

- Bachelorarbeit -
zur Erlangung des akademischen Titels Bachelor of Science (B.Sc.)

Kontrollierte Abscheidung von Calcit in einem Sand-Imitat

vorgelegt von

Philipp Aurin

Betreuer : Dr. Cornelius Fischer
Zweitgutachter : Prof. Dr. Hilmar von Eynatten

05. September 2010

Fakultät für Geowissenschaften und Geographie
der Georg-August-Universität Göttingen



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Extern durchgeführt am
Max-Planck-Institut für Dynamik und Selbstorganisation
Dynamik komplexer Fluide
Göttingen

Betreuer : Dr. Matthias Schröter

*Wer könnte je den Pfad eines Moleküls berechnen?
Wie wissen wir, dass die Erschaffung von Welten
nicht durch fallende Sandkörner bestimmt wird?*

(Victor Hugo, Les Misérables)

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Hintergrund | 1 |
| 2 | Einleitung | 2 |
| 3 | Theoretischer Hintergrund | 5 |
| 3.1 | Granulare Materie | 5 |
| 3.2 | Kristallisation von Calcit/Aragonit als Teilprozess der natürlichen Diagenese | 6 |
| 3.3 | Fluidnetzwerk | 9 |
| 4 | Das Experiment | 12 |
| 4.1 | Kompaktion | 13 |
| 4.2 | Granulat (Sand-Imitat) | 13 |
| 4.3 | Das fluidisierte Bett | 15 |
| 4.4 | Aufbau | 18 |
| 4.5 | Experimentelle Vorgehensweise | 19 |
| 4.6 | Auswertung | 20 |
| 5 | Zementation | 25 |
| 5.1 | Erzeugung von Röntgenstrahlung | 26 |
| 5.2 | Nanotom | 28 |
| 5.3 | Aufbau | 30 |
| 5.4 | Experimentelle Vorgehensweise | 33 |
| 5.5 | Auswertung | 38 |
| 5.6 | Diskussion | 49 |
| 6 | Ausblick | 51 |

Kapitel 1

Hintergrund

Die Bundesrepublik Deutschland verbrauchte im Jahr 2008 über 108 Millionen Tonnen Erdöl. Das entspricht zwar im weltweiten Vergleich nur 2.8%, der fossile Rohstoff ist jedoch mit über 32% im Verhältnis zu allen anderen Energieträgern der Hauptenergielieferant im Land und wird es auch weiter bleiben (*Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Energiestudie 2009*). Angesichts der global stark wachsenden Bevölkerungszahl wird Erdöl bis zum Jahr 2030 die mit Abstand führende Rolle in der Energieversorgung behalten (*OPEC, World Oil Outlook 2009*).

Kapitel 2

Einleitung

Der Ausbeutegrad (Recovery factor) von Öllagerstätten ist weltweit trotz kostenintensiver und technologisch sehr aufwendiger Fördermaßnahmen nur gering. Unabhängig von der Entwicklung des Weltmarktes für Rohöl können nur etwa 40% des Öls einer Lagerstätte gefördert werden (siehe Abb. 1).

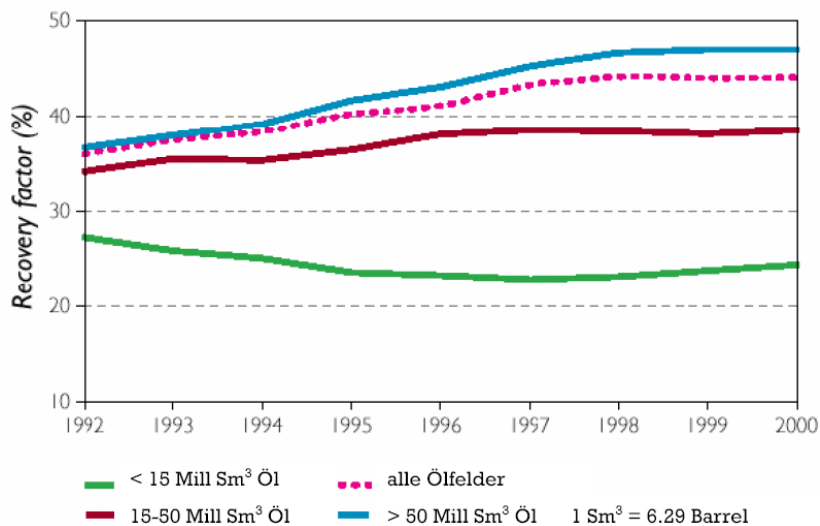


Abb. 1: Recovery factor für große, mittlere und kleine Ölfelder, sowie kombiniert, auf dem norwegischen Kontinentalschelf

Quelle: *The Petroleum Resources on the Norwegian Continental Shelf, chapter III, Resource Development*

Selbst sekundäre und tertiäre Förderverfahren wie Druck- und Wegbarkeits-erhöhung in der Lagerstätte, beispielsweise durch Flüssigkeits- und Gas-verpressung oder Hochdruckgesteinsfragmentierung und künstlicher Herab-setzung der Viskosität des Öl-Wasser-Gemisches durch Additiva, erhöhen die Ausbeute nicht signifikant (Altermann, 2008). Etwa 60-70% des Erdöls sind also in jeder Lagerstätte mit den heute bekannten Fördermaßnahmen nicht erreichbar. Jede neue Methode zur Erhöhung des förderbaren Anteils würde demzufolge gleichermaßen die nutzbaren Reserven erhöhen. Aus die-sem Grund arbeiten die Ölindustrien, nationale und internationale Konzerne und Forschungsinstitute mit Nachdruck an der Entwicklung neuer und ver-besserter tertiärer Förderverfahren für Kohlenwasserstoffe. So erlaubt zum Beispiel die detaillierte Kenntnis der Porosität eines Gesteins eine Prognose über die Förderbarkeit der Lagerstätte. Neben der Porosität gehören die Per-meabilität und die auf der Nanoskala wirkenden Strukturen eines jeden Po-renraumes wie Porengröße, Porenraumdesign und Benetzungseigenschaften zu den wichtigen Parametern, die in der Erdölgewinnung darüber entschei-den, ob es zu einer effizienten Ausbeutung einer Erdöllagerstätte kommt. Wechselwirkungen innerhalb der Porenräume zwischen Fluiden wie Poren-wasser und hydrophobem Erdöl werden erst seit den vergangenen Jahren im Rahmen der Enhanced Oil Recovery (EOR) grundlegend erforscht. Dabei rückt die Morphologie des Porenraumes und der den Porenraum zugewand-ten Wände immer stärker in den Vordergrund.

Um das Zusammenspiel eines Wasser-Öl-Gemisches im Inneren von Sand-steinporen zu verstehen, wird in einem 1. Teilprojekt mithilfe einer kontrol-lierten Abscheidung von Calcit innerhalb eines definierten Granulatvolumens (Sand-Imitat) eine bestimmte Zementationseinheit, die weiterführend Größen wie Porosität und Permeabilität bestimmt, generiert. Die Zementation als Teil der natürlichen Diagenese erfolgt durch die Ausfällung von Calcit und Aragonit infolge der Reaktion von Calciumchlorid (CaCl_2) und Natriumcar-bonat (Na_2CO_3) zu Calciumcarbonat (CaCO_3) und Natriumchlorid (NaCl). Diese chemische Fällungsreaktion lässt in Verbindung mit der Verdichtung

des Gefüges (Kompaktion) aus einem imitierten Lockersediment ein imitiertes Festgestein entstehen. Ziel ist es, die Eigenschaften dieses künstlichen Festgesteins denen eines natürlichen Reservoirsteins so gut wie möglich anzupassen.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wird mithilfe eines fluidisierten Betts die Dynamik und der Grad der Kompaktion anhand der Parameter wie Flussdauer, Flussdichte und Anzahl der Flusspulse protokolliert. Hierbei werden die Sandkörner innerhalb eines Zylinders zunächst durch eine gleichmäßige Strömung emporgehoben, um dann wieder zu sedimentieren und schrittweise zu komprimieren. Im Zuge der Kompaktion wird Schritt für Schritt ein stationäres Volumen der Sandpackung eingestellt.

In einem zweiten Abschnitt wird der Prozess der Verkittung (Zementation) der einzelnen Sandkörner durch eine CaCO_3 -Fällung innerhalb des kompaktierten Sandbetts mithilfe des Nanotoms, einem Röntgentomographen kontrolliert. Der Fortschritt der Calcit-Zementation wird in-situ durch die Detektion der transmittierten Röntgenstrahlung quantifiziert.

Kapitel 3

Theoretischer Hintergrund

3.1 Granulare Materie

Um granulare Materie allgemeingültig zu definieren, geht man von Festkörpern aus, deren Größe im „makroskopischen“ Bereich, also oberhalb von $10\ \mu\text{m}$ liegt. Sie wechselwirken nur über inelastische Kontaktkräfte und unterliegen weder Brownscher Bewegung noch Quanteneffekten. Werden die Partikel eines Granulats durch eine externe Anregung wie hier durch Flusspulse eines fluiden Mediums in Bewegung gesetzt, gehen sie nach Wegfall dieser Anregung nach einer bestimmten Zeitspanne vollständig in einen stationären Zustand über. Dieser Zustand ist einer der spezifischen Eigenschaften von Granulaten und unterscheidet sie von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern (Geromichalos, 2004). Der Korndurchmesser granularer Materie kann im Bereich von Schnee, Sand und Kies liegen, aber auch durch außergewöhnliche Systeme wie dem Packeis im Polarmeer (3.5 m Mächtigkeit) oder den Saturnringen ($>100\ \text{km}$) beschrieben werden. Die Untersuchung granularer Materie rückt unter dem Aspekt der wirtschaftlichen Relevanz immer stärker in den Vordergrund und spielt in wissenschaftlichen Tätigkeitsfeldern wie der Geologie eine zunehmend größere Rolle.

3.2 Kristallisation von Calcit/Aragonit als Teilprozess der natürlichen Diagenese

Calcit, Aragonit und die sehr seltene 3. Modifikation Vaterit (Han et al., 2005) bilden als Bestandteile von Kalkstein, Marmor und anderen Karbonatiten die Grundlage aus denen sich 7% der heutigen Erdkruste zusammensetzen. Über 60% der weltweiten Erdölreservoirs liegen innerhalb von Kalksteinen.

Die Kristallisation von CaCO_3 ist ein weit verbreiteter Prozess in der Natur, spielt jedoch auch in der industriellen Nutzung, z.B. bei der Herstellung von Papier, Plastik und Gummi sowie in der Zement- u. Putzindustrie eine wichtige Rolle (Wen et al., 2003). Calcit bildet nicht nur den Hauptbestandteil eines Kalksteins, er kann auch als Zementationseinheit für einen Sandstein während der natürlichen Diagenese fungieren.

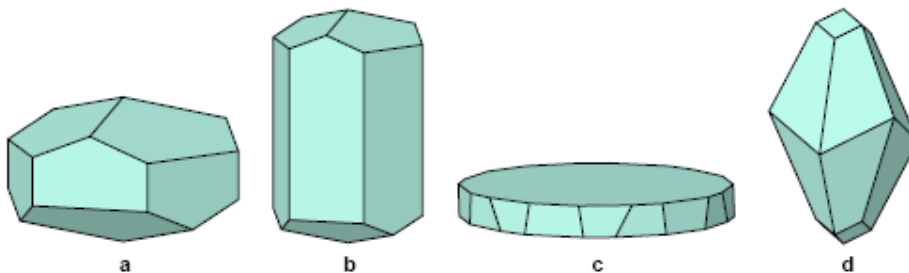


Abb. 2: Kristallformen des Calcits.

Die vorherrschenden Formen sind a) rhomboedrisch; b) prismatisch;
c) tafelig; d) skalenoeidrisch

Der Calcit ist in der Natur die mit Abstand am häufigsten auftretende und variantenreichste Modifikation des Calciumcarbonats. Der Name Calcit hat seinen Ursprung im Begriff Calcinieren, einer früheren Bezeichnung für das Kalkbrennen. Die oft verwendete deutsche Bezeichnung Kalkspat bezieht sich auf die hervorragende Spaltbarkeit des Minerals.

Die Struktur des Calcits (siehe Abb. 2) kann man mit der des Natriumchlorids

am einfachsten vergleichen, indem man sich einen NaCl-Würfel vorstellt, deren Ecken in Richtung der Raumdiagonalen gestaucht sind. Dabei entspricht die Raumdiagonale des NaCl-Würfels der trigonalen Drehinversionsachse des Calcits. Abschließend ersetzt man die Natrium-Atome durch Calcium-Atome und Chlor durch den Mittelpunkt der Carbonat-Gruppen.

Während die Calcitkristallisation stark temperaturabhängig ist, wird der Aragonit als druckbegünstigte Modifikation (siehe Abb. 4) der wasserfreien Carbonate bezeichnet. Er ist nach der spanischen Provinz Aragonien, seinem ersten Fundort benannt und kristallisiert in der Raumgruppe Pmcn. Die Struktur des Aragonits ist orthorhombisch (pseudohexagonal). Sie läßt sich ableiten von der des Nickelarsenids (NiAs). Dazu ersetzt man die Arsen-Atome durch Calcium-Atome und die Nickel-Atome durch den Mittelpunkt der Carbonat-Gruppen. Eine geringe Deformation sorgt dann für die Aragonit-Struktur (siehe Abb. 3).

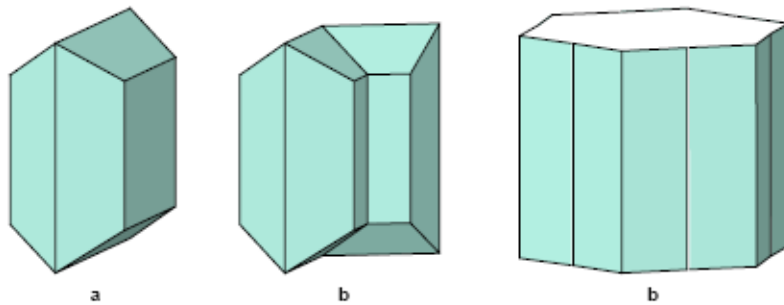


Abb. 3: Kristallformen des Aragonits.

