Peak erster Ordnung und gleichzeitig verringert sich die Intensität der Peaks höherer Ordnung. Kaolinit hingegen ist bei diesen Temperaturen

bereits amorph und zeigt somit kein Diffraktionsmuster. Daneben gibt es diverse Möglichkeiten der chemischen Behandlung der Proben sowie Intensitätsvergleiche einzelner Peaks, die jedoch aufgrund der Eindeutigkeit der Ergebnisse nicht durchgeführt wurden (Moore & Reynolds, 1997; Brindley & Brown, 1980).

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung schwankt der 001 Reflex des Chlorits in den Proben zwischen 14,1 und 14,4 Å. Der 060 Reflex befindet sich bei den trioktaedrischen Chloriten zwischen 1,53 und 1,55 Å und ist hier nicht vorhanden (Weaver, 1989).

Der zweite genannte Basisreflex bei ca. 9,9 Å ist typisch für Dreischichtminerale. Diese Gruppe kann wiederum in jene mit und ohne Quellfähigkeit sowie Minerale mit di- bzw. trioktaedrischen Charakter unterteilt werden. Die Quellfähigkeit ist aus der Reaktion mit Ethylenglykol ersichtlich. Dabei wird das Diffraktogramm des Texturpräparats an Luft mit jener bei Ethylenglykol-Bedampfung sowie der thermischen Behandlung bei 350° und 550° verglichen. Aus einer Verschiebung der Position und einer Änderung der Breite oder Höhe des Peaks kann auf die Kristallinität und den Chemismus geschlossen werden. Da in keiner der vorliegenden Proben quellfähige Dreischichtminerale festgestellt werden konnten, kann es sich bei den Tonmineralen im 10 Å Bereich nur um die folgenden handeln: Pyrophyllit, Talk, Illit, Muskovit, Biotit, Glaukonit jeweils in reiner Form oder als Wechsellagerungsmineral. Aufgrund der ebenfalls durchgeführten mikroskopischen Untersuchung kann Pyrophyllit und Talk ausgeschlossen werden.

Reiner Glaukonit, als typisches Mineral in marinen Flachwasserbereichen, kann sehr einfach durch die Intensitätsverhältnisse von 001 zu 003 und durch die Abwesenheit des 002 Reflexes von Illit mit ca. 5,0 Å unterschieden werden. Der 002 Reflex ist eindeutig in den Proben bei 4,9830, 4,9874 und 4,9785 Å erkennbar. Damit kann das Vorhandensein von Glaukonit ausgeschlossen werden.

Illit kommt fast ausschließlich in dioktaedrischer Form in der Natur vor, wohingegen Chlorit meist trioktaedrisch ist. Einige chemische Strukturformeln für Illit aus der Literatur sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Tabelle 7.3: Chemische Strukturformeln von Illit berechnet aus Röntgendiffraktogrammen.

$K_{0,89} Al_{1,85} Fe^{3+}_{0,05} Mg_{0,10} Si_{3,20} Al_{0,80} O_{10} (OH)_2$	(Środoń, Elass, & Morgan, 1992)
$K_{0,65} X_{0,10} Al_{1,80} Fe^{3+}_{0,10} Mg_{0,10} Si_{3,35} Al_{0,65} O_{10} (OH)_2$	(Weaver C. E., 1979)

Grundsätzlich besitzt Illit zum Unterschied zu Muskovit mehr Si, Mg sowie Kristallwasser aber weniger Aluminium und Kalium im Gitter. Die Schichtladung bei Muskovit ist mit 1 größer als beim Illit. Ursprünglich definierte Grim, Bray, & Bradley, 1937 den Begriff Illit als Glimmermineral mit Korngrößen kleiner 2 µm und nicht als eigenständige Phase.

Meist setzt sich Illit auch aus quellfähigen Schichten zusammen. Diese sind durch die Verbreiterung des 001 Peaks bei Ethylenglykol-Bedampfung wie auch eine Verschmälerung desselben Peaks bei einer thermischen Behandlung von über 300°C zu erkennen. In den vorliegenden drei Röntgendiffraktogrammen konnte jedoch keine Veränderung der Position sowie der Form der Peaks festgestellt werden. Daher wird davon ausgegangen, dass falls quellfähige Schichten im Illit vorhanden sind, diese nicht mehr als 5% darstellen. Illit ist ein Produkt der kontinentalen Verwitterung aus Feldspäten, Glimmern und vulkanischem Material. Dabei kann er sich sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen in verschiedensten geologischen Environments bilden.

Eine weitere Möglichkeit der Interpretation des Peaks bei ca. 9,9 Å wäre Muskovit und Biotit. Muskovit besitzt dioktaedrischen Charakter, Biotit hingegen trioktaedrischen. Da sich nach der Untersuchung der 060 Reflexe keine Anzeichen eines trioktaedrischen Reflexes im Bereich von 1,53 bis 1,55 Å finden lassen (mit Ausnahme des Quarz-Peaks bei 1,54 Å), kann angenommen werden, dass es sich hier wahrscheinlich entweder um einen dioktaedrischen Illit oder einen Muskovit handelt (siehe Abb. 7.15). Außerdem lässt die geologische Entwicklung des Beckens eher auf einen viel stabileren Muskovit als Biotit schließen. Eine weitere Unterscheidung dieser beiden Minerale ist aufgrund der vorliegenden Analyse nicht möglich.

Die Messergebnisse von AH 3

Die Auswertung des Röntgendiffraktogramms von AH 3 ist in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Eindeutig durch mindestens drei Peaks konnten Quarz, Albit, Kalzit,

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Illit/Muskovit, Chlorit, Hämatit und Anhydrit in der Probe nachgewiesen werden. AH 3 ist die einzige Probe in der der Anhydrit mit seinem stärksten Peak bei 3,4990 Å im texturfreien Präparat klar zu erkennen ist. Nach dem Quarz-Doppelpeak, entstanden durch die bichromatische Röntgenstrahlung, bei ca. 60°, folgt ein breiter Peak. Dieser, vermutlich ein Nicht-Basisreflex vom Illit/Glimmer, weist auf ein dioktaedrisches Tonmineral hin.

Tabelle 7.4: Auswertung des Röntgendiffraktogramms von AH 3. Den gemessenen Peaks wurde nach den Tabellen von Brindley & Brown (1980) die entsprechenden Miller'schen Indices zugeordnet.

Mineral	Gitternetzebenen- abstand d [Å]	Miller'schen Indices [hkl]	Anmerkungen
Quarz	3,3410	101	
-> α-Quarz	4,2500	100	
	1,8180	112	
	1,5420	211	
	1,6720	202	
	2,1280	200	
	2,2360	111	
	2,2820	102	
	2,4570	110	
Feldspäte	3,1900	002	
-> Albit	6,3660	001	
	4,0350	-201	
Karbonate	3,0300	104	
-> Kalzit	3,8600	102	
	2,4890	110	
	2,0920	202	
	1,9100	108	
	1,8710	116	
Illit/Muskovit	9,9404	001	
	4,9830	002	
	bei ca. 3,3200	003	verdeckt
	1,5049	060	
Chlorit	14,0741	001	
	7,0610	002	
	4,7201	003	
	bei ca. 3,5100	004	verdeckt
Hämatit	2,6991	104	
	2,5219	110	
	3,6706	012	
Anhydrit	3,4990	002; 020	

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

2,8496	210
2,3163	202; 220
2,2059	212

Die Messergebnisse von DV 3

Das Röntgendiffraktogramm von DV 3 zeigt die typischen Quarz, Feldspat, Karbonat, Hämatit und Tonmineral-Peaks wie sie auch in den anderen Proben vorhanden sind (siehe Tabelle 7.5). Auffallend ist die Abwesenheit des Anhydrits und der etwas deutlichere sowie höhere Peak des Hämatits, der im Vergleich zu AH 3 und CH 2 auf eine etwas größere Menge schließen lässt.

Tabelle 7.5: Auswertung des Röntgendiffraktogramms von DV 3. Den gemessenen Peaks wurde nach den Tabellen von Brindley & Brown (1980) die entsprechenden Miller'schen Indices zugeordnet.

Mineral	Gitternetzebenen- abstand d [Å]	Miller'schen Indices [hkl]	Anmerkungen
Quarz	3,3430	101	
-> α-Quarz	4,2600	100	
	1,8190	112	
	1,5430	211	
	1,6730	202	
	2,1290	200	
	2,2364	111	
	2,2820	102	
	2,4580	110	
Feldspäte	3,1930	002	
-> Albit	6,3770	001	
	4,0350	-201	
Karbonate	3,0330	104	
-> Kalzit	3,8550	102	
	2,4920	110	
	2,0930	202	
	1,9120	108	
	1,8760	116	
Illit/Muskovit	9,9762	001	
	4,9874	002	
	bei ca. 3,3200	003	verdeckt
	1,5047	060	
Chlorit	14,1642	001	
	7,0566	002	

	4,7102	003
	3,5340	004
Hämatit	2,7035	104
	2,5180	110
	3,6825	012

Die Messergebnisse von CH 2

Die Untersuchung der XRD Messung an der Probe CH 2 zeigte wieder neben Quarz, Albit, Kalzit und Hämatit, die Tonminerale Chlorit und Illit/Glimmer (siehe Tabelle 7.6). Obwohl in der Petrophysik Unterschiede von CH 2 gegenüber DV 3 festgestellt werden könnten, ist der Mineralaufbau zumindest mit der Genauigkeit einer Röntgendiffraktometrie sehr ähnlich. Auch in dieser Probe konnte kein Anhydrit nachgewiesen werden.

Tabelle 7.6: Auswertung des Röntgendiffraktogramms von CH 2. Den gemessenen Peaks wurde nach den Tabellen von Brindley & Brown (1980) die entsprechenden Miller'schen Indices zugeordnet.

Mineral	Gitternetzebenen- abstand d [Å]	Miller'schen Indices [hkl]	Anmerkungen
Quarz	3,3411	101	
-> α -Quarz	4,2544	100	
	1,8187	112	
	1,5426	211	
	1,6732	202	
	2,1280	200	
	2,2386	111	
	2,2829	102	
	2,4578	110	
Feldspäte	3,1902	002	
-> Albit	6,3729	001	
	4,0244	-201	
Karbonate	3,0324	104	
-> Kalzit	3,8576	102	
	2,4921	110	
	2,0932	202	
	1,9110	108	
	1,8734	116	
Illit/Muskovit	9,9493	001	
	4,9785	002	
	bei ca. 3,3200	003	verdeckt
	1,5054	060	

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Chlorit	14,0920	001
	7,0566	002
	4,7122	003
	3,5318	004
Hämatit	2,7035	104
	2,5197	110
	3,6658	012

8. Interpretation der Ergebnisse

Die für diese Masterarbeit von der Firma Wintershall Holding GmbH zur Verfügung gestellten permischen Tonsteine des Rotliegend zeigen einige typische Eigenschaften eines Schiefergas Gesteins, jedoch konnte eine entscheidende Frage nicht beantwortet werden: Wie hoch ist der freie, adsorbierte und absorbierte Gasgehalt unter Lagerstättenbedingungen in der Formation? Außerdem ist aufgrund des eher begrenzten Kernmaterials keine Aussage über die räumliche Ausdehnung der Formation möglich. Selbst bei optimalen geologischen und geophysikalischen Parametern muss zuerst auch das rechtliche und wirtschaftliche Umfeld geprüft werden um eine Produktion überhaupt erst zu ermöglichen.

In der Literatur sind nur spärliche Hinweise auf das Schiefergas-Potential dieser untersuchten Formation zu finden (Andruleit et al., 2012; U.S. Department of Energy, 2011).

Die Mineralogie ergibt sich aus den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie, der Mikroskopie, der Magnetik und der TOC Bestimmung. Die Grundlage bildet die XRD, die es ermöglicht, alle Minerale mit Anteilen von wenigen Prozent in der Probe eindeutig zu identifizieren. Zu diesen gehören α -Quarz, Feldspat (vorwiegend Plagioklas, wahrscheinlich Albit), Kalzit, Muskovit/Illit, Chlorit, Hämatit und in einer Probe auch zweifelsfrei Anhydrit. Die Dünnschliff-Mikroskopie bestätigte die Ergebnisse und gestattete eine Abschätzung und eine Bestimmung des opaken Anteils in den Tonsteinen. Das häufigste lichtundurchlässige Mineral ist der Hämatit, gefolgt von Magnetit und Eisenhydroxiden wie dem Goethit und Limonit. Auch der teilweise lichtdurchlässige Rutil mit seinem hohen Relief ist deutlich in den Dünnschliffen zu erkennen. Auffallend ist die Martitisierung als Umwandlung von Magnetit zu Hämatit. Diese Reaktion weist auf ein oxidierendes Milieu zu dieser Zeit hin und könnte ein Hinweis auf einen raschen Abbau des organischen Materials sein. Auch der Goethit und der Limonit sind Oxidations-Verwitterungsprodukte zahlreicher Eisenminerale, wie auch

dem Magnetit und unterstützen somit diese These. Die Magnetik wiederum erlaubt eine ungefähre Abschätzung des Magnetitgehalts. Auch hier bestätigen sich die Resultate der XRD und der Mikroskopie. Ferner zeigten sich schon bei einem simplen Versuch mit einem Magneten an der gemahlene Probe geringe Anteile an ferromagnetischen Mineralen.

Bei den lichtdurchlässigen Mineralen ist der Quarz mit deutlich über 60% vorherrschend. Kalzit und Plagioklas besitzen etwa denselben Anteil in der Probe. Die Tonminerale Muskovit/Illit und Chlorit mit äußerst geringer bzw. nicht vorhandener Wechsellagerung mit quellfähigen Tonmineralen ergeben einen gesamten Anteil in der Probe von rund 11%. Der Hellglimmer ist bereits in manchen Handstücken an der glänzenden Oberfläche erkennbar. Grundsätzlich ist der Muskovit bei der Diagenese um einiges stabiler als der Biotit. Illit wiederum tritt häufig als degenerierter Hellglimmer auf.

Die durch verschiedene Methoden verifizierten Anteile an Mineralen in der Probe erlauben außerdem eine Klassifikation im Diagramm nach Gamero-Diaz, Miller, & Lewis (2012) (siehe Abb. 8.1). Durch die eher geringen Anteile an Karbonat und Tonmineralen ergibt sich ein sogenannter „silica-dominated lithotype“. Dieses Gestein sollte eine äußerst effiziente hydraulische Stimulation ermöglichen.

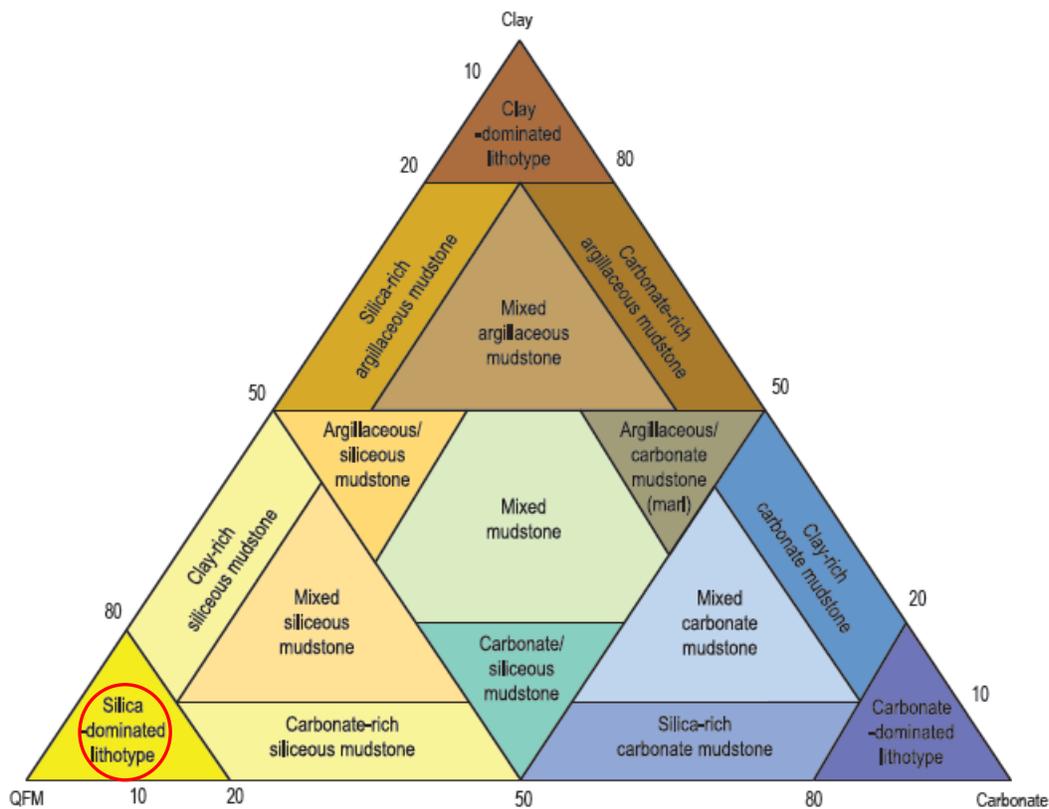


Abb. 8.1: Die Klassifikation der permischen Tonsteine im Diagramm nach Gamero-Diaz, Miller, & Lewis (2012). Die rote Umrandung kennzeichnet den vorherrschenden Lithotyp der Tonsteine.