Die vorherrschenden Formen sind a) einfaches Prisma; b) nach (110) verzwillingtes Prisma; c) pseudohexagonaler Durchwachungsdrilling

Aragonit ist in der Natur wesentlich seltener als Calcit zu finden und wird daher nur begrenzt als gesteinsbildend bezeichnet (Biehler, 1998). Er findet sich als Eisenblüte in den Hohlräumen von Ergussgesteinen (Vulkanite) und tritt häufig bei Sinterbildungen (Sprudelstein) im Umfeld kalkhaltiger und

heißer Quellen (Wassertemperaturen $>29\text{ °C}$) auf. Seinen hohen Bekanntheitsgrad verdankt Aragonit der Ausbildung des Hauptbestandteils der Perlmuttertschicht von Molluskenschalen und natürlichen Perlen.

Ob nun während der Kristallisationsphase eine Modifikation des Calcits oder des Aragonits ausfällt, hängt ganz entscheidend vom Sättigungsgrad S der Lösungen ab (Kirov and Filizova, 1970). Durch den Sättigungsgrad der Lösung wird ferner auch der Habitus - die Kristallform, der jeweils entstandenen Modifikation bestimmt.

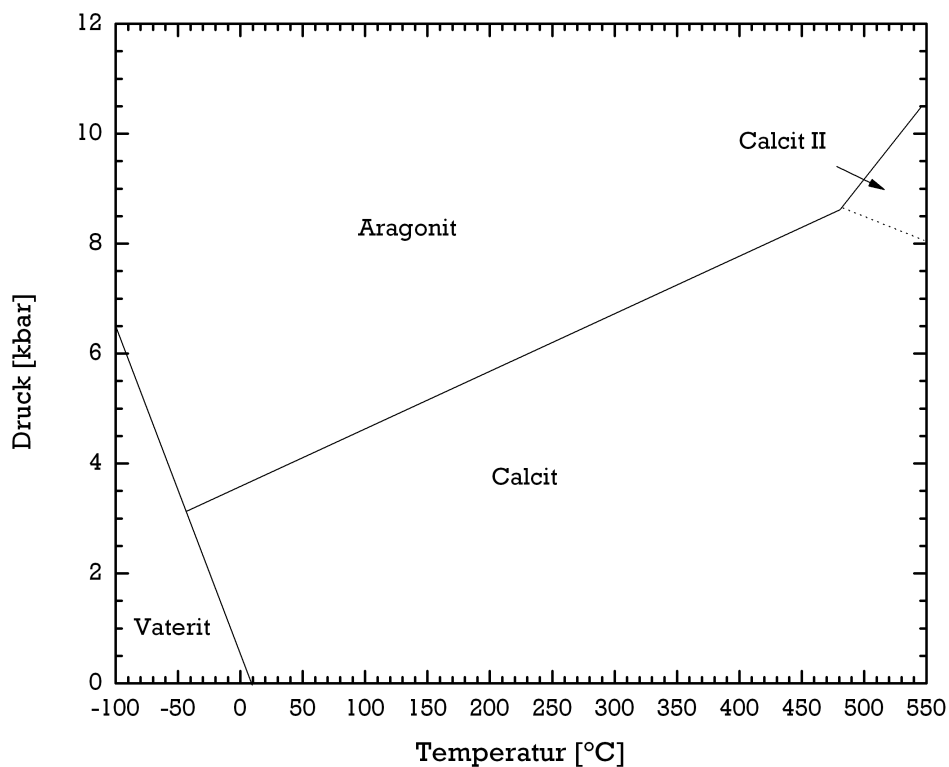


Abb. 4: p-T-Diagramm von CaCO_3 nach Albright (1971) und Crawford and Hoersch (1972).

Die gestrichelte Phasengrenze Calcit - Calcit II und der Phasentripelpunkt Aragonit- Calcit- Calcit II sind noch nicht gesichert

3.3 Fluidnetzwerk

Die Art der Zementation bestimmt im Wesentlichen die Genese des Fluidnetzwerkes (interconnected network) innerhalb eines Gesteins. Die Ausbildung dieses aus Porenräumen und zahlreichen verzweigten Kanälen bestehenden Systems ist eng an die Kerngrößen der Hydrogeologie Porosität ϕ und Permeabilität κ gebunden. Während die Porosität ein Maß für das Hohlraumvolumen innerhalb eines Festkörpers beschreibt, kennzeichnet sich die Permeabilität durch das Strömungsverhalten von Fluiden („Durchströmbarkeit“) durch diesen Porenraum aus.

Die Porosität ist definiert als das Verhältnis des Hohlraumvolumens zum gesamten Festkörpervolumen. Wenn das von Materie erfüllte Volumen mit V_m (Matrixvolumen) und das Porenvolumen mit $V_p = V_{total} - V_m$ bezeichnet wird, dann ergibt sich für die Porosität (Krug, 2003):

$$\phi = \frac{V_{total} - V_m}{V_{total}} = \frac{V_p}{V_{total}} = \frac{\text{Porenvolumen}}{\text{Totales Volumen}}. \quad (1)$$

Hierbei bleibt zu beachten, dass sich aus der Porosität selbst noch keine Informationen über die Porengröße und deren Verteilung herleiten lassen und nicht unterschieden wird, ob die einzelnen Hohlräume miteinander verbunden sind oder nicht („totale Porosität“). Daher können Gesteine mit gleicher Porosität in ihren anderen physikalischen Parametern, z.B. der Permeabilität, sehr stark voneinander abweichen. Vor allem für fluiddynamische Problemstellungen ist die „effektive Porosität“ von Bedeutung, die nur den Anteil verbundener Hohlräume und damit das strömungsrelevante Fluidvolumen berücksichtigt.

Neben ihr ist die Permeabilität für fluiddynamische Fragestellungen die zweite entscheidende petrophysikalische Eigenschaft. Ihr Maß beschreibt, wie gut ein Fluid ein Gestein mit vorhandener Porosität durchströmen kann. Der Zusammenhang zwischen Porosität und den Fluidströmungen in porösen Medien wird durch das Gesetz von Darcy (*Darcy*, 1856) beschrieben:

$$q = - \frac{\kappa}{\eta} * \frac{dP}{dx} . \quad (2)$$

Die Darcy-Geschwindigkeit q ist dabei definiert als das Volumen, eines in positive x-Richtung strömenden Fluids, das pro Zeiteinheit in Abhängigkeit zu einem Druckgradienten $\frac{dP}{dx}$ durch eine senkrecht zur x-Achse verlaufenden Fläche S fließt. Sie ist mit der eigentlichen Fluidgeschwindigkeit nicht identisch (Krug, 2003).

Permeabilität und Porosität werden in den meisten Sandstein-Reservoiren nicht nur von Ablagerungsprozessen bestimmt, die z.B. Korngröße, Kornrundung, Sortierung und Gefüge verändern, sondern zu einem großen Teil auch von Diageneseprozessen. So hat Calcitcement einen beachtlichen Einfluss auf die Fluidbewegung innerhalb eines Gesteins, da er häufig in Schichten oder Konkretionen auftritt und nicht uniformell seine Verbreitung findet (P. Dutton and Novakovic, 2010). Ein lockeres Sediment besteht nach seiner Ablagerung prinzipiell aus zwei Arten von Material - festen Körnern und Flüssigkeit, die den Porenraum ausfüllt, wobei die Flüssigkeit eine wichtigere Rolle spielt, wenn es um die während der Diagenese eintretenden Veränderungen geht. Sowohl die Mineralkörner als auch der Porenraum ändern ihre Form und Größe während der Diagenese, wobei der Porenraum grundsätzlich nicht nur durch Kompaktion sondern auch durch die Ausfällung von Mineralien aus dem Porenfluid verkleinert wird (Zimmerle, 1979). Je stärker ein Sediment diagenetisch verändert wird, desto geringer ist sein Porenraum und damit sein Wassergehalt. Aus dem Fluid werden insbesondere Minerale ausgefällt, die sich bei höherer Temperatur schlechter in Wasser lösen als bei niedriger Temperatur. Auch bei Calcit handelt es sich um ein solches Mineral mit retrograder Löslichkeit. Kompaktion, Auflösung und Wiederausfällung führen also im Endeffekt dazu, dass der Porenraum nicht nur kleiner wird, sondern dass irgendwann auch das in alle Raumrichtungen verbundene Fluidnetzwerk unterbrochen wird (siehe Abb. 5), da zunehmend mehr Kanäle verstopft werden (Markl, 2004).

Die Permeabilität eines Gesteins ist demnach um so größer, je größer die Porosität und je kleiner die spezifische innere Oberfläche ist. Bei gleichbleibender Porosität wird die innere Oberfläche durch die Größe der Einzelporen

bestimmt. Je kleiner die Einzelporen werden, desto größer wird die innere Oberfläche und desto geringer daher die Permeabilität.

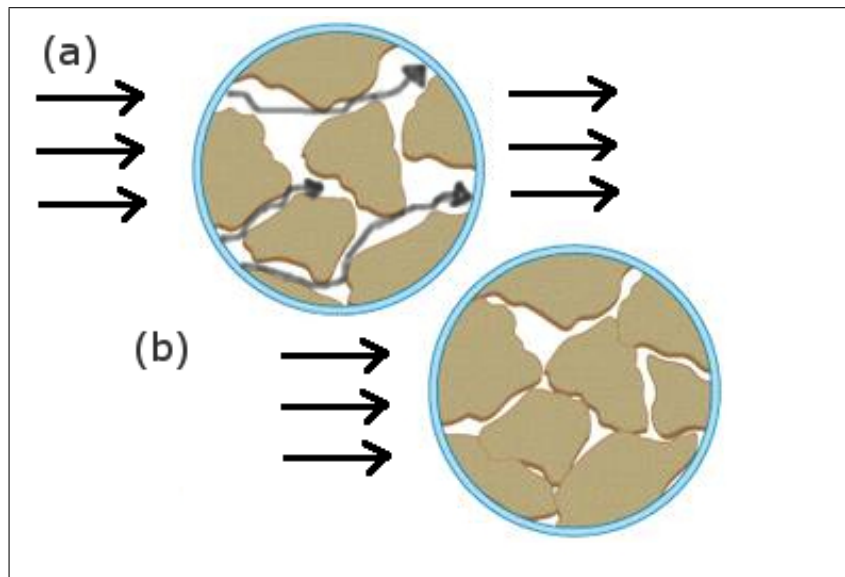


Abb. 5: Die Bedeutung einer netzwerkartig verbundenen Konnektivität für die Fluidmigration: in (a) sind die Poren miteinander verbunden und das Fluid kann durch das Gestein hindurchströmen, was in (b) nicht möglich ist.

Kapitel 4

Das Experiment

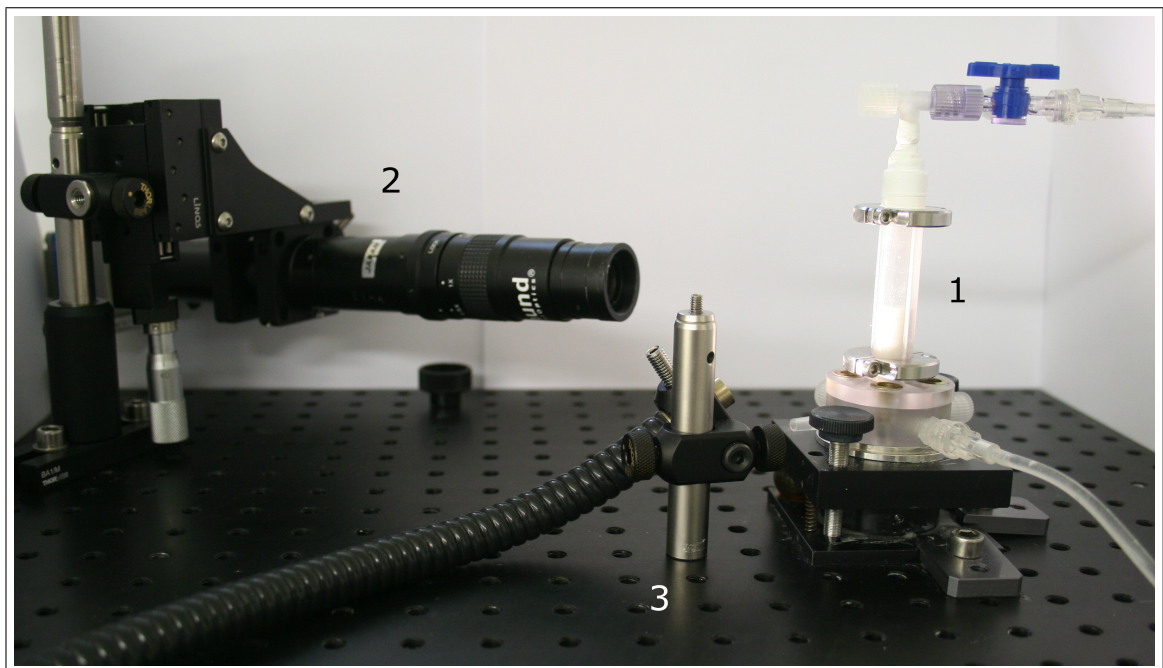


Abb. 6: Fluidisiertes Sandbett (1), pixelfly pco CCD-Kamera mit edmund c-mount 4.5x Zoomobjektiv (2) und Mitutoyo 50W Lichtquelle (3) zur Kontrastverstärkung der Sand-Wasser-Grenze.

4.1 Kompaktion

Ziel der Kompaktion ist, wie auch in der natürlichen Diagenese, eine Verfestigung und Volumenverkleinerung der Lockersedimente. In einem natürlichen Ablagerungsraum, z.B. einem Sedimentbecken, wird dies durch den Auflastdruck der aufliegenden (hangenden) Schichten erreicht. In einem mittleren bis tiefen Sedimentbecken kann dieser primäre Prozess der Diagenese mehrere mm pro Jahr ausmachen (Press, 2004). Dieses natürliche System wird ins Labor transferiert, in dem genau definierte Packungsdichten durch eine Auswahl von unterschiedlichen Flussraten mit zeitlich variablen Flusspulsen erzeugt wird. Dies ermöglicht im Vergleich zum Ausgangszustand eine räumlich dichtere Packung des granularen Mediums und zudem einen reduzierten Porenraum. Ein reduziertes Porenraumvolumen sollte zwangsläufig zu einer homogeneren und vor allem stabileren Calcitzementation innerhalb des als Lockersediments verwendeten Granulats führen.