Aufgrund des Alters der Sedimente spiegeln diese eher die Diagenesebedingungen als die Bedingungen während der Ablagerung wider. Daher gestaltet sich eine Rekonstruktion des Ablagerungsraumes eher schwierig und komplex. Laut Vortisch, Walter, em.O.Univ.-Prof. Mag. et Dr.rer.nat. sind fein geschichtete, stark verwitterte im oxidierenden Milieu gebildete klastische Sedimente mit reichlich Hämatit charakteristisch für das Rotliegende im Norddeutschen Becken. Die Bildung des Magnetits könnte auf den sauren Vulkanismus im Perm zurückzuführen sein. Da das Milieu eher oxidierend war, ist wahrscheinlich die organische Substanz bereits abgebaut.

Der mit der LECO Methode ermittelte TOC liegt unter 0,1%. Die über die Gammastrahlung bestimmten Gehalte an organischem Material schwanken stark zwischen einem hundertstel Prozent bis ca. 3%. Daraus ist ersichtlich, dass die unterschiedlichen empirischen Gleichungen aus der Literatur nur mit Bedacht eingesetzt

werden dürfen. Die oft zitierte 2% Marke für eine Wirtschaftlichkeit der Lagerstätte wird aber nicht erreicht. Damit ist ein entscheidender Parameter als negativ zu beurteilen und das Potential folglich eingeschränkt.

Bereits beim Vergleich der Trockendichte mit der Porosität zeigte sich (siehe Abb. 4.11) kein eindeutiger Zusammenhang. Mit der Messung der magnetischen Eigenschaften war es zumindest möglich, eine Dichtezunahme mit steigender Suszeptibilität zu beobachten (siehe Abb. 4.45). Zudem weist Gruppe 2 deutlich höhere Suszeptibilitäten als Gruppe 1 auf und wird daher auch einen höheren Gehalt an Magnetit besitzen. Obwohl in Proben der Gruppe 2 mehr Magnetit vermutet wird, sind die Trocken- und Korndichten niedriger (siehe Abb. 8.6). Dies könnte ein Hinweis auf einen höheren Gehalt an Hämatit oder anderen Eisenmineralen mit Ausnahme von Magnetit bzw. eine stärkere Martitisierung der Proben der Gruppe 1 sein. Der Hämatit besitzt im Vergleich zum Magnetit eine viel schwächere Suszeptibilität bei etwa gleicher Dichte.

Bei zusätzlicher Angabe der Porosität nach Archimedes in Abb. 8.2 zeigt sich keine Korrelation mit dieser. D. h. ein Zusammenhang mit den Gehalten an Magnetit und der Porosität ist nicht gegeben.

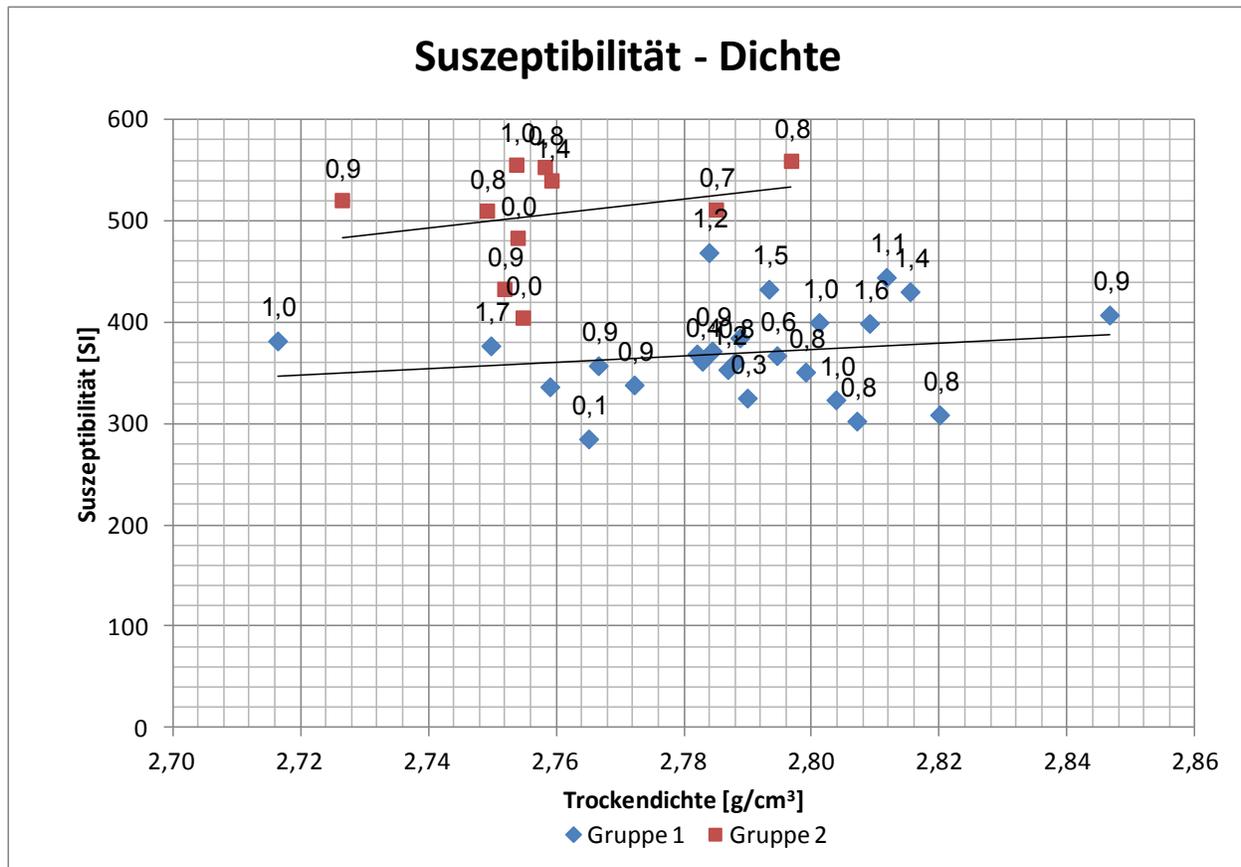


Abb. 8.2: Crossplot der Suszeptibilität und der Trockendichte mit Angabe der Porosität über jedem Datenpunkt.

Die Anisotropie und die Lage der Sedimentstrukturen konnte mittels Kompressions- und Schwerwellengeschwindigkeiten und der Magnetik äußerst detailliert aufgenommen werden. Grundsätzlich bewegt sich die Anisotropie bei den Kernen der Gruppe 1 mit hauptsächlich oblaten Gefügen zwischen 2 und 7% sowie bei Kernen der Gruppe 2 mit vor allem prolaten Gefügen zwischen 4 und 7,5%.

Die Berechnung der elastischen Parameter aus den Wellengeschwindigkeiten und die Mineralogie ermöglichten außerdem eine Abschätzung der Sprödigkeit mit Hilfe des Brittleness-Index nach Rickman et al. (2008) und nach Jarvie et al. (2007). Beide Indices zeigen extrem spröde Gesteine an, die definitiv spröder sind als viele wirtschaftliche Schiefergaslagerstätten in den USA. Die hohen Werte sind besonders auf den Quarzgehalt mit über 60% zurückzuführen. Die ermittelte Poissonzahl der getrockneten Kerne mit 0,29 ist etwas höher als der übliche Cut-off Wert von 0,25, jedoch ist der E-Modul mit beinahe 50 GPa um ein Vielfaches über den notwendigen rund 20 GPa

(Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010). Selbst bei den wassergesättigten Kernen liegt der Brittleness-Index noch über den erforderlichen Werten, obwohl die Poissonzahl hier höhere Werte von ca. 0,35 annimmt. Womöglich reagieren die vorhandenen Tonminerale mit dem Wasser, verursachen somit eine Verringerung des Schub- und E-Moduls und zeigen damit ein viel duktileres Verhalten als die getrockneten Proben (siehe Abb. 8.3).

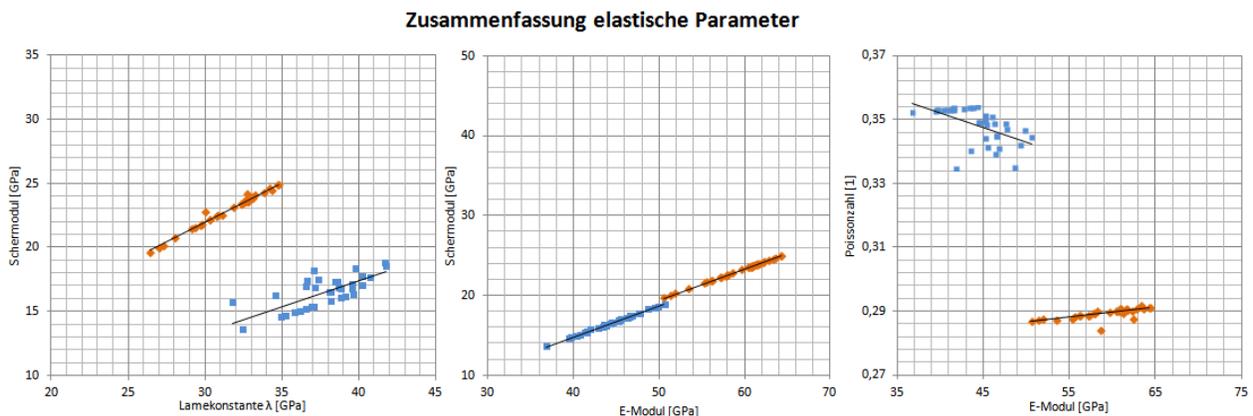


Abb. 8.3: Zusammenfassung der aus den Wellengeschwindigkeiten berechneten elastischen Parameter. Blaue Datenpunkte kennzeichnen Parameter der wassergesättigten, orange wiederum die der getrockneten Proben.

Für die akustische Impedanz ergibt sich ein Wert zwischen rund 6700 und 9000 $\text{m} \cdot \text{g} / \text{s} \cdot \text{cm}^3$.

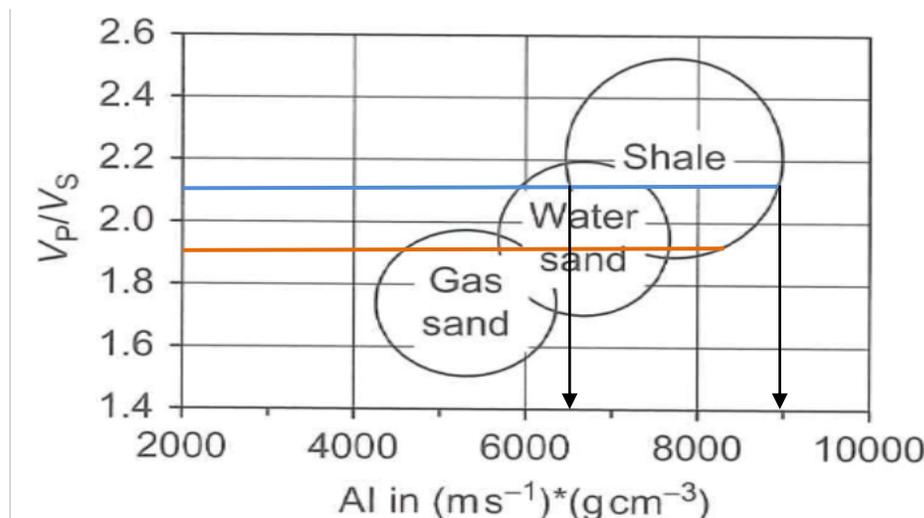


Abb. 8.4: Die akustische Impedanz aus dem Verhältnis der S- und P-Wellengeschwindigkeiten für die wassergesättigten (blaue Linie) und getrockneten Proben (orange Linie) (Schön, 2011).

Neben einer effizienten Stimulation der Lagerstätte, muss vor allem der Porenraum zum einen mit Gas gefüllt sein und zum anderen mindestens eine Permeabilität von 100 nD sowie eine Porosität von 2 bis 4% aufweisen (z. B.: Glorioso & Rattia, 2012; Sondergeld, Newsham, Comisky, Rice, & Rai, 2010; King, 2010). Die gemessenen Matrixpermeabilitäten beider Gruppen liegen bei ca. 50 μ D, also deutlich höher als die 100 nD, die für eine wirtschaftliche Produktion notwendig sind. Bei den Permeabilitäten konnte überdies keine Anisotropie festgestellt werden. Die durchschnittliche Porosität nach Archimedes befindet sich jedoch mit 0,8% doch klar unter den typischen Cut-off Werten. Selbst bei einer Ungenauigkeit durch die Messmethode sind die Porositätswerte äußerst gering. Infolgedessen ist das Potential einer Schiefergaslagerstätte unter Berücksichtigung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kriterien abermals eher eingeschränkt.

Da der „intrakerogene“ Porenraum die Porosität entscheidend beeinflusst (Passey, Bohacs, Esch, Klimentidis, & Sinha, 2010) könnten jedoch Abschnitte in der Formation mit einem erhöhten TOC auch die nötige Porosität zeigen. Daher sollte die zukünftige Exploration auf Bereiche mit einem TOC von mindestens 2% ausgerichtet sein. Diverse geologische Ereignisse die eine Präservierung des organischen Materials begünstigen, sollten im Mittelpunkt der Tätigkeiten stehen. Durch die hohen Gehalte an Quarz kann von einer effizienten Stimulation der Lagerstätte ausgegangen werden. Obwohl eine Anisotropie vorhanden ist, hat sie keine oder nur geringe Auswirkungen auf die Parameter des Porenraums. Diese kann somit eher vernachlässigt werden. Falls jedoch Anisotropiefaktoren über die hier gemessenen Werte von 7,5% auftreten, ist die Bestimmung mit Hilfe der Magnetik durch die einfache und schnelle Handhabung anzuraten. Grundsätzlich ist die korrekte Ermittlung der Parameter des Porenraums mit teilweise größeren Schwierigkeiten verbunden, unter anderem auch aufgrund der nicht vorhandenen Standards. Die Ultraschallgeschwindigkeiten geben einen entscheidenden Hinweis auf das Verhalten der Gesteine bei hydraulischer Stimulation und stellen eine zentrale Rolle im Workflow dar.

Eine Kombination aus Röntgendiffraktometrie und Dünnschliff-Mikroskopie wie auch eine Bestimmung des TOC, z.B. mittels LECO ist für eine exakte Einteilung der Gesteine unabdingbar. Diese drei Methoden ergänzen sich perfekt und bieten auf viele Fragen eine Antwort.