4.2 Granulat (Sand-Imitat)

Die im Experiment verwendeten Glaskugeln (soda-lime glass, $d = 38\text{-}45\mu\text{m}$, Dichte $2.39 \pm 0.0027\text{ g/cm}^3$, MO-SCI Corporation, GL0191 B5 Class IV) wurden mit einem auf alkalischen Lösungen basierenden Reinigungsverfahren in 3 Schritten (millipore water 25°C , toc 4.0 ppb; Hellmanex II; 1 mol NaOH, NaOH-Plätzchen, Sigma-Aldrich) von Nanopartikeln und organischen Spuren gesäubert. Bei Hellmanex II handelt es sich um ein flüssiges, alkalisches Konzentrat für die hochwirksame Reinigung von Küvetten aus Glas und Quarzglas. In einem vorangegangenen Projekt wurde im Zusammenhang mit der chemischen Glättung von Glaskugeln ebenfalls mit alkalischen Lösungen gearbeitet. Die Beanspruchung der Kugeloberflächen wurde mithilfe eines Weißlichtinterferometers (ZeMapper, SN 06Z1002) des Geowissenschaftlichen Zentrums (GZG) der Universität Göttingen kontrolliert. Gemittelt über 10 Messungen wurde keine signifikante Glättung herbeigeführt.

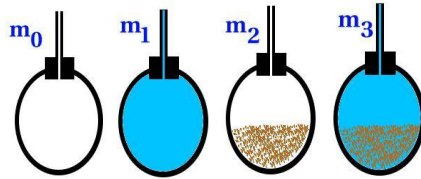


Tabelle 1: Bestimmung der Korndichte nach DIN 18124

| # Messungen | | Mo-Sci Glaskugeln 38-45 μm | Mo-Sci Glaskugeln 212-250 μm |
|-------------|--------|---------------------------------------|---|
| 1 | Dichte | 2.3888 | 2.4466 |
| 2 | Dichte | 2.3861 | 2.4685 |
| 3 | Dichte | 2.3874 | 2.4513 |
| 4 | Dichte | 2.3872 | 2.4564 |
| 5 | Dichte | 2.3869 | 2.4496 |
| MW | | 2.3873 | 2.4545 |
| SD | | 0.0010 | 0.0086 |

Die Dichte der Glaskugeln wurde mit Hilfe eines Glaspyknometers (Ausgangsvolumen: 25.135 cm^3 , Brand GmbH) gemessen und über fünf Werte gemittelt (siehe Tabelle 1). Die durchschnittliche Dichte beträgt 2.39 g/cm^3 (MO-SCI, $d=38-45 \mu\text{m}$) bzw. 2.45 g/cm^3 (MO-SCI, $d=212-250 \mu\text{m}$) mit einer Genauigkeit von 0.1% bzw. 0.9%.

4.3 Das fluidisierte Bett

Für die Kompaktion des Sand-Imitats wird der Mechanismus des fluidisierten Betts genutzt. Hierbei wird eine stationäre Packung von Glaskugeln als Sand-Imitat, die sich innerhalb einer Wassersäule befinden, durch zeitlich kontrollierte Flusspulse mit einer bestimmten Flussrate Q emporgehoben, um die Schwerkraft durch Auftrieb und Stokesreibung zu kompensieren. Ein Flusspuls ist eine einzelne, zeitlich definierte Anwendung der Flussrate unter der man das Volumen eines Mediums, das sich innerhalb einer Zeiteinheit durch einen Querschnitt bewegt versteht.

$$Q = \dot{V} = \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

Q = Volumenstrom in (m^3/s), ($1/\text{min}$), (m^3/h)

V = Volumen in (cm^3), (dm^3), (m^3)

t = Zeit in (s), (min), (h),

Höhere Flussraten erzielen dabei eine stärkere Hebung des Sandbetts und bewirken einen längeren Sedimentationsvorgang. Die aus jedem Flusspuls vorliegende Höhe der Sand-Wasser-Grenze steht im direkten Zusammenhang mit der zuvor wirkenden Flussrate des fluidisierenden Mediums (Schröter et al., 2005).

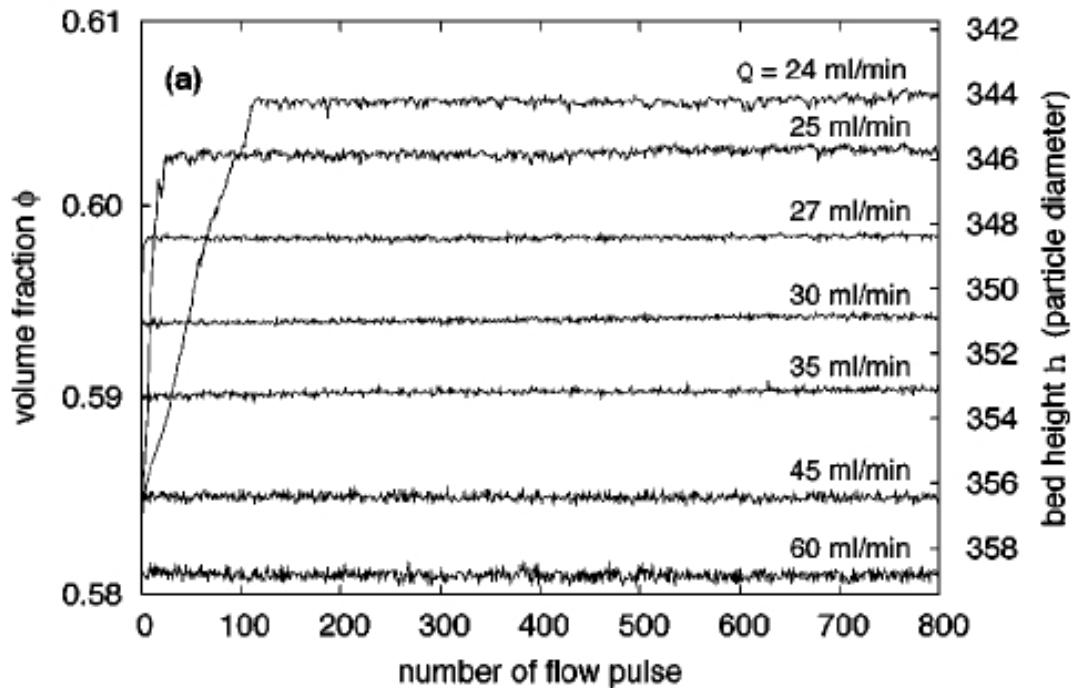
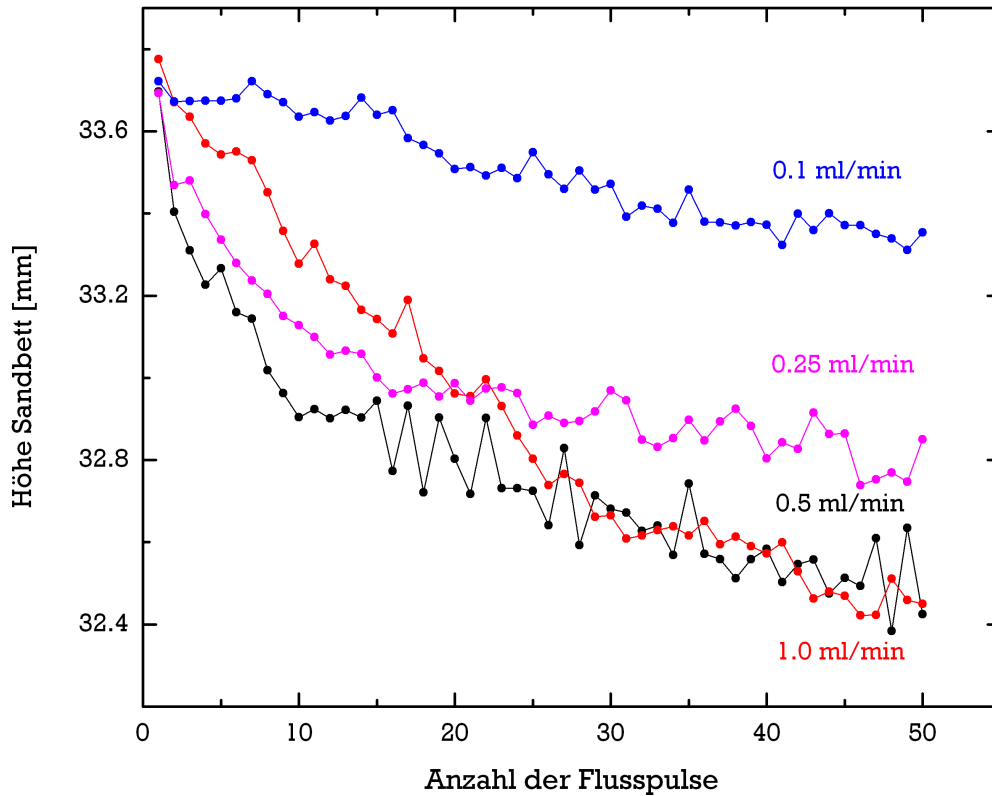


Abb. 7: Veränderung der Packungsdichte bei unterschiedlichen Flussraten
(Schröter et al., 2005)

Wie Abbildung 7 verdeutlicht, hängt der Grad der Kompaktion bzw. die erreichte Höhe des Sandbetts nicht allein von der Flussrate des fluidisierenden Mediums ab, sondern auch von der Anzahl der initiierten Flusspulse. Dies erklärt den entgegengesetzten Verlauf der Sandbetthöhe zur Entwicklung innerhalb dieses Versuchs (siehe Abb. 8), in dem die höhere Flussrate auch zu einer stärkeren Kompaktion führt.

Unabhängig davon wird nach jedem Sedimentationsprozess die Höhe des bestehenden stationären Zustands durch eine 12-bit CCD-Kamera digitalisiert und mithilfe einer Bildverarbeitungssoftware pixelauflösend bestimmt. Die gewonnenen Ergebnisse werden ausgewertet und zu einem Protokoll zusammengefasst. Entscheidend für eine bestmögliche Komprimierung ist die Verknüpfung effizienter Flussraten unter Berücksichtigung der Anzahl der Flusspulse und ihrer Dauer.



Protokoll 1)

Abb. 8: Erreichte Kompaktion angegeben durch die Höhe des Sandbetts nach jedem einzelnen Flusspuls in Abhängigkeit von der Anzahl der Flusspulse (50) und der Flussrate (von 0.1 ml/min bis 1.0 ml/min). Die Größe der Fluktuationen nach jedem einzelnen Flusspuls steht nicht im direkten Zusammenhang mit der Flussrate. Kleine Flussraten erzielen, ausgegangen von einer identischen Starthöhe und im Vergleich zu größeren Flussraten eine kleinere Kompaktion. Die eingestellte Höhe des Sandbetts erreicht nach einer Anzahl n Flusspulsen von je 120 Sekunden einen stationären Zustand, der sich nur aus der Flussrate ergibt.

4.4 Aufbau

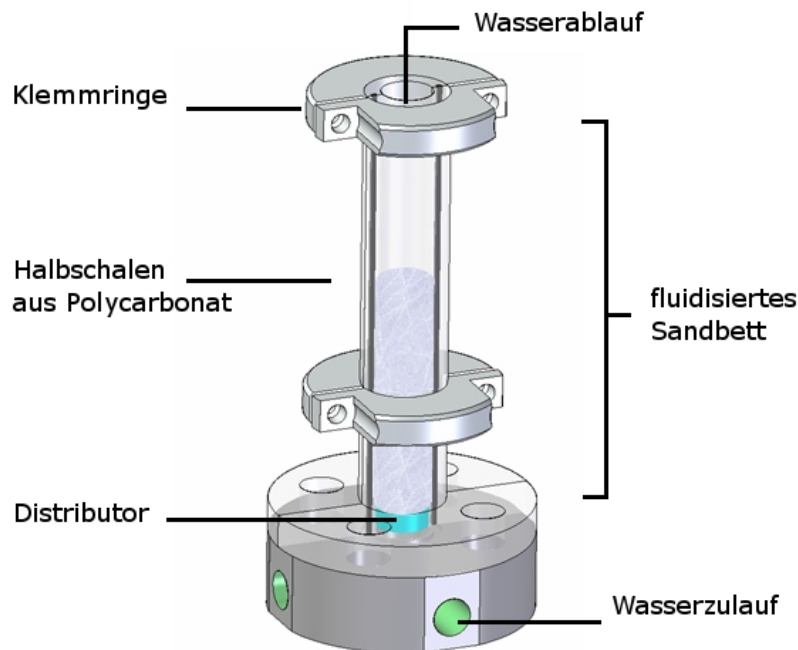


Abb. 9: Schema der Apparatur zur Fluidisierung des Sandbetts

Das aus 2.30 g Glaskugeln bestehende fluidisierte Sandbett (siehe Abb. 9) befindet sich in einem aus zwei vertikalen Halbschalen zusammengesetzten Polycarbonatzylinder, der auf einem Sockel fixiert wird. Dieser Sockel übernimmt, mit maximal vier parallel einsetzbaren Eingängen, gleichzeitig die Verteilerfunktion der einzelnen Fluide. Der Zylinder hat einen Durchmesser d von 0.8 cm und eine Länge von 7.0 cm ($V=3.519\text{cm}^3$) und kann beliebig oft wiederverwendet werden. Zwei Klemmringe sichern neben einer Dichtungsfuge mit einsetzbarem Silikonfaden die Flüssigkeit vor dem Herauslaufen aus dem Zylinder, der von einem Distributor aus Polyethylen (Höhe 5.0 mm, nominale Porosität 40-100 μm) am unteren Ende verschlossen wird. Durch ihn strömt demineralisiertes Wasser (millipore water 25°C, toc 4.0 ppb) über eine Kreisfläche von 0.5 cm² ins Innere. Der verwendete Zylinder hat einen Durch-

messer von 178 Kugeln, was ausreichen sollte, um Randeﬀekte vernachlässigen zu können. Eine manuell programmierbare Spritzenpumpe (PHD Ultra, Harvard Apparatus) produziert Flusspulse mit einer konstanten Flussrate über ein Luer-lock Verbindungssystem, bestehend aus Infusionsschläuchen (Heidelberger Verlängerung, Länge 75cm, Durchmesser 3.0 x 4.1 mm), Discifix Dreiwegehähnen und Kunststoffverbindern (Infusionszubehör, B. Braun Melsungen AG), welche an den Verteilerfuß angeschlossen sind.