Zusammenfassend möchte ich festhalten, dass das Potential der zur Verfügung gestellten Kernstrecke aus dem Rotliegend des Norddeutschen Beckens mit dem heutigen Stand der Technik und mit den aktuellen Gaspreisen unter Betrachtung der ermittelten Parameter ein zumindest eingeschränktes Potential aufweist. Dennoch sind manche Faktoren wie z.B. der Brittleness-Index, die Permeabilität oder der Quarzgehalt im Sinne der Wirtschaftlichkeit als besonders positiv einzustufen. Bereiche mit höheren TOC, entsprechender Reife und Gasgehalt sowie genügend großer Mächtigkeit und räumlicher Ausdehnung könnten eine wirtschaftliche Produktion von Erdgas aus den tonigen Formationen des Rotliegend durchaus erlauben. Bevor eine generelle Aussage über das Potential dieser Gesteine getroffen werden kann, müssen vor allem präzise Werte über die genannten Parameter vorliegen.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Zusammenfassung aller Ergebnisse

Verantwortliche Person: Oliver Hausberger
 Projekt: Wintershall/Bohrloch Dreilingen
 Datum: August bis Mai 2013

ID	Kern			Geometrie & Masse			Ultraschallmessung				Pycnometer		Prinzip Archimedes		Magnetik	Elastische Parameter		Permeabilität	sichtbare fractures
	Tiefe [m]	Höhe [cm]	Ø [cm]	Volumen [cm ³]	Masse trocken [g]	Trockendichte [g/cm ³]	P-Wellen [m/sec]	P-Wellen gesättigt [m/sec]	S-Wellen [m/sec]	S-Wellen gesättigt [m/sec]	Korndichte [g/cm ³]	Helium Porosität [%]	Korndichte [g/cm ³]	Archimedes Porosität [%]	Volumen-Suszeptibilität [10 ⁻⁶]	E-Modul [GPa] dynamisch	Poissonzahl	Permeabilität [mD]	
AH_1	4439,94	2,038	2,470	9,7680	27,55	2,8201	5387,98	5143,60	2930,30	2463,78	2,7629	-2,1	2,77	0,77	308,35	61,21	0,29	0,108	x
AH_2	4440,24	2,020	2,458	9,5895	26,52	2,7652	5380,50	5237,30	2921,70	2534,90	2,7573	-0,3	2,78	0,06	284,58	60,77	0,29		b
AH_3	4440,66	2,018	2,477	9,7234	27,17	2,7946	5249,43	4968,20	2882,35	2364,78	2,7448	-1,8	2,78	0,63	366,85	58,57	0,28		b
AH_4	4441,27	2,054	2,477	9,7963	27,10	2,7667	5377,40	5031,35	2923,03	2395,40	2,7567	-0,4	2,75	0,90	356,87	60,78	0,29		b
AV_1	4439,90	2,043	2,471	9,7956	27,30	2,7870	5340,73	5037,55	2903,80	2473,00	2,7771	-0,4	2,78	1,17	353,01	60,42	0,29	4,580	x
AV_2	4440,21	2,002	2,468	9,5773	26,65	2,7830	5493,23	5117,85	2977,33	2468,85	2,7626	-0,7	2,78	0,42	361,27	63,28	0,29	0,055	b
AV_3	4440,70	2,055	2,476	9,8958	27,59	2,7881	5396,55	5132,50	2934,28	2470,33	2,7446	-1,6	2,75	0,82	360,05	60,97	0,29	0	0
AV_4	4440,91	2,053	2,480	9,9144	27,61	2,7845	5396,93	5086,23	2936,53	2449,43	2,7528	-1,2	2,80	0,88	371,38	61,23	0,29		b
BH_1	4441,48	2,046	2,477	9,8620	27,11	2,7493	5387,88	5080,15	2928,13	2417,03	2,7466	-0,1	2,75	0,77	509,94	60,78	0,29	0,050	0
BH_2	4441,76	2,052	2,480	9,9149	27,80	2,8039	5490,35	5179,20	2981,50	2481,85	2,7706	-1,2	2,78	1,02	323,15	63,59	0,29	0,174	x
BH_3	4442,38	2,043	2,477	9,8459	27,56	2,7991	5547,28	5354,40	3009,60	2595,60	2,7476	-1,9	2,75	0,79	350,60	64,28	0,29	0,054	0
BH_4	4443,12	2,044	2,480	9,8762	27,38	2,7723	5436,23	5174,70	2952,33	2517,33	2,7348	-1,4	2,75	0,91	337,88	61,54	0,29	0,311	x
BV_1	4441,41	2,043	2,473	9,8141	27,33	2,7851	5386,33	5090,13	2927,65	2451,60	2,7439	-1,5	2,77	0,68	511,10	60,69	0,29		b
BV_2	4441,73	2,046	2,478	9,8689	27,70	2,8071	5534,28	5364,03	3002,68	2612,60	2,7567	-1,8	2,76	0,76	302,16	64,19	0,29	0,049	0
BV_3	4442,32	2,048	2,477	9,8674	27,53	2,7900	5467,90	5119,95	2968,80	2435,13	2,7580	-1,2	2,81	0,31	324,91	62,76	0,29		b
BV_4	4442,93	2,077	2,476	10,0017	27,17	2,7165	5437,00	5149,98	2956,45	2507,33	2,7571	1,5	2,81	0,99	381,33	62,18	0,29		b
CH_1	4524,24	2,037	2,473	9,7800	26,98	2,7583	5304,30	5133,48	2884,03	2532,15	2,7079	-1,9	2,71	0,76	553,06	58,12	0,29	0,055	0
CH_2	4524,54	2,030	2,477	9,7812	26,99	2,7594	5414,63	5199,45	2940,55	2506,05	2,7301	-1,1	2,73	1,36	539,81	60,95	0,29		x
CH_3	4524,75	2,038	2,476	9,8086	26,99	2,7520	4982,38	5283,83	2719,75	2546,07	2,7246	-1,0	2,73	0,90	432,68	51,91	0,29	0,049	0
CH_4	4526,00	2,049	2,475	9,8562	27,71	2,8118	5223,13	4860,65	2843,50	2317,60	2,7784	-1,2	2,79	1,13	444,08	57,93	0,29	0,167	x
CV_1	4524,37	2,042	2,469	9,3855	26,25	2,7969	5366,90	5073,30	2917,28	2473,75	2,7517	-1,6	2,76	0,83	559,16	60,43	0,29		b
CV_2	4524,66	2,039	2,477	9,8214	27,05	2,7539	5433,20	5295,35	2951,55	2595,45	2,7320	-0,8	2,74	1,00	555,32	61,44	0,29	0,353	x
CV_3	4524,71	2,041	2,477	9,8352	26,82	2,7266	5457,78	5193,40	2979,63	2586,80	2,7252	-0,1	2,73	0,91	520,37	62,31	0,29	0,055	0
CV_4	4525,96	2,049	2,473	9,8419	27,40	2,7840	5406,60	5109,70	2937,78	2511,05	2,7692	-0,5	2,78	1,20	468,51	61,69	0,29	0,140	x
DH_1	4526,14	2,051	2,469	9,8239	27,60	2,8091	5111,30	4804,00	2787,13	2292,00	2,7769	-1,2	2,78	1,62	398,62	55,59	0,29		x
DH_2	4526,26	2,066	2,473	9,9247	27,72	2,7934	5181,77	4910,83	2823,40	2341,30	2,7804	-0,5	2,80	1,49	432,36	57,13	0,29	0,381	x
DH_3	4526,73	2,052	2,473	9,0703	25,82	2,8467	5188,45	4885,75	2827,50	2329,20	2,7761	-2,5	2,80	0,92	406,93	57,21	0,29		b
DV_1	4526,21	2,063	2,467	9,8622	27,12	2,7499	5302,90	4934,70	2885,05	2352,00	2,7778	1,0	2,78	1,74	376,49	59,64	0,29		x
DV_2	4526,34	2,026	2,469	9,7000	27,31	2,8155	5126,03	4806,70	2792,65	2291,90	2,7873	-1,0	2,79	1,42	429,90	56,04	0,29		b
DV_3	4526,82	2,032	2,470	9,7350	27,27	2,8012	5218,43	4825,95	2840,20	2300,90	2,7753	-0,9	2,82	1,00	399,49	57,74	0,29		b
AZ_1	4440,55	2,039	2,489	9,9210	27,37	2,7591	5171,95	4964,65	2818,28	2364,30	2,7430	-0,6	0,00	0,00	336,05	56,16	0,29	0,049	0
AZ_2	4440,58	2,052	2,482	9,9325	27,63	2,7821	5030,20	4795,10	2747,43	2390,60	2,7473	-1,3	0,00	0,00	368,49	53,40	0,29	0,050	0
BZ_1	4441,57	2,054	2,482	9,9336	27,70	2,7889	4889,97	4657,07	2673,03	2225,10	2,7483	-1,5	0,00	0,00	384,25	50,54	0,29	0,055	0
CZ_1	4524,76	2,047	2,488	9,9477	27,40	2,7541	4955,70	4961,70	2706,40	2442,45	2,7249	-1,1	0,00	0,00	483,13	51,39	0,29	0,062	0
CZ_2	4524,79	2,062	2,489	10,0319	27,64	2,7549	5133,48	5111,25	2802,10	2432,05	2,7356	-0,7	0,00	0,00	404,41	55,32	0,29	0,058	0

Abb. 8.5: Zusammenfassung aller Ergebnisse. In der Rubrik „sichtbare fractures“ steht x für Risse die bereits nach dem Bohren der Kerne sichtbar waren, b für Risse die während des Messvorgangs auftraten und 0 für keine makroskopisch sichtbaren Risse.

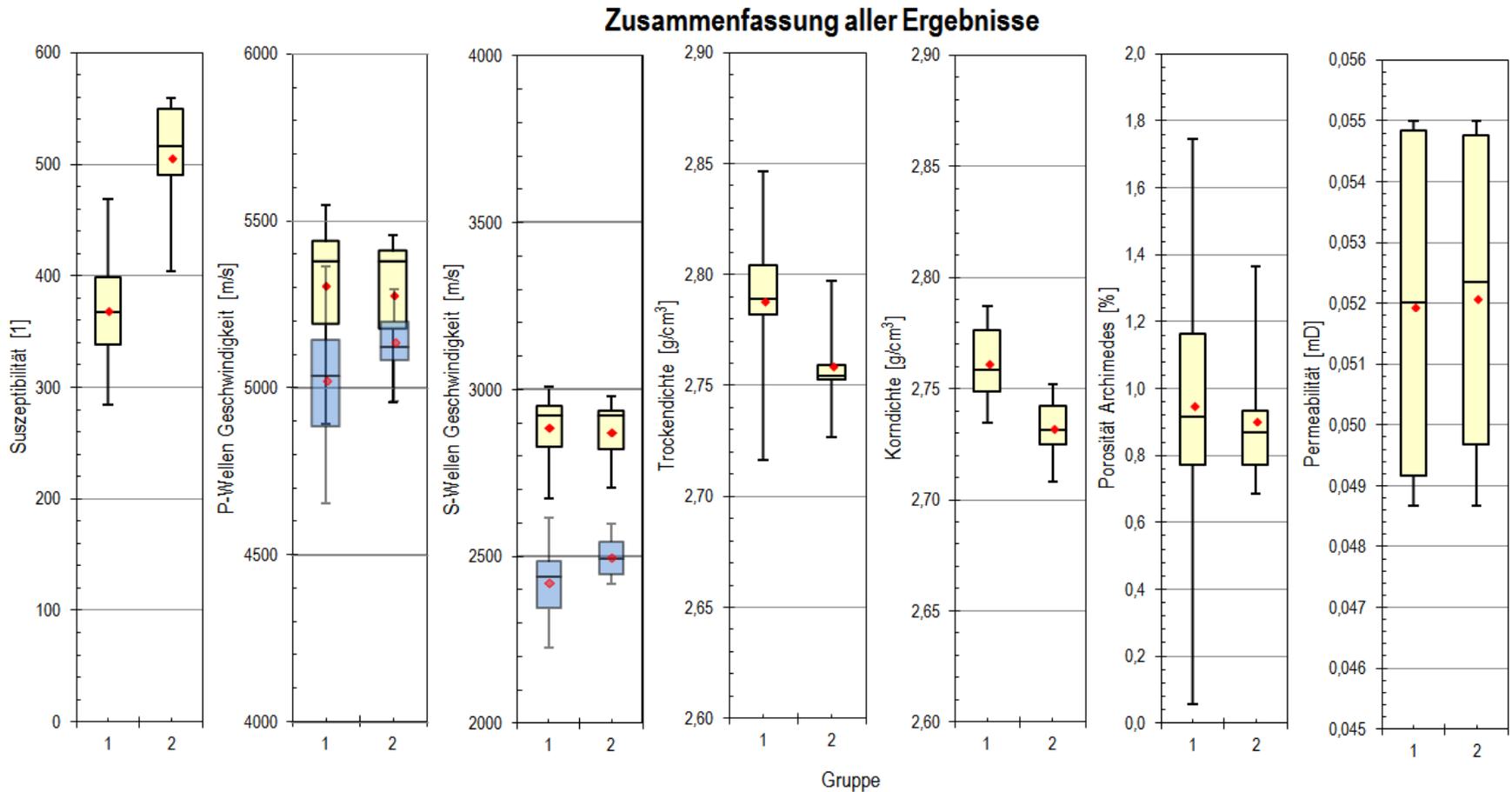


Abb. 8.6: Die Zusammenfassung aller Ergebnisse für die Kerne der Gruppe 1 & 2 in einem Boxplot. Das rote Karo kennzeichnet den Mittelwert.

9. Literaturverzeichnis

- Adams, A. E., MacKenzie, W. S., & Guilford, C. (1986). *Atlas der Sedimentgesteine im Dünnschliffen*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.
- Agico. (2011). *SAFYR4W User Manual, Version 4.0.3*. <http://www.agico.com/software/winsoft/safyr/>.
- Alexander, T., Baihly, J., Boyer, C., Clark, B., Waters, G., Jochen, V., Calvez, J., Lewis, R., Thaeler, J., & Toelle, B. E. (2011). Shale Gas Revolution. *Oilfield Review* , 16.
- Allix, P., Burnham, A., Herron, M., & Kleinberg, R. (2010). Gas Sahle, Oil Shale, and Oil-bearing Shale: Similarities and Differences. *AAPG Search and Discovery* , 2.
- Allmann, R. (2003). *Röntgenpulverdiffraktometrie*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- Andruleit, H., Bahr, A., Bönemann, C., Erbacher, J., Franke, D., Gerling, J. P., Gestermann, N., Himmelsbach, T., Kosinowski, M., Krug, S., Pierau, R., Pletsch, T., Rogalla, U., & Schlömer, S. (2012). *Abschätzung des Erdgaspotenzials aus dichten Tonsteinen (Schiefergas) in Deutschland*. Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR).
- Avseth, G. E., Mukrtji, T., & Mavko, G. (2005). *Quantitative Seismic Interpretation: Applying Rock Physics Tools to Reduce Interpretation Risk*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Balsley, J. R., & Buddington, A. F. (1960). Magnetic susceptibility anisotropy and fabric of some Adirondack granites and orthogneisses. *Am. Journal of Science*, 258A , 6-20.
- Beckwith, R. (2011). Shale Gas: Promising Prospects Worldwide. *Journal of Petroleum Technology* , 37-40.
- Berryman, J. G. (2008). Exact seismic velocities for transversely isotropic media and extended Thomson formulas for stronger anisotropies. *Geophysics Vol. 73* .
- Boyer, C., Clark, B., Jochen, V., Lewis, R., & Miller, C. K. (2011). Shale Gas: A Global Resource. *Oilfield Review* , 12.
- Brace, W. F., Walsg, J. B., & Frangos, W. T. (1968). Permeability of Granite under High Pressure. *Journal of Geophysical Research* 73 , 2225-2236.
- Bradley, W. F. (1945). Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids. *Journal of American Chemical Society* , 975-981.
- Bragg, W. L. (1913). The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proceeding of the Cambridge Philosophical Society* 17 , 43-57.
- Brindley, G. W., & Brown, G. (1980). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. London: Mineralogical Society Great Britain.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