4.5 Experimentelle Vorgehensweise

Über einen initialen Flusspuls mit einer Flussrate von 1.0 ml/min wird das Sandbett fluidisiert, bis es nach 2 Minuten eine konstante Höhe erreicht und auf dem Distributor sedimentieren kann. Im Verlauf des Versuchs werden unterschiedliche Flussraten auf ihre kompaktive Fähigkeit in Abhängigkeit von ihrer Anzahl und Dauer (30 bis 120 Sekunden) untersucht. Im nächsten Schritt werden Messreihen protokolliert, bei denen verschiedene kleiner werdende Flussraten getestet werden. Um zeitsparend zu kompaktieren, werden anschließend jeweils fünf Flusspulse, von 1.0 ml/min bis 0.06 ml/min, wobei jeder Flusspuls für eine Dauer von 30 Sekunden den Sand emporhebt, verwendet.

4.6 Auswertung

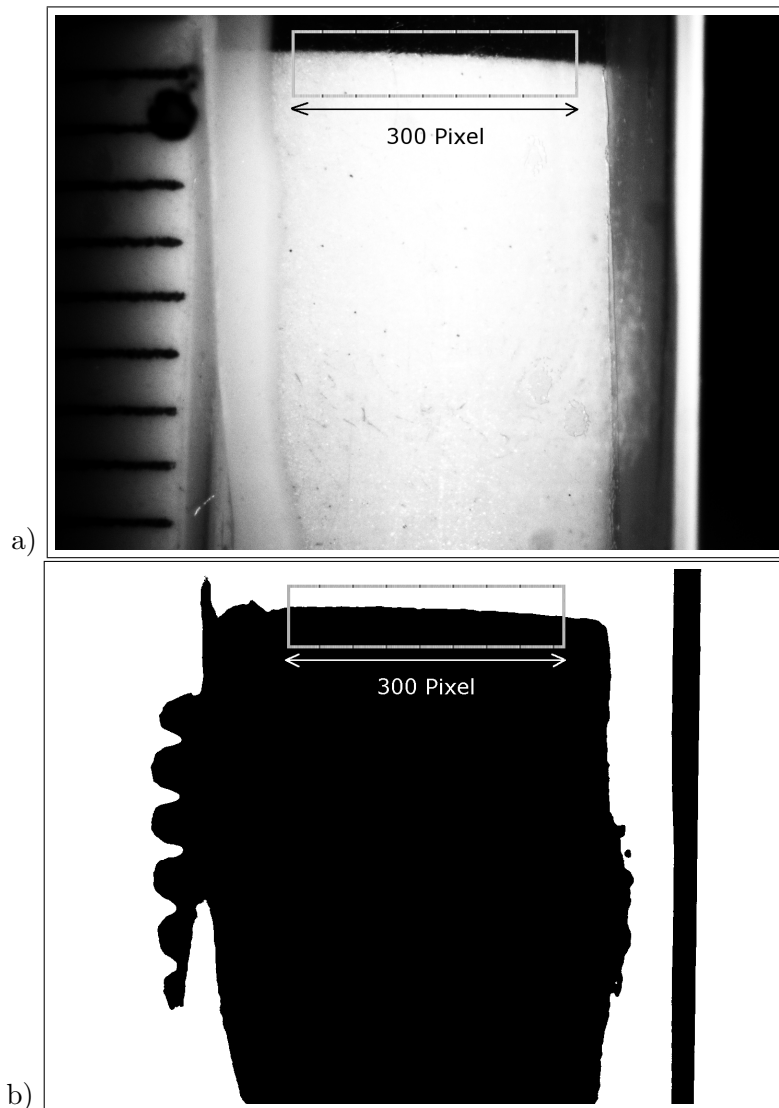


Abb. 10: a) Graustufenbild des Zylinders mit markierter Sand-Wasser Grenzfläche (1mm x 6mm)

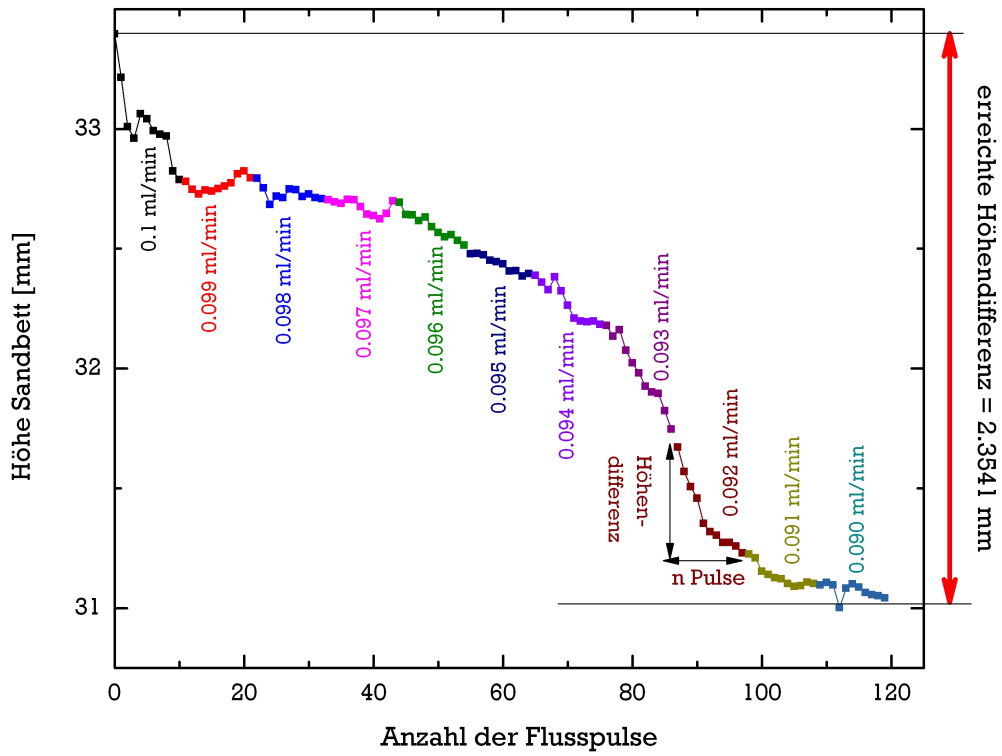
b) Bild von a) nach ImageJ-Binarisierung

Beide Aufnahmen zeigen die identische Seitenansicht des Zylinders. Die mm-Skala an der linken Außenwand dient der Umrechnung der Längeneinheit in einzelne Bildpunkte (Pixel).

Die Höhe des Sandbetts wird nach jedem Flusspuls per 8-bit tief digitalisiertem Bild (12-bit CCD-Kamera pco pixelfly / edmund industrial optics, Zoom=0.75x) ermittelt. In diesen Bildern können die Grauwerte nur die 256 Zahlenwerte von 0 bis 255 annehmen. Mit Hilfe eines erstellten Makros (Java-Syntax für ImageJ-Bildverarbeitungssoftware) wird das ursprüngliche Graustufenbild binarisiert. Ein Binärbild ist eine digitale Rastergrafik, deren Pixel nur die Farbtöne schwarz und weiß annehmen können. Die Kodierung der Pixel erfolgt mit dem Wert 0 für schwarz und 255 für weiß. Die Binarisierung eines Bildes über eine feste Grauwertschwelle (festgelegter Schwellenwert $g_s=128$) kann man als Transformation der Grauwerte eines Bildes auffassen: Jedem „alten“ Grauwert g aus dem möglichen Grauwertebereich von 0 bis 255 wird nach einer eindeutigen Vorschrift ein „neuer“ Grauwert, von entweder 0 oder 255 zugeordnet. Die Grauwerttransformation wird durch eine stückweise Funktion $f(g)$ vermittelt, die für den Fall der Binarisierung folgendermaßen definiert ist:

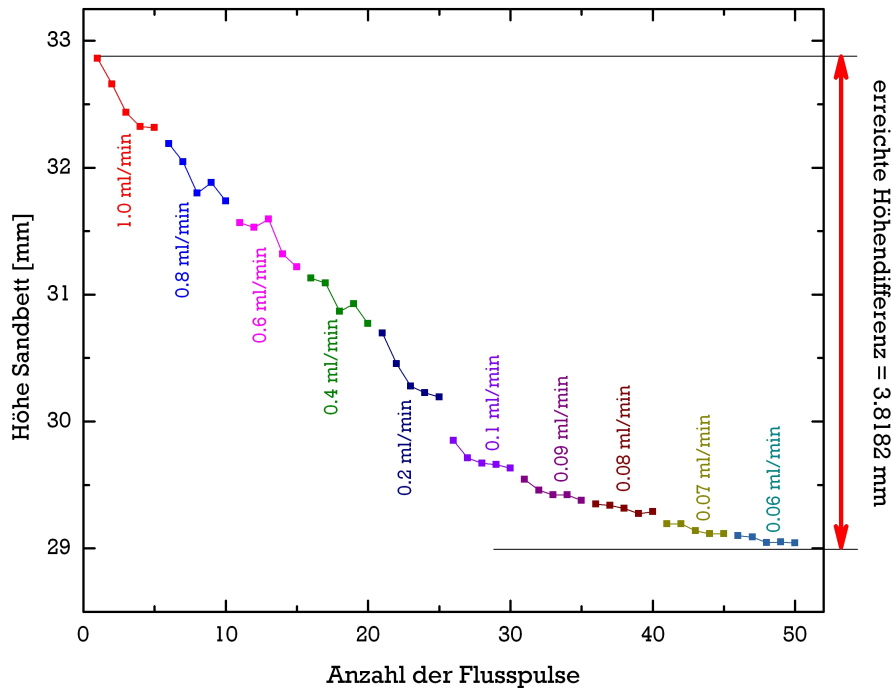
$$f(g) = \begin{cases} 255, & \text{für } g > g_s \\ 0, & \text{für } g \leq g_s \end{cases} . \quad (4)$$

Die Berechnung des neuen, binären Grauwerts eines Pixels kann über den Grauwert dieses Pixels erfolgen, es kann jedoch z.B. auch die Umgebung eines Pixels in die Entscheidung einbezogen werden. Das Makro arbeitet sich in x-Richtung Spalte für Spalte vom linken zum rechten Bildrand vor, um in jeder dieser Spalten den Punkt pixelgenau zu detektieren, an dem die Sand-Wasser-Grenze durch einen sprunghaften Anstieg von 0 (Sand) auf 255 (Wasser) zu verzeichnen ist. Die Auswertung erfolgt für jede Aufnahme über einen definierten Ausschnitt mit einer Breite von 300 Pixeln (siehe Abb. 10), so dass die Wände des Zylinders ausgeblendet werden können. In diesem nun „vereinfachten“ Bild können Eigenschaften, etwa die Fläche oder zu lokalisierende Grenzen und Kanten, wesentlich einfacher bestimmt werden als im ursprünglichen Grauwertbild.



Protokoll 2)

Abb. 11: Entwicklung der Sandbetthöhe nach Analyse der binarisierten Grauwertbilder unter Verwendung verringerter Flussraten (Protokoll 2 - 0.1 ml/min bis 0.090 ml/min / Pulsdauer 120s 11 Flusspulse je Flussrate / Dauer 8h 6min).



Protokoll 3)

Abb. 12: Entwicklung der Sandbetthöhe unter Verwendung verringerter Flussraten (Protokoll 3 - 1.0 ml/min bis 0.06 ml/min / Pulsdauer 30s / 5 Flusspulse je Flussrate / Dauer 2h 30min)
 1.0 ml/min ist die maximal mögliche Flussrate, ohne das Sandbett über den oberen Abfluss des Zylinders zu verlieren. Ab 0.05 ml/min ist zwar keine Kompaktifizierung mehr zu erkennen, minimale Verdichtungsraten sind jedoch wahrscheinlich.

Die Entwicklung der Sandbetthöhe aus Protokoll 3 (siehe Abb. 12) zeigt deutlich eine Tendenz zu kleineren Kompaktionen bei geringerer Flussrate im Verlauf der Messreihe. Der anteilig größte Schritt der erzielten Höhendifferenz von 3.8182 mm wird im Bereich der Flussraten von 1.0 ml/min bis 0.2 ml/min erreicht. Eine finale Kompaktion von 11.62% im Vergleich zur Starthöhe kann als effizienter Wert gedeutet werden. In den Abschnitten von 0.1 ml/min bis 0.06 ml/min ist eine Annäherung an ein Minima zu erkennen. Dennoch ist damit zu rechnen, dass auch Flussraten <0.06 ml/min zu einer weiteren Reduktion der Sandbetthöhe führen.

Die Ergebnisse der Detektion der Sand-Wasser-Grenze werden für Grauwertbilder und binarisierte Bilder verglichen, um eine übermäßige Verschiebung nach der Transformation durch das Makro auszuschließen und die Qualität des eigenen Setups zu bewerten. Für diese Analyse wird die in Abbildung 12 (Protokoll 3) gezeigte Messreihe verwendet. Dieses Protokoll arbeitet am effizientesten und wird vor jeder Calcitzementation eingesetzt

Kapitel 5

Zementation

In der Geologie bezeichnet die Zementation einen Teilprozess der Diagenese, also der Veränderung von sedimentären Ablagerungen. Die Zementation ist ein vorwiegend chemischer Prozess, der zur Lithifizierung (griech. Versteinigung) des ursprünglich locker abgelagerten Materials führt. Diese Verfestigung wird durch die Zufuhr mineralischer Zemente, hier Calcit, erreicht. Dieser wird dabei in Wasser gelöst und anschließend in die Porenräume des Lockersediments transportiert, um dort auszukristallisieren. Die Porosität des Ausgangsmaterials wird dadurch verringert. Wasser wird abgegeben, während gleichzeitig die Körner des Sediments miteinander verkittet werden. Zusammen mit der Kompaktion aus dem 1. Abschnitt des Experiments führt die Zementation zur Umwandlung einer lockeren unverfestigten Sedimentmasse in ein festes Gestein. Der Grad der Zementation, demnach die Menge an auskristallisiertem Calcit, soll mithilfe computertomographischer Radiogramme (Schnittbildverfahren des Nanotoms) quantifiziert werden. Die während einer fortlaufenden Kristallisation, in Abhängigkeit von Flussrate, Konzentration und Zeit in ihrer Dynamik variierenden Grauwertaufnahmen, werden gespeichert und mithilfe einer Bildverarbeitungssoftware (ImageJ) ausgewertet. In den folgenden Abschnitten sollte die Benennung von Calcit auch immer im Zusammenhang mit Aragonit verstanden werden, da eine parallele Kristallisation nicht auszuschließen ist.