- Brunton, G. (1955). Vapor pressure glycolation of orientated clay minerals. *American Mineralogist* 40 , 124-126.
- Bust, V. K., Majid, A., Oletu, J. U., & Worthington, P. F. (2011). The Petrophysics of Shale Gas Reservoirs: Technical Challenges and Pragmatic Solutions. *IPTC, Society of Petroleum Engineers* , 16.
- Bustin, A. M., Bustin, R. M., & Cui, X. (2008). Importance of Fabric on Production of Gas Shale. *Society of Petroleum Engineers* , 29.
- Cluff, B. (2006). Barnett Shale-Woodford Shale play of the Delaware basin-is it another giant shale gas field in Texas? *The Discovery Group, Inc* , 35.
- Curtis, J. B. (2002). Fractured Shale-Gas Systems. *AAPG Bulletin* 86 , 1921-1938.
- Doornenbal, J. C., & Stevenson, A. G. (2010). Petroleum Atlas of the Southern Permian Basin Area. *EAGE Publications B.V.* , 342.
- Dunn, L., Schmidt, G., Hammermaster, K., Brown, M., Bernard, R., Wen, E., Befus, R., & Gardiner, S. (2012). The Duvernay Formation (Devonian): Sedimentology and Reservoir Characterization of a Shale Gas/Liquids play in Alberta, Canada. *GeoConvention 2012: Vision* , 5.
- Espitalie, J., Madec, M., & Tissot, B. (1977). Source Rock Characterization Method for Petroleum Exploration. *Offshore Technology Conference* , 439-444.
- European Commission. (2012). Unconventional Gas: Potential Energy Market Impacts in the European Union. *JRC Scientific and Policy Reports* , 328.
- Fertl, W. H. (1979). Gamma Ray Spectral Data Assists in Complex Formation Evaluation. *The Log Analyst* , 35.
- Fertl, W. H., & Chillingar, G. V. (1988). Total Organic Carbon Content Determined From Well Logs. *Society of Petroleum Engineers* , 13.
- Fischer, G. J., & Paterson, M. S. (1992). Measurement of permeability and storage capacity in rocks during deformation at high temperature and pressure. *Fault Mechanics and Transport Properties of Rocks* 51 , 213-252.
- Füchtbauer, H., Heling, D., Müller, G., Richter, D., Schmincke, H.-U., Schneider, H.-J., Valetton, I., Walther, H., & Wolf, M. (1988). *Sedimente und Sedimentgesteine*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Gamero-Diaz, H., Miller, C., & Lewis, R. (2012). sCore: A Classification scheme for Organic Mudstones based on Bulk Mineralogy. *AAPG Search and Discovery* , 18.
- Glorioso, J. C., & Rattia, A. (2012). Unconventional Reservoirs: Basic Petrophysical Concepts for Shale Gas. *Society of Petroleum Engineers* , 38.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Grim, R., Bray, R., & Bradley, W. (1937). The mica in argillaceous sediments. *American Miner.* 22 , 813-829.

Guidry, F. K., Luffel, D. L., & Curtis, J. B. (1995). Development of Laboratory and Petrophysical Techniques for Evaluating Shale Reservoirs. *GRI Final Technical Report GRI-95/0496* .

Guidry, F. K., Luffel, D. L., & Olszewski, A. J. (1990). Devonian shale formation evaluation model based on logs, new core analysis methods, and production tests. *SPWLA 31st Annual Logging Symposium* , 20.

Handbuch Portable Gamma Ray Spectrometer Model GS-256. Brno: Geofyzika Brno.

Hartwig, A., & Schulz, H.-M. (2010). Applying classical shale gas evaluation concepts to Germany-Part I: The basin and slope deposits of the Stassfurt Carbonate (Ca₂, Zechstein, Upper Permian) in Brandenburg. *Chemie der Erde* 70 , 15.

Hassan, M., Hossin, A., & Combaz, A. (1976). Fundamentals of the differential gamma ray log - Interpretation Technique. *SPWLA* .

Hausberger, O., Högn, L. A., & Soliman, K. (2012). Management Decision Matrix for Shale Gas Projects in Europe. *Society of Petroleum Engineers* , 12.

Heddleston, D. (2009). Horizontal Well Production Logging Development and Measurement Techniques for US Land Shale Hydrocarbon Plays. *Society of Petroleum Engineers* , 9.

Heim, D. (1990). *Tone und Tonminerale: Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.

Hoth, P. (1997). Fazies und Diagenese von Präperm-Sedimenten der Geotraverse Harz-Rügen. *Schriftenreihe für Geowissenschaften* 4 , 139.

Hoth, P., Seibt, A., Kellner, T., & Huenges, E. (1997). Geowissenschaftliche Bewertungsgrundlagen zur Nutzung hydrogeothermaler Ressourcen in Norddeutschland. *GeoForschungsZentrum GFZ* , 149.

http://investor.shareholder.com/bhi/rig_counts/rc_index.cfm?showpage=int. (22.02.2013). Abgerufen am 22. 02 2013

<http://it.iucr.org/>. (29.01.2013). Abgerufen am 29. 01 2013

<http://spec2000.net/17-specshgas.htm>. (10.12.2012). Abgerufen am 10. 12 2012

<http://wko.at/up/enet/minrog.htm#§ 1 Z 10>. (20.02.2013). Abgerufen am 20. 02 2013

<http://www.artisan-scientific.com/Category/generallab.htm?Page=7>. (08.03.2013). Abgerufen am 08. 03 2013

http://www.artisan-scientific.com/info/olympus_bx40_datasheet.pdf. (08.03.2013). Abgerufen am 08. 03 2013

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>. (16.02.2013). Abgerufen am 16. 02 2013

<http://www.glossary.oilfield.slb.com/en/Terms.aspx?LookIn=term%20name&filter=kerogen>. (12.03.2013). Abgerufen am 12. 03 2013

<http://www.independent.co.uk/news/uk/home-news/the-great-rush-government-to-give-green-light-to-mass-exploration-for-shale-gas-8372543.html>. (25.02.2013). Abgerufen am 25. 02 2013

http://www.jblearning.com/samples/0763759937/59933_CH04_092_133.pdf. (27.02.2013). Abgerufen am 27. 02 2013

<http://www.leco.com/>. (19.05.2013). Abgerufen am 19. 05 2013

http://www.roro-seiten.de/physik/lk12/emwellen/elektromagnetisches_spektrum.html. (15.01.2013). Abgerufen am 15. 01 2013

<http://www.satisgeo.com/>. (11.03.2013). Abgerufen am 11. 03 2013

<http://www.unkonventionelle-gasfoerderung.de/2011/06/10/frankreich-verbot-von-hydraulic-fracturing-zur-unkonventionellen-gasfoerderung-passiert-senat/>. (25.02.2013). Abgerufen am 25. 02 2013

<http://wwwuser.gwdg.de/~geomasek/anisotropie.htm>. (25.04.2013). Abgerufen am 25. 04 2013

<https://maps.google.at/>. (16.03.2013). Abgerufen am 16. 03 2013

Jarvie, D. M., Hill, R. J., Ruble, T. E., & Pollastro, R. M. (2007). Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. *AAPG Bulletin* 91 , 475-499.

Jasmund, K., & Lagaly, G. (1993). *Tonminerale und Tone*. Darmstadt: Steinkopff Verlag.

Jelinek, V. (1981). Characterization of the magnetic fabric of rocks. *Tectonophysics*, 79 , 235-293.

Jenkins, R., & Snyder, R. (1996). *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. Wiley-Interscience, 432.

Johnson, R. B., & DeGraff, J. V. (1988). *Principles of Engineering Geology*. New York: John Wiley & Sons.

Kelly, A., & Knowles, K. (2012). *Crystallography and Crystal Defects*. New York: John Wiley & Sons.

King, G. E. (2010). Thirty Years of Gas Shale Fracturing: What have We Learned? *Society of Petroleum Engineers* , 50.

Kleber, W., & Bausch, H. J. (2010). *Einführung in die Kristallographie, 19. Auflage*. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag.

Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York-Sydney-Toronto : John Wiley & Sons.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

LaGesse, J., & Hurley, N. (2008). Predicting Source Rock Quality Using GR Wireline Response and U (mma) vs. roh (mma) Corssplots in the Lewis Shale, Green River Basin, Wyoming. *Society of Petroleum Engineering* , 30.

Levenson, A. L. (1954). *Geology of Petroleum*. Tulsa: AAPG Foundation.

Littke, R. (25. 02 2011). Unconventional Gas Resources: New Research Perspectives. *RWTH Aachen University* , 30.

Liu, G., & Roaldset, E. (1994). A new decompaction model and its application to the northern North Sea. *First Break* 12 .