5.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Um innerhalb des Nanotoms Röntgenstrahlung zu erzeugen, werden in einem evakuiertem Gehäuse (Hochvakuum - Größenordnung $n\text{bar}$ bzw. 0.1 mPa) aus einem Glühdrat (Filament) Elektronen emittiert, die durch eine Spannung (U_{ACC}) von $10\text{-}180\text{ kV}$ zur Anode hin beschleunigt werden. Dort treten sie durch ein Loch in die magnetische Elektronenlinse ein, deren Magnetfeld sie in einem Brennfleck von wenigen Mikrometern Durchmesser auf einem Target bündelt (Abb. 13). Das Target besteht aus einer dünnen Wolframschicht auf einem Trägermaterial, welches zugleich auch als Austrittsfenster dient (Transmissionsröhre). Im Wolfram werden die Elektronen abgebremst und die kinetische Energie der Elektronen in kurzwellige elektromagnetische Strahlung (Röntgenstrahlung) umgewandelt. So stellt der Auftreffpunkt eine sehr kleine Röntgenquelle dar, mit der selbst bei hoher Vergrößerung scharfe Bilder mit einer Auflösung im Mikrometerbereich aufgenommen werden können. Die Wehnelt Elektrode („Gitter“) mit der Gegenspannung U_G dient zur Steuerung des Elektronenstrahlstroms. Oberhalb der Linse befinden sich Ablenkspulen zur Ausrichtung des Strahls. Da der Brennfleck nur 0.4 mm von der äußeren Fensteroberfläche entfernt ist, hat der Röntgenstrahl einen großen Öffnungswinkel von 170° . Dadurch wird die Probe meist von einem kegelförmigen Röntgenstrahl durchstrahlt, wodurch auf einem Bildempfänger ein vergrößertes Röntgenbild erzeugt werden kann. Für die Erkennbarkeit bestimmter Objektdetails ist neben der Vergrößerung und Auflösung, der durch diese Details im Röntgenbild verursachte Kontrast maßgebend. Der Kontrast wird durch unterschiedliche Absorption der Röntgenstrahlung in verschiedenen Objektbereichen hervorgerufen. Diese Absorptionsunterschiede können sowohl durch Dickevariationen als auch durch Materialvariationen in der Probe bewirkt werden.

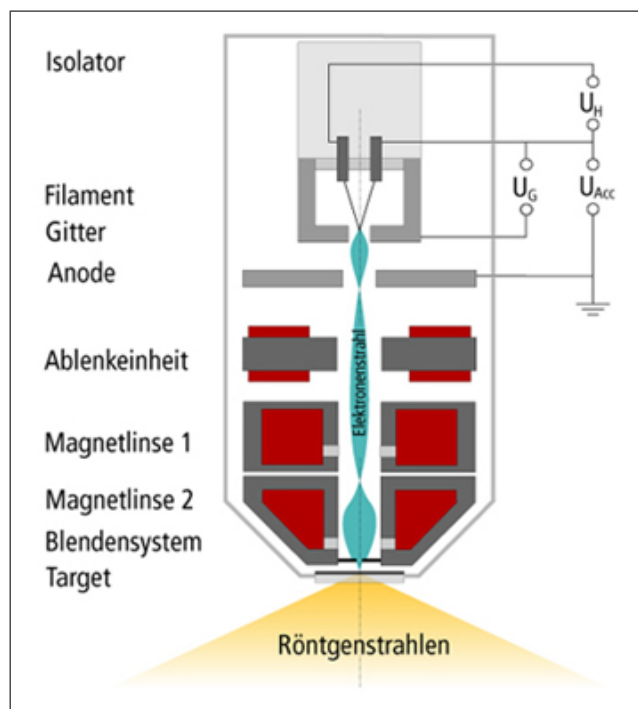


Abb. 13: Schematischer Aufbau der Röntgenröhre (Quelle: Phoenix x-ray)

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie, so wird ein Teil von ihr gestreut und ein Teil von ihr absorbiert, der Rest passiert das Objekt unverändert. Wieviel der Strahlung letztlich am Detektor ankommt, hängt im Wesentlichen von der Dichte des Materials und seiner Kernladungszahl Z sowie der Energie der Strahlung ab. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz (Schwächungsgesetz) gilt für die Intensität I beim Durchgang durch ein Material der Dicke x :

$$I = I_0 e^{-\mu x} . \quad (5)$$

wobei I_0 die Anfangsintensität der Strahlung und μ ein material- und energieabhängiger Schwächungskoeffizient ist.

5.2 Nanotom

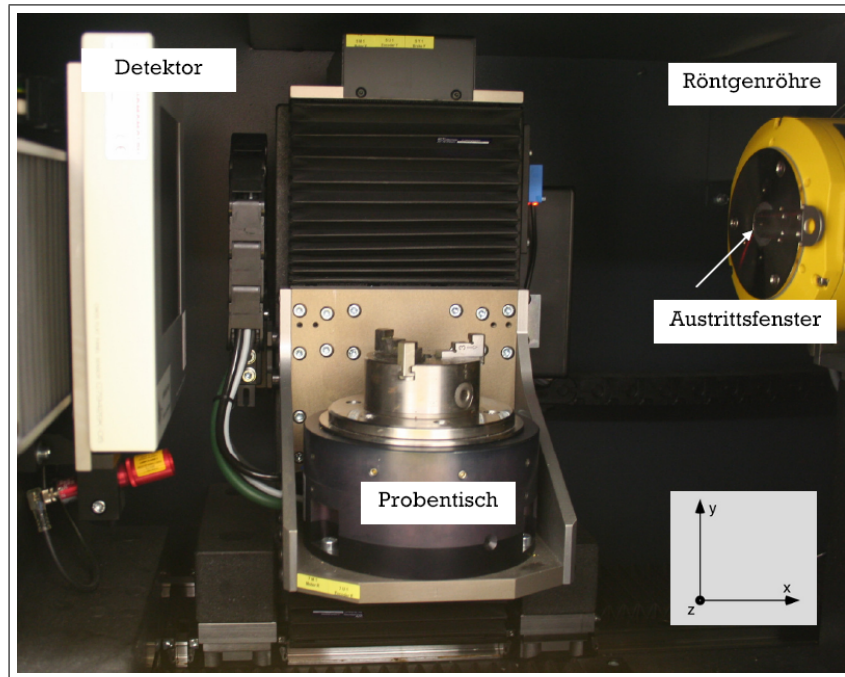


Abb. 14: Innenraum des Nanotoms

Das Computertomographiesystem, an dem dieser Versuch durchgeführt wird, ist das Nanotom der Firma Phoenix x-ray. Die Auflösung des Gerätes liegt laut Hersteller bei 300nm, in der Praxis kann man aber von ca. $1\mu\text{m}$ ausgehen. Dieses System bietet die Möglichkeit, eine Probe einzuspannen, zu drehen und bei jedem benutzerdefinierten Winkelschritt Projektionen (Radiogramme) der Probe aufzunehmen. Der Aufbau der Röntgenröhre ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Der Proben­tisch ist druckluftgelagert und mit Spannbacken bestückt, wobei der maximale einspannbare Durchmesser 11.5cm beträgt. Der Detektor besteht aus 2304×2304 Pixeln und lässt sich in x-Richtung verschieben, so dass es möglich ist, das Dreifache an Breite aufzunehmen. Sowohl der Detektor als auch der Proben­tisch sind entlang der z-Achse zu bewegen, so dass sich auch unterschiedliche Vergröße-

rungen einstellen lassen. Um ein gutes Bild zu erhalten, müssen die Grauwerte der Röntgentransmission einen ausreichenden Dynamikbereich abdecken. Mit der Bittiefe von 12 bit pro Pixel sind prinzipiell 4096 verschiedene Werte möglich. Um die Probe möglichst gut auszuleuchten können verschiedene Parameter variiert werden:

- Die Spannung lässt sich von 10-180 kV einstellen und erhöht die Energie der einzelnen Photonen,
- die Stromstärke kann von 5-200 μA variiert werden und erhöht die Anzahl der Photonen,
- die Geometrie (Vergrößerung) des Aufbaus kann durch Detektor- und Probenposition verändert werden,
- die Belichtungszeit pro Bild kann im Bereich von 0.25-6 Sekunden variiert werden.

Da jedes Bild mit einem gewissen Rauschen belegt ist, verbessert sich die Bildqualität, wenn mehrere Bilder der gleichen Einstellung gemittelt werden. Um weitere Komplikationen durch das Rauschen zu vermeiden, sollten folgende Schritte berücksichtigt werden:

- Die Anzahl der Average-Bilder kann weiter erhöht werden,
- die Anzahl der Skipbilder, d.h. Bilder, die nicht gespeichert werden, so dass Spuren von vorhergehenden Bildern von der Fluoreszenzschicht des Detektors verschwinden, kann erhöht werden,
- gute Kalibrierungsbilder verbessern das Ergebnis erheblich.

5.3 Aufbau

Um das Setup den hohen Sicherheitsstandards des Nanotoms anzupassen sowie störungsfreie Aufnahmen zu garantieren, müssen folgende Anforderungen an den Aufbau des Sandbetts gestellt werden:

- Da es sich bei den Aufnahmen um Radiogramme und nicht um Tomogramme handelt, muss der Aufbau durch ein Kugellager am Sockel vor Rotationen geschützt werden; dies sichert auch das Schlauchsystem vor Spannung und Abreißen,
- die verwendeten Nasschemikalien müssen rückstandslos über ein Kreislaufsystem zu -und abgeführt werden, wobei an keiner Stelle Flüssigkeit austreten darf,
- es muss genügend Platz für Spritzenpumpe, Nasschemikalien, Reservoirflaschen, Schlauchsystem und Druckabnehmer geschaffen werden,
- das Gewicht auf dem Proben Tisch des Nanotoms darf 1.0 kg nicht überschreiten,
- die gesamte Höhe des Aufbaus darf 35.0 cm nicht überschreiten und die zu beobachtende Region muss auf Höhe des Röntgenstrahls liegen,
- der Durchmesser des gesamten Aufbaus ist begrenzt,
- der Zylinder muss aus einem Material mit geringem Absorptionskoeffizienten im Röntgenbereich bestehen.

Um das produzierte Sandsteinimitat nach der Zementation zerstörungsfrei herauspräparieren zu können, wird der Zylinder aus 2 Polycarbonat-Halbschalen zusammengesetzt. Eine der beiden Halbschalen verfügt über eine Dichtungsfuge mit Silikonfaden, der zusätzlich zum Fixieren durch zwei Klemmringe am oberen und unteren Ende der Halbschalen ein Herauslaufen von Flüssigkeit verhindert. Die Höhe des Zylinders beträgt mit 135 mm das Doppelte im

Vergleich zur Kompaktion benutzten Zylinders, der Innendurchmesser wurde von 8.0mm auf 15.0 mm vergrößert. Innerhalb des transparenten PMMA-Sockels sind neben einem Polyethylen Distributor (Porosität 40-100 μ m) und einem Dichtungsring aus Silikon vier Schlauchanschlüsse eingearbeitet. Aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Unterbringungsmöglichkeiten, wurden flexible Schläuche (Heidelberger Verlängerung, Länge 75.0cm, Durchmesser 3.0 x 4.1mm), platzsparende Messing-Verbinder (8mm) sowie Ventile (Infusionszubehör, B. Braun Melsungen AG) und Discofix Dreiweghähne des für infusionsmedizinische Zwecke entwickelten Luer-lock Systems verwendet.

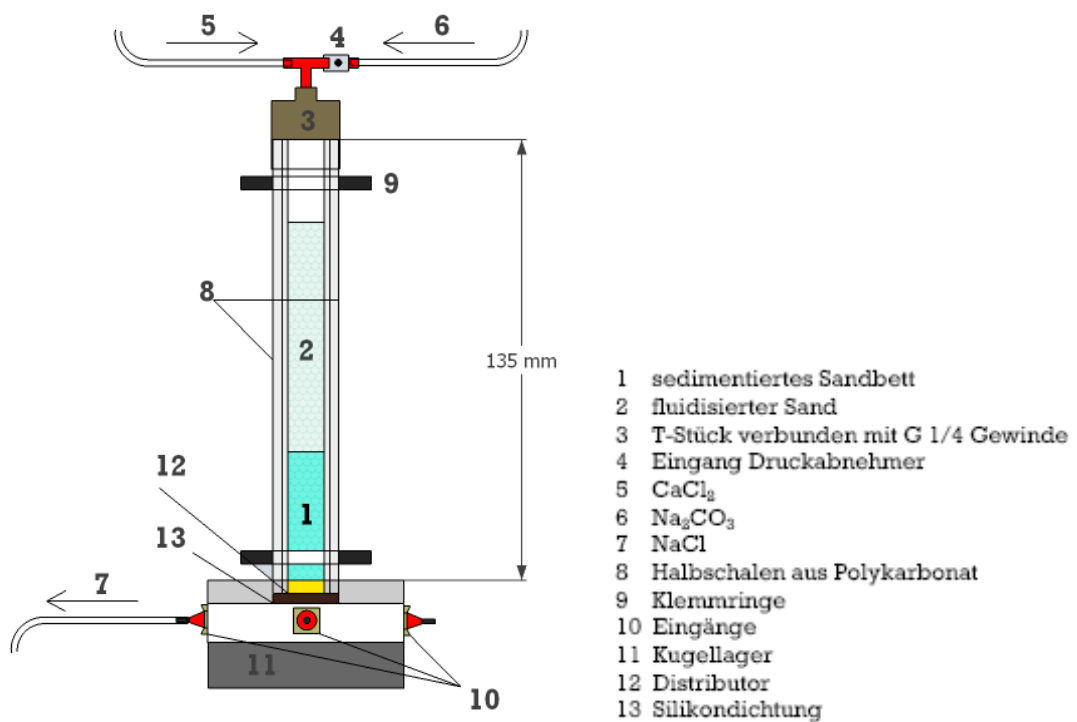


Abb. 15: Schematischer Aufbau des Zylinders

Über einen dieser Schläuche wird am unteren Ende das Reaktionsprodukt Natriumchlorid (NaCl) abgeführt. Das verstärkte untere Ende des Zylinders wird über 4 innenliegende Gewindeschrauben mit dem Sockel verbunden. Der Sockel wird in ein exakt angepasstes Kugellager aus unlegiertem Kohlenstoffstahl eingesetzt. Am oberen Ende wird über ein Kunststoff-T-Stück,

gekoppelt an ein G 1/4 Gewindeaufsatz, der zeitgleiche Zulauf von Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Calciumchlorid (CaCl_2) ermöglicht. Zusätzlich zu diesen Schlauchanschlüssen steht ein weiterer Anschluss für den Druckabnehmer (Validyne DP15, Variable Reluctance Differential Pressure Transducer) zur Verfügung. Dieser ist innerhalb des Nanotoms über ein AC-AC Konvertor (MW2P300, Input 230V - Output AC 110V) mit dem Ablesegerät (CD23, Digital Transducer Indicator) verbunden, welches über einen Multimeter (Wens, 20Trms) außerhalb des Nanotoms ausgelesen wird. Das Sandbett wiegt 10.0g und erreicht im stationären Zustand eine Starthöhe von ca. 25.0mm. Im fluidisierten Moment wird das Volumen während der maximalen Flussrate Q von 100ml/min bis auf das 3-4fache ausgedehnt.

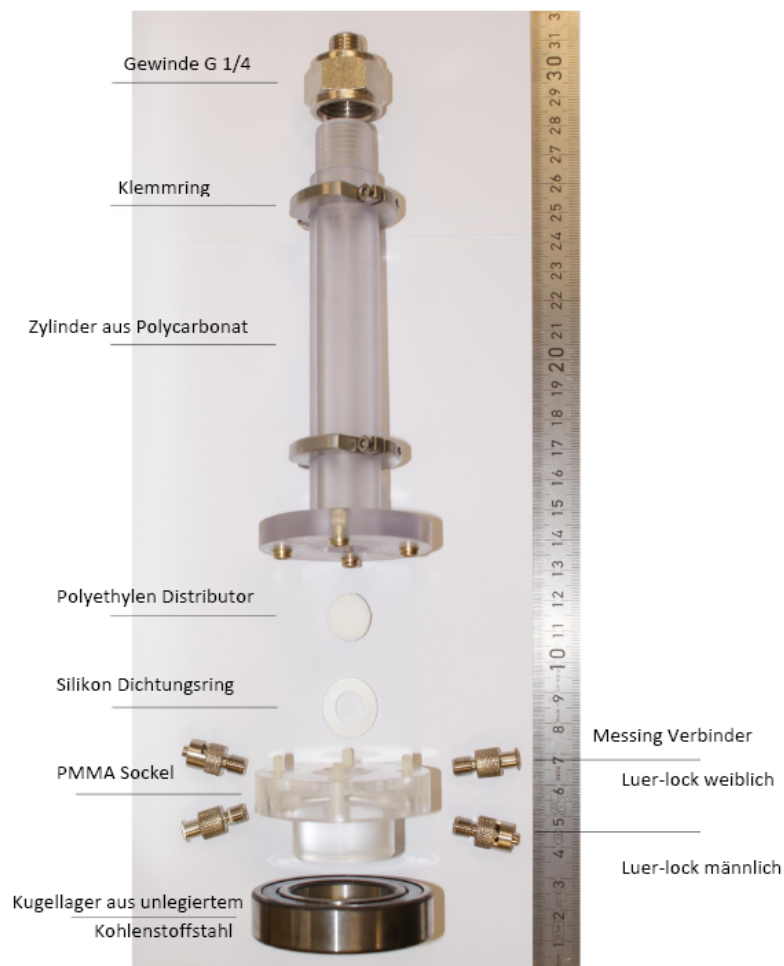


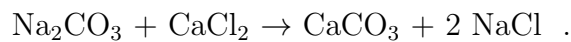
Abb. 16: Einzelne Komponenten des Zylinders

5.4 Experimentelle Vorgehensweise

Das in Abschnitt 4.6 ausgewertete Protokoll zur Kompaktion des Sandbetts wird im ersten Schritt an den vergrößerten Durchmesser des neuen Zylinders angepasst. Die maximal mögliche Flussrate steigt infolge des vergrößerten Kugeldurchmessers der verwendeten Glaskugeln (soda-lime glass, $d = 212\text{--}250\mu\text{m}$, Dichte $2.45 \pm 0.014 \text{ g/cm}^3$, MO-SCI Corporation, GL0191 B5 Class IV) von 1.0ml/min auf 100ml/min . Das fluidisierte Sandbett erreicht die 3-4fache Höhe im Vergleich zum stationären Ausgangszustand, wobei sich die Sand-Wasser-Grenze 20.0 mm unterhalb der oberen Öffnung einpegelt. Die schrittweise kleiner werdenden Flussraten werden dem neuen Protokoll im identischen Verhältnis angepasst (aus 0.8ml/min werden 80ml/min , aus 0.6ml/min werden 60ml/min , ...). Nach einer Kompaktionsdauer von 2 Stunden und 30 Minuten wird das Sandbett innerhalb des Nanotoms mithilfe der Spannbacken auf dem Probenstisch fixiert und an das Schlauchsystem angeschlossen. Ebenfalls wird die Spritzenpumpe (PHD Ultra, Harvard Apparatus), die zuvor demineralisiertes Wasser zur Kompaktion durch eine ihrer zwei zur Verfügung stehenden Glasspritzen (Volumen= 100ml , $D=35\text{mm}$, SGE Analytical Science) transportierte, seitlich neben der Röntgenröhre (siehe Abb. 18) aufgebaut. Jeweils $600\text{ml Na}_2\text{CO}_3$ und CaCl_2 werden in gelöster Form direkt vor jedem Versuch aus einer Ausgangskonzentration von 60.0mM ($3.179\text{g Na}_2\text{CO}_3$ (SigmaUltra, min. 99.0 %, $M=105.99\text{g/mol}$, Sigma-Aldrich in $500\text{ml demin. H}_2\text{O}$ (millipore water 25°C , toc 4.0ppb)) / $4.41\text{g CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (komplexometr. Gehalt 99.5 - 103.03 %, $M=147.02\text{g/mol}$, Merck in $500\text{ml demin. H}_2\text{O}$)) in folgenden Konzentrationen hergestellt:

| c (Na ₂ CO ₃) | c (CaCl ₂) | pH (Na ₂ CO ₃) | pH (CaCl ₂) |
|--------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| 5.0 mM/l | 5.0 mM/l | 10.88 | 6.10 |
| 10.0 mM/l | 10.0 mM/l | 10.99 | 6.07 |
| 15.0 mM/l | 15.0 mM/l | 11.06 | 6.05 |
| 60.0 mM/l | 60.0 mM/l | 11.04 | 5.92 |

In diesem Experiment wird zur Zementation durch Calcit die thermodynamisch bevorzugte Rückreaktion des Solvay-Verfahrens eingesetzt. Im Gegensatz zur Hinreaktion, einem chemischen Prozess zur Darstellung großer Mengen Na₂CO₃ (Soda) aus CaCO₃ und NaCl, läuft diese Rückreaktion freiwillig ab:



Die effektivste Reaktionskinetik zur Kristallisation von Calciumcarbonat wurde in verschiedenen Publikationen (Vavouraki et al., 2010; Bolze et al., 2002; Wang et al., 2001) ausführlich diskutiert. Während es viele Möglichkeiten gibt, die Kristallisation zu modifizieren, ist man sich in der äquimolaren Ansetzung der Konzentrationen beider Edukte weitgehend einig. Sie führt ohne Zweifel bei Temperaturen um 25°C zur stärksten Kristallkeimbildung (Perdikouri et al., 2009). Die beiden Lösungen (je 600ml) werden in zwei Laborflaschen neben einer dritten leeren Laborflasche (1000ml GL 45, Duranglas, Schott), die als Auffangbehälter für das Reaktionsprodukt NaCl dient, wasserdicht an das Schlauchsystem angeschlossen. Die beiden Glasspritzen werden mit je 100ml CaCl₂ und Na₂CO₃ befüllt und das Pumpprotokoll bestehend aus mehreren Infusions- und Aufziehschritten gestartet.

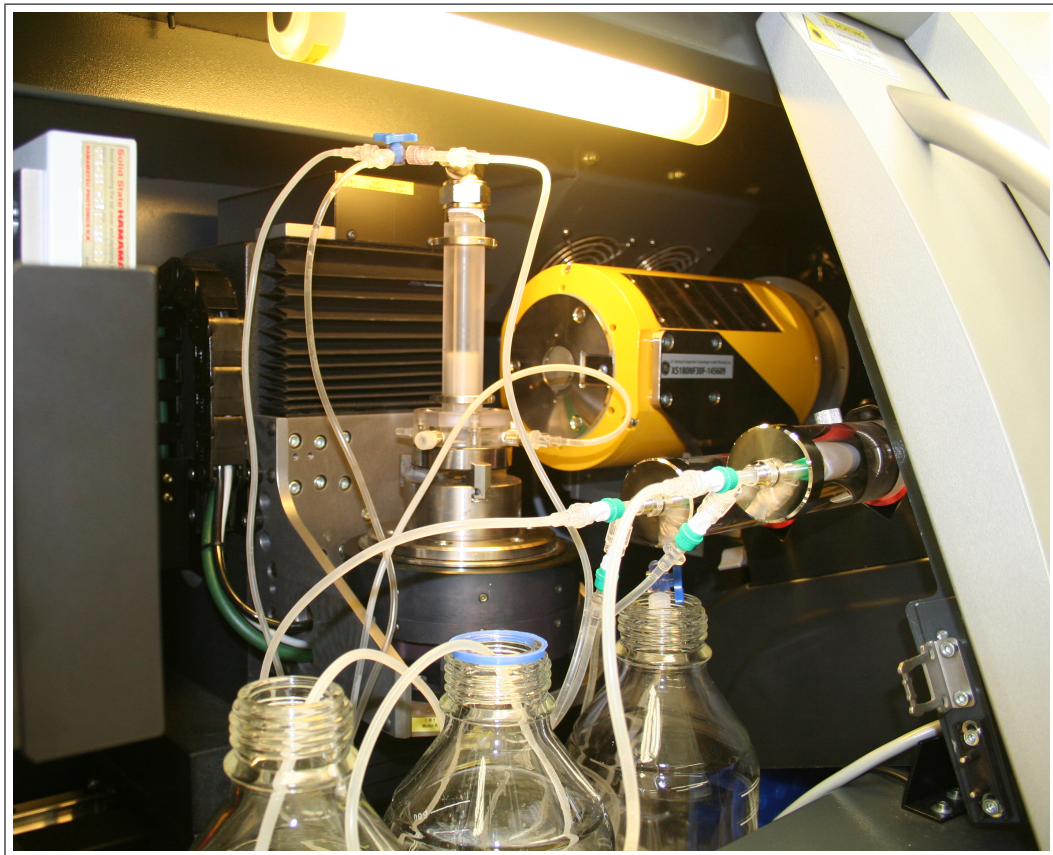


Abb. 17: Eingespannter Zylinder, Schlauchsystem, Spritzenpumpe und Reservoirflaschen im Röntgentomographen vor Beginn der Calcit-Abscheidung

Während der Abscheidung des Calcits, die bevorzugt in den Porenräumen des kompaktierten Granulats ansetzt, ist mit einer Herabsenkung der Permeabilität zu rechnen. Das sich mit der Zeit verkleinernde Fluidnetzwerk wird zu einer Druckerhöhung führen. Aus diesem Grund wird zusätzlich zu einem automatischen Infusionsstopp der Spritzenpumpe ab einem bestimmten Druckpunkt der Druckanstieg über einen am oberen Einlass der Lösungen angeschlossenen Druckabnehmer überwacht und protokolliert. Durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit werden die beiden Startkonzentrationen innerhalb der ersten Messreihe mit 5.0mM relativ niedrig angesetzt. Vorversuche

mit 60.0mM haben gezeigt, dass eine Abscheidung bereits das einführende T-Stück verstopft sowie im oberen Bereich der Wassersäule (starke Trübung) dazu führt, dass sich das Reaktionsprodukt CaCO_3 hauptsächlich auf der Sand-Wasser-Grenze ablagert (siehe Abb. 18a und 18b) und die kompaktierte Sandpackung nicht durchströmt.