Lohoefer, D., Snyder, D. J., & Seale, R. (2010). Long-Term Comparison of Production Results from Open Hole and Cemented Multi-Stage Completions ion the Barnett Shale. *Soceity of Petroleum Egnineers* , 13.

Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S. C., & Jarvie, D. M. (2009). Morphology, Genesis, and Distribution of Nanometer-Scale Pores in Siliceous Mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Journal of Sedimentary Research* v. 79 , 14.

Loucks, R. G., Reed, R. M., Ruppel, S., & Hammes, U. (2010). Spectrum of Pore Types in Siliceous Mudstones in Shale-Gas Systems. *AAPG Search and Discovery* , 2.

Lüders, V., Plessen, B., Romer, R. L., Weise, S. M., Banks, D. A., Hoth, P., Dulski, P., & Schettler, G. (2010). Chemistry and isotopic composition of Rotliegend and Upper Carboniferous formation waters from the North German Basin. *Chemical Geology* 176 , 11.

Luffel, D. L., Guidry, F. K., & Curtis, J. B. (1992). Evaluation of Devonian Shale With New Core and Log Analysis Methods. *Journal of Petroleum Technology* , 6.

Mooney, H. M., & Bleifuss, R. (1953). Magnetic susceptibility measurements in Minnesota. *Geophysics* 18 , 383-393.

Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York: Oxford University Press.

Mullen, J. (2010). Petrophysical Characterization of the Eagle Ford Shale in South Texas. *Society of Petroleum Egnineers* , 19.

Mullen, M., Roundtreem, R., & Barree, B. (2007). A Composite Determination of Mechanical Rock Properties for Stimulation Design (What To Do When you Don't Have a Sonic Log). *Society of Petroleum Engineers* , 11.

Mutalik, P., & Williams, B. G. (2008). Case History of Sequential and Simultaneous Fracturing of the Barnett Shale in Parker County. *Society of Petroleum Engineers* , 7.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Newsham, K. E., & Rushing, J. A. (2001). An Integrated Work-Flow Model to Characterize Unconventional Gas Resources: Part I - Geological Assessment and Petrophysical Evaluation. *Society of Petroleum Engineers* , 13.

Okrusch, M., & Matthes, S. (2010). *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.

Olson, R. K., & Grigg, M. W. (2008). Mercury Injection Capillary Pressure (MICP) A Useful Tool for Improved Understanding of Porosity and Matrix Permeability Distributions in Shale Reservoirs. *Search and Discovery* 40322 , 31.

Palisch, T. T., Vincent, M. C., & Handren, P. J. (2008). Slickwater Fracturing - Food for Thought. *Society of Petroleum Engineers* , 20.

Passey, Q. R., Bohacs, K. M., Esch, W. L., Klimentidis, R., & Sinha, S. (2010). From Oil-Prone Source Rock to Gas-Producing Shale Reservoir - Geologic and Petrophysical Characterization of Unconventional Shale-Gas Reservoirs. *Society of Petroleum Engineers* , 29.

Pichler, H., & Schmitt-Riegraf, C. (1993). *Gesteinsbildende Minerale im Dünnschliff*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.

Quantachrome Instruments. (2007). *Handbuch Ultrapycnometer 1000*. Florida: Quantachrome Instruments.

Revil, A., Grauls, D., & Brévar, O. (2002). Mechanical compaction of sand/clay mixtures. *Journal of Geophysical Research* 107 , 15.

Rickman, R., Mullen, M. P., Grieser, B., & Kundert, D. (2008). A Practical Use of Shale Petrophysics for Stimulation Design Optimization: All Shale Plays are not Clones of the Barnett Shale. *Society of Petroleum Engineers* , 11.

Rigoris, A. V. (2005). Source Rock Analysis of the Lower Member of the Lewis Shale, Washakie Basin, Wyoming. *M.S. thesis, Colorado School of Mines* .

Röhr, C. (1990). Die Genese der Leptinite und Paragneise zwischen Nordrach und Gengenbach im mittleren Schwarzwald. *Frankfurter geowissenschaftliche Arbeiten, Serie C, Band 11* , 159.

Schenk, C. J. (2003). Geologic Definition and Resource Assessment of Continuous (Unconventional) Gas Accumulations in the United States. *U.S. Geological Survey* , 6.

Schlumberger. (1985). *Log Interpretation Charts*. New York: Schlumberger.

Schlumberger. (1982). Natural Gamma Ray Spectrometry. *Essentials of N.G.S. Interpretation* .

Schmoker, J. W. (1981). *Organic-Matter Content of Appalachian Devonian Shales Determined by use of Wire-Line Logs-Summar of Work Done 1976-80*. U.S. Department of Energy.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

- Schön, J. H. (2011). *Physical Properties of Rocks. A Workbook*. London: Elsevier.
- Sheehan, J. (2011). Europe Gears Up for the Shale Gas. *Journal of Petroleum Technology* , 32-37.
- Smith, J. V. (1974). *Feldspar Minerals. Vol. 1 Crystal Structure and Physical Properties & Vol. 2 Chemical and Textural Properties*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag.
- Smith, J. W., Thomas, H. E., & Trudell, L. G. (1968). Geologic Factors Affecting Density Logs in Oil Shale. *SPWLA Ninth Annual Logging Symposium* , 17.
- Sondergeld, C. H., & Rai, S. C. (2011). Elastic anisotropy of shales. *The Leading Edge* , 7.
- Sondergeld, C. H., Newsham, K. E., Comisky, J. T., Rice, M. C., & Rai, C. S. (2010). Petrophysical Considerations in Evaluating and Producing Shale Gas Resources. *Society of Petroleum Engineers* , 34.
- Środoń, J., Ellass, F. M., & Morgan, D. (1992). Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay minerals* 27 , 137-158.
- Supernaw, I. R., McCoy, A. D., & Lind, A. J. (1978). Method for In-Situ Evaluation of the Source Rock Potential of Earth Formations. *U.S. Patent No. 4 071 744* .
- Themig, D. (2011). New Technologies Enhance Efficiency of Horizontal, Multistage Fracturing. *Journal of Petroleum Technology* , 6.
- Thomson, L. (1986). Weak elastic anisotropy. *Geophysics* vol. 51 , 13.
- Tinni, A., Fathi, E., Agarwal, R., Sondergeld, C., & Rai, C. (2012). Shale Permeability Measurements on Plugs and Crushed Samples. *Society of Petroleum Engineers* , 14.
- Tissot, B. P., & Welte, D. H. (1978). *Petroleum formation and occurrence*. Berlin: Springer-Verlag.
- Tucker, M. (1996). *Methoden der Sedimentologie*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.
- U.S. Department of Energy. (2011). *World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States*. Washington, DC: U.S. Department of Energy.
- U.S. Geological Survey. (1995). National Assessment of United States Oil and Gas Resources. *U.S. Geological Survey Circular 1118* , 30.
- Vortisch, W. (1982). Clay mineralogical studies of some tills in northern Germany. *Geologica et Paläontologica* , 272-282.
- Walser, D., & Pursell, D. A. (2007). Making Mature Shale Gas Plays Commercial: Process vs. Natural Parameters. *society of Petroleum Engineers* , 8.
- Wang, F. P., & Reed, R. M. (2009). Pore Networks and Fluid Flow in Gas Schales. *Society of Petroleum Engineers* , 8.

Ein Beitrag zur petrophysikalischen Evaluierung des Potentials unkonventioneller Lagerstätten in permischen Tonsteinen des Norddeutschen Beckens

Wang, Z. (2002). Seismic anisotropy in sedimentary rocks, part 1: A single-plug laboratory method. *Geophysics Vol. 67*, 8.

Warlick, D. (2010). A current view of the top 5 US gas shales. *Oil & Gas Financial Journal* .

Weaver, C. (1989). *Clays, Muds, and Shales*. Amsterdam: Elsevier Science.

Weaver, C. E. (1979). Geothermal alteration of clay minerals and shales: diagenesis. *Office Nuclear Waste Isolation, Tech. Report* , 176.

Wenk, H.-R., & Bulakh, A. (2004). *Minerals: Their Constitution and Origin*. New York: Cambridge University Press.

Wintershall Holding GmbH. (2011). *Wir fördern Verantwortung: HSE-Jahresbericht 2011*. Kassel.