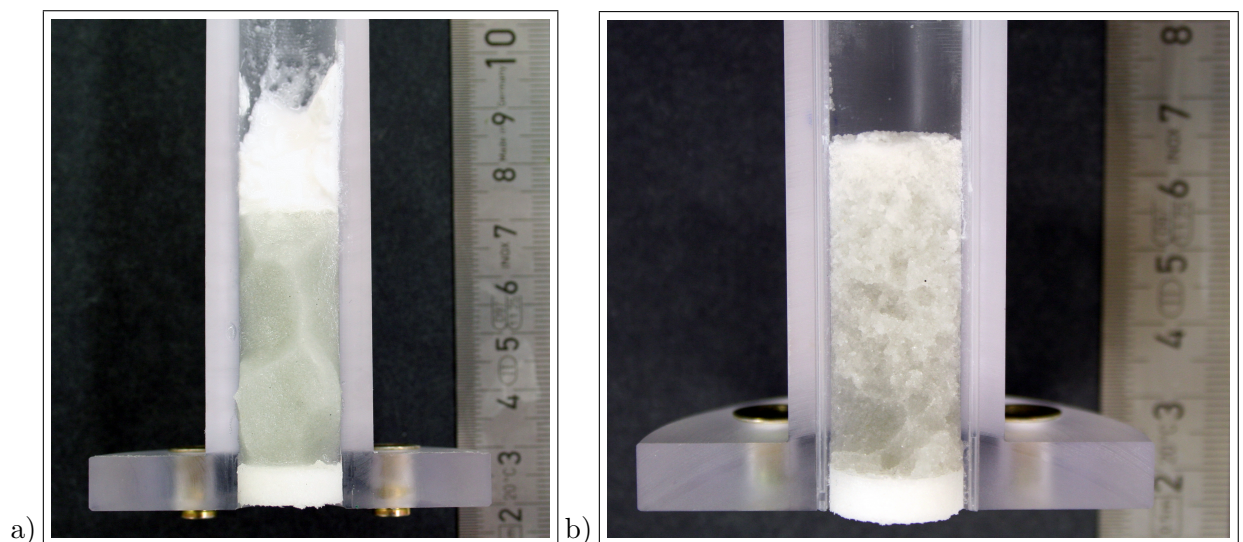


Abb. 18: a) starke Calcit-Abscheidung oberhalb der Sand-Wasser-Grenze bei einer verwendeten Konzentration beider Lösungen von 60.0mM/l ($Q = 20.0\text{ml}/\text{min}$)
b) Calcit-Abscheidung im oberen Bereich des Sandbetts bei einer verwendeten Konzentration von 5.0mM/l ($Q = 20.0\text{ml}/\text{min}$)

Um eine frühzeitige Reaktion zu verhindern, können alternativ die Konzentrationen der Ausgangsprodukte weiter reduziert, die Flussrate erhöht oder die Sand-Wasser-Grenze durch Erhöhung der Startmasse nach oben verlagert werden, um die Distanz zum Reaktionsort zu verringern. Die Verlagerung der Sand-Wasser-Grenze ist jedoch direkt an das verwendete Kompaktionsprotokoll gebunden und muss dementsprechend in Bezug auf die maxima-

len Flussraten modifiziert werden. Von Beginn an wird innerhalb von zwei (Versuch 1,4,5,6) bzw. fünf Minuten (Versuch 2,3) ein Radiogramm des Zylinders gespeichert. Die Parameter der Röntgenröhre sind für alle Messreihen identisch. Es wird mit einer Beschleunigungsspannung von 100kV und einer Stromstärke von $70\mu\text{A}$ gearbeitet. Um ein störendes Hintergrundrauschen auszublenden wird die Bildqualität erhöht, indem das eigentliche Radiogramm über 15 Aufnahmen mit einer Belichtungszeit von je 500ms gemittelt wird. Durch zwei Skipbilder, die nicht gespeichert werden, können Spuren von vorangegangenen Bildern von der Fluoreszenzschicht des Detektors verschwinden. Der effektive Pixelmaßstab beträgt $25.5 \times 25.5\mu\text{m}$. Die Radiogramme werden so aufgenommen, dass die Sand-Wasser-Grenze auf gleicher Höhe der Mittellinie des Strahls liegt, um so den gesamten Öffnungswinkel des Röntgenstrahls nutzen zu können. Eine definierte Fläche innerhalb des aufgenommenen Radiogramms dient als Referenzgrauwert, so dass die temperaturbedingten Schwankungen der Intensität der Röntgenröhre herausnormiert werden können. Die Normierung eines jeden gemittelten Radiogramms erfolgt über exakt die gleiche Referenzfläche. Die zur Auswertung benötigte Höhe des Sandbetts wird über den bekannten Außendurchmesser des Zylinders ermittelt, indem die Anzahl der Pixel der Sandbetthöhe in mm umgerechnet werden.

5.5 Auswertung

Die Analyse der Calcit-Abscheidung erfolgt über die Auswertung der parallel gespeicherten Radiogramme einer jeden Messreihe. Dabei wird im ersten Schritt die Intensität I_0 einer Referenzfläche (siehe Abb. 19) in jedem Radiogramm gemessen. Sie spiegelt einen gemittelten Grauwert wieder, der lediglich durch die Absorption der Luft definiert wird. Anschließend wird eine Grauwertanalyse über einen in jedem Radiogramm identischen Bereich (1000×604 Pixel = 23.342×14.099 mm) durchgeführt. In Form von 1000 einzelnen Liniensegmenten wird über 14.099 mm der gemessene Grauwert in x-Richtung gemittelt. Die Messung der Liniensegmente verläuft aus dem unteren Bereich des Zylinders in y-Richtung über die Sand-Wasser-Grenze und endet innerhalb der Wassersäule. Dadurch kann eine Abscheidung nicht nur innerhalb des Sandbetts sondern auch oberhalb bzw. auf der Sand-Wasser-Grenze kontrolliert werden. Die durch die Bildverarbeitungssoftware ImageJ ermittelten 1000 Grauwerte werden nun auf den gemittelten Grauwert der Referenzfläche normiert. Diese Methode wird auf alle gespeicherten Radiogramme, einschließlich des Startradiogramms, angewendet. Um die Differenzen der Calcit-Abscheidung im Messzeitraum zu verdeutlichen, wird das initiale Startradiogramm als 1.0 definiert. Über eine zweite Referenzierung, in der die normierten Radiogramme durch das ebenfalls auf seine Referenzfläche normierte Startradiogramm dividiert wird, erhält man für jedes zeitlich fortlaufende Radiogramm eine genaue Abweichung von a_0 .

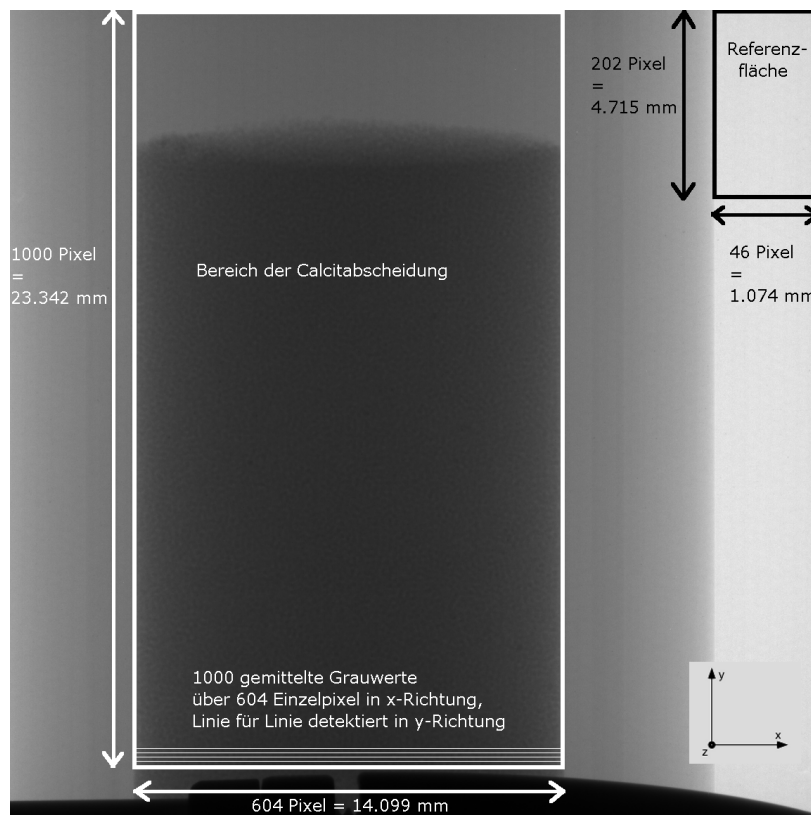


Abb. 19: Die Radiogramme werden zur Auswertung in zwei Felder unterteilt. Die Auswahl einer neben des Zylinders liegenden Fläche (schwarz umrahmt) dient der Referenzierung der Hauptfläche, dem Bereich der Calcit-Abscheidung (weiß umrahmt). Der gemittelte Grauwert der Referenzfläche wird durch die Absorption von Luft in einem Bereich neben dem Zylinder definiert. Da jedes Radiogramm temperaturbedingten Intensitätsschwankungen unterliegt, wird eine Referenzierung für jede Hauptfläche vorgenommen. Um die Ergebnisse vergleichbar auswerten zu können, sind die über Pixel definierten Ausmaße dieser Flächen in jeder Messreihe gleich groß.

Die während der Abscheidung notierten Druckwerte korrespondieren zeitlich mit den einzelnen Radiogrammen einer Messreihe. Aus der zu beobachtenden Druckzunahme während der Calcit-Abscheidung können direkt

Rückschlüsse auf die Veränderung des Fluidnetzwerkes gezogen werden. Die Größen Porosität und Permeabilität verändern sich mit fortlaufender Zementation, während das Strömungsverhalten des Fluids direkt an die effektive Porosität gebunden ist. Die Anzahl der verbunden Hohlräume wird schrittweise reduziert, woraufhin das unverändert einströmende Fluidvolumen auf ein geringer verzweigtes Netzwerk von Kanälen ausweichen muss. Die Permeabilität entwickelt sich gegenläufig zum Druckanstieg, da die Wegsamkeiten der Fluidmigration infolge der Calcit-Abscheidung stark reduziert werden. Die weiterhin einströmenden Lösungen werden durch eine definierte Flussrate über die Spritzenpumpe konstant gehalten. Folglich steigt der Druck bei zeitgleicher Reduktion der Permeabilität. In den Abbildungen 21-26 ist für die Messreihen 1-6 die erreichte Calcit-Abscheidung in mehreren Schritten sowie der parallele Druckverlauf bis zu einer Obergrenze von 63kPa dargestellt. Die Quantität der Calcit-Abscheidung wird für jede Konzentration und Flussrate immer in Bezug zum Startradiogramm (rot) aufgetragen. Dabei definiert das Startradiogramm einen Zeitraum kurz vor Inbetriebnahme der Spritzenpumpe. Das finale Radiogramm (schwarz), welches den Abschluss einer jeden Messreihe bildet wird gegen die Höhe des Sandbetts aufgetragen. Die Lage der Sand-Wasser-Grenze vor Beginn der Messreihe ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Folgende Messreihen wurden bisher ausgewertet:

| Messreihe | c (Na ₂ CO ₃) | c (CaCl ₂) | Flussrate Q |
|-----------|--------------------------------------|------------------------|-------------|
| 1 | 5.0 mM/l | 5.0 mM/l | 10.0 ml/min |
| 2 | 10.0 mM/l | 10.0 mM/l | 10.0 ml/min |
| 3 | 15.0 mM/l | 15.0 mM/l | 10.0 ml/min |
| 4 | 5.0 mM/l | 5.0 mM/l | 20.0 ml/min |
| 5 | 10.0 mM/l | 10.0 mM/l | 20.0 ml/min |
| 6 | 15.0 mM/l | 15.0 mM/l | 20.0 ml/min |

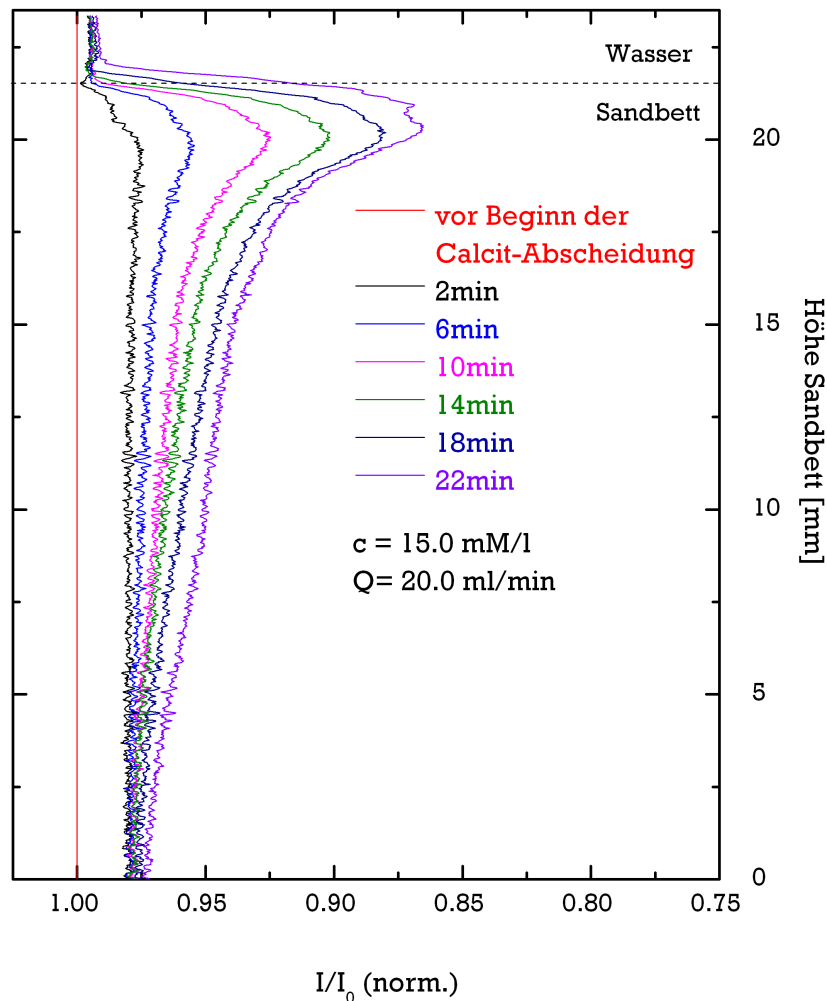


Abb. 20: Zeitlicher Verlauf der Calcit-Abscheidung der Messreihe 6 für eine Konzentration $c = 15.0\text{mM/l}$ und eine Flussrate $Q = 20.0\text{ml/min}$. Die Intensität der gemittelten Grauwerte des Sandbetts (I) werden auf die Intensität der gemittelten Grauwerte der Referenzfläche (I_0) normiert. Infolge dieser Normierung erhält das Startradiogramm den Wert 1 (rote Linie). Eine verringerte Intensität ist gleichbedeutend mit einer verstärkten Absorption. Im Bereich der Wassersäule ist bereits nach 2 Minuten eine geringe, aber gleichbleibende Veränderung der Intensität zu erkennen. Dies kann im Vergleich zum Ausgangszustand auf eine Trübung durch die beiden Lösungen zurückgeführt werden. Ebenfalls erreicht man nach kurzer Zeit durch die hohe Flussrate eine Abscheidung im unteren Bereich des Zylinders.

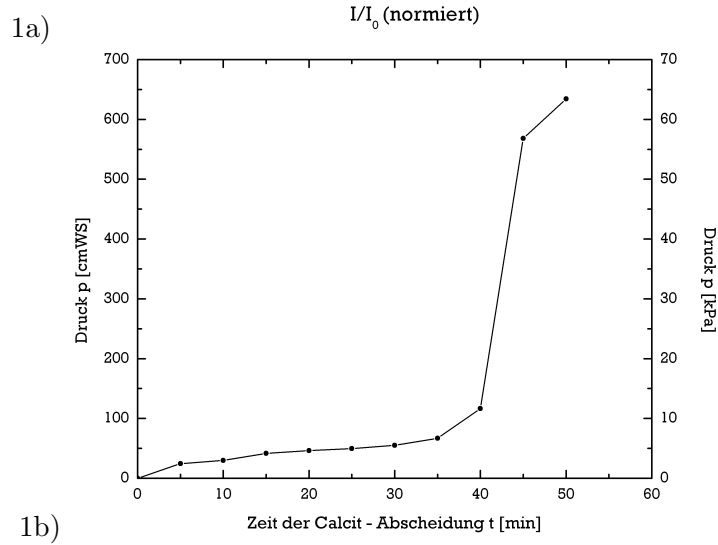
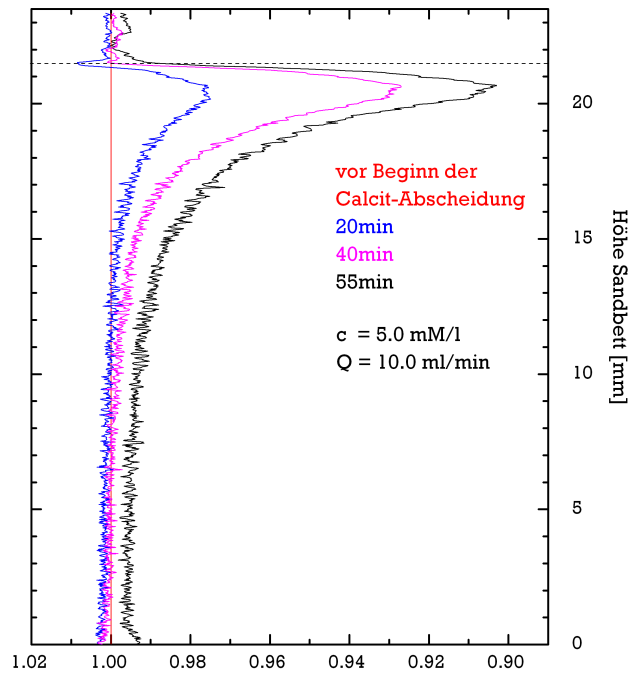


Abb. 21: 1a) In Bezug zur Höhe des kompaktierten Sandbetts abgeschiedene Menge an Calcit in Abhängigkeit von einer Konzentration $c = 5.0 \text{ mM/l}$ und einer Flussrate $Q = 10.0 \text{ ml/min}$ der verwendeten Lösungen.

1b) Druckveränderung in Abhängigkeit der Zementationszeit.

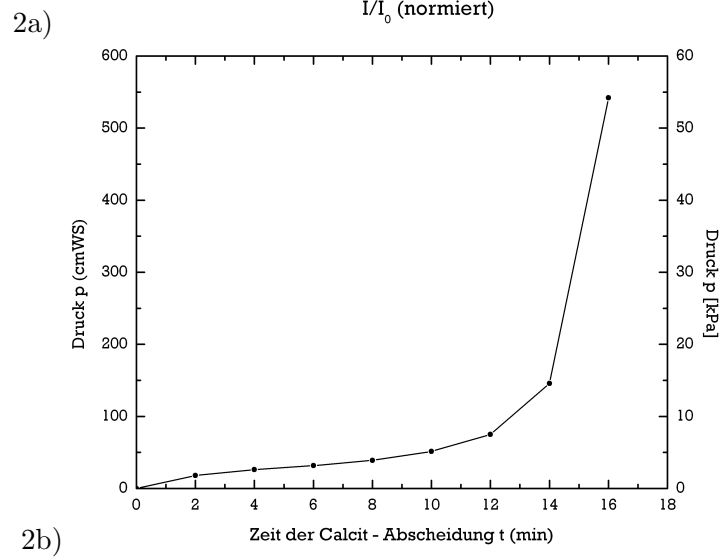
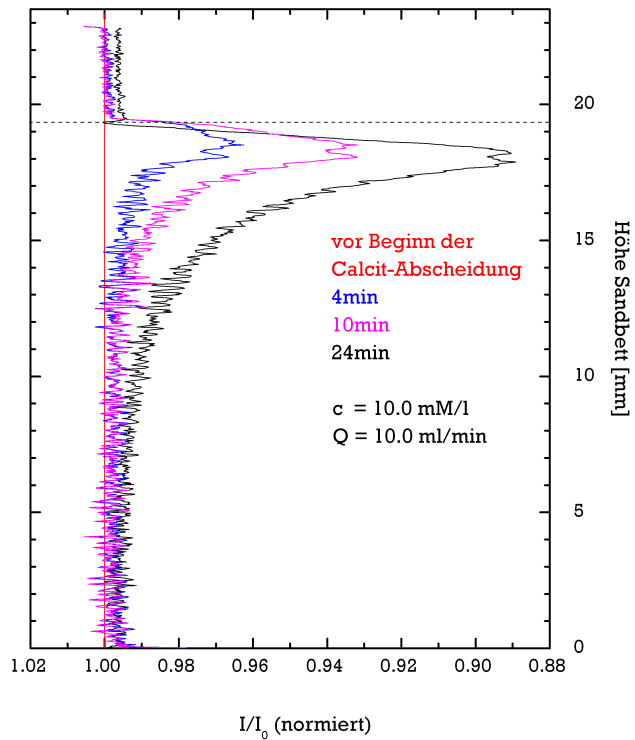


Abb. 22: Messreihe 2 mit einer Konzentration $c = 10.0 \text{ mM/l}$ und einer Flussrate $Q = 10.0 \text{ ml/min}$.

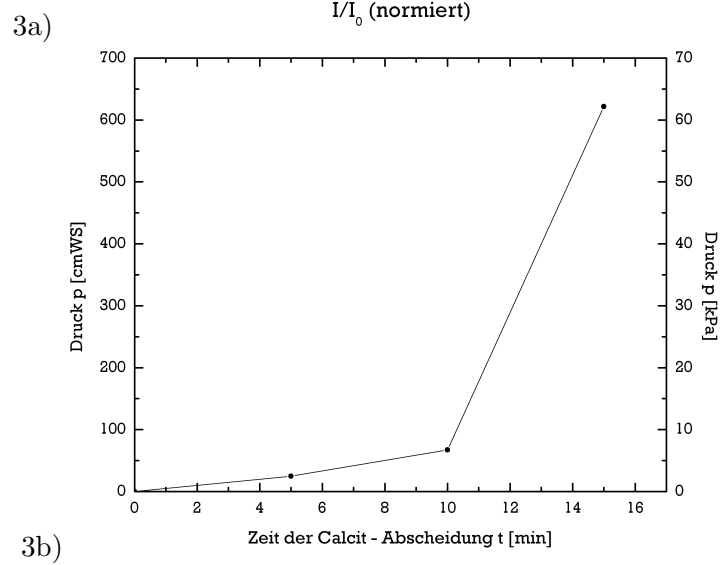
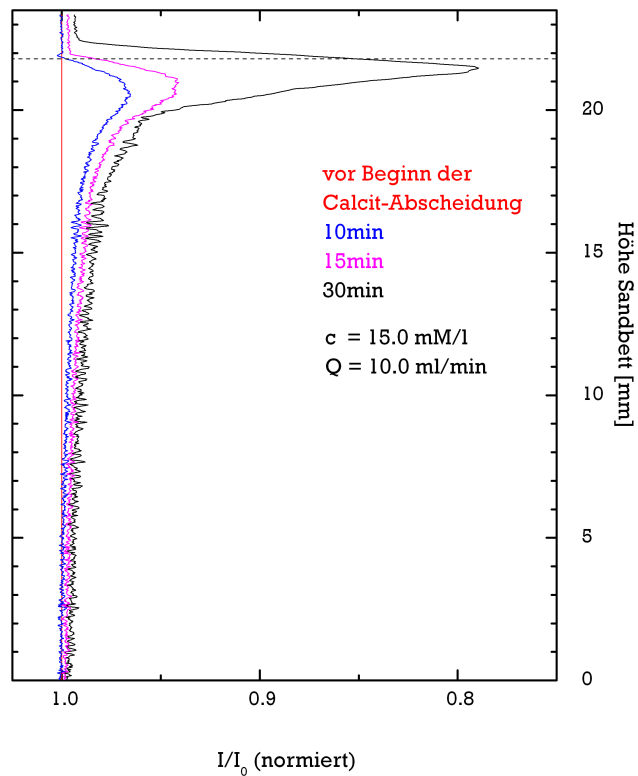


Abb. 23: Messreihe 3 mit einer Konzentration $c = 15.0 \text{ mM/l}$ und einer Flussrate $Q = 10.0 \text{ ml/min}$.

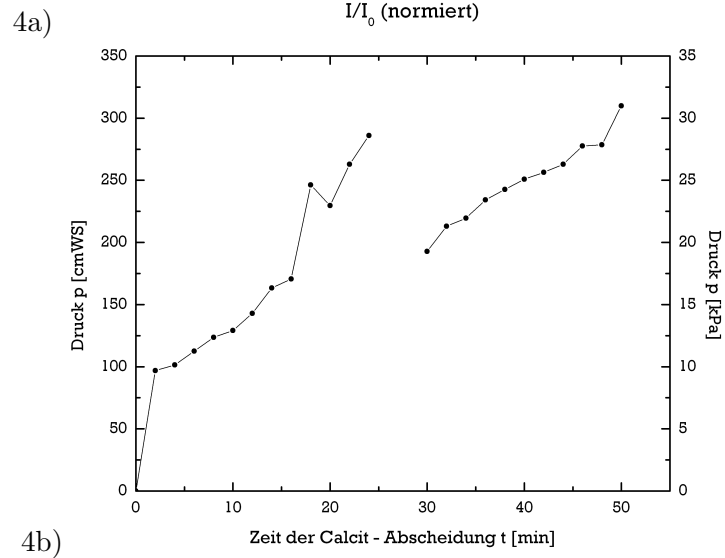
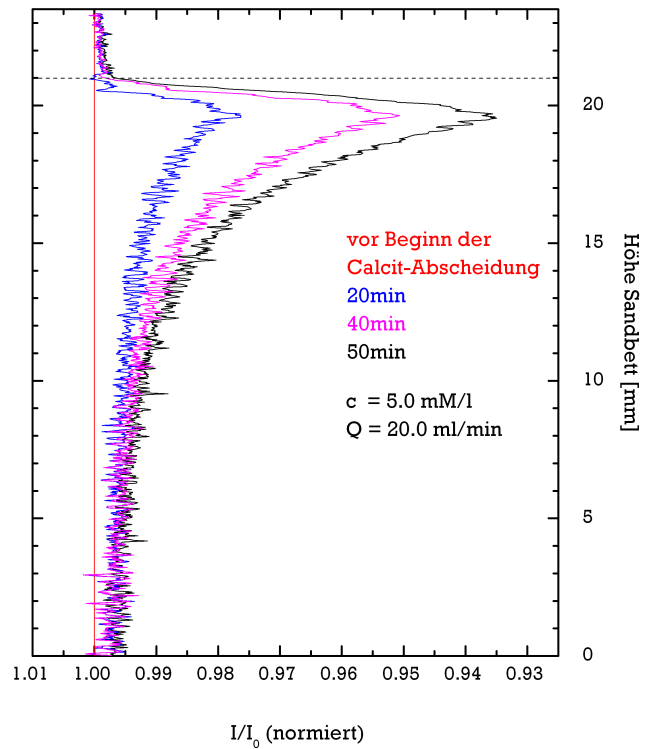
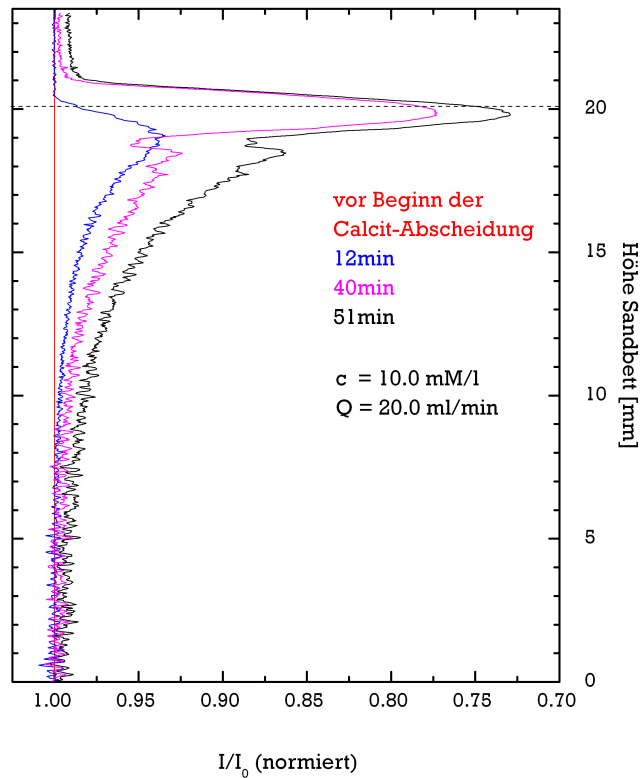
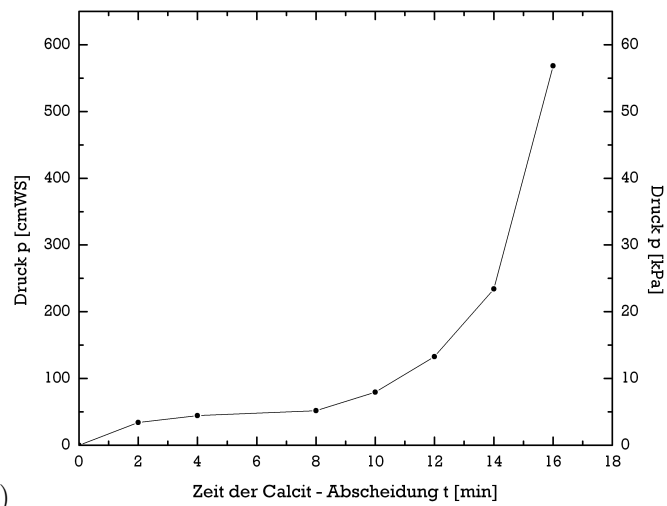


Abb. 24: Messreihe 4 mit einer Konzentration $c = 5.0 \text{ mM/l}$ und einer Flussrate $Q = 20.0 \text{ ml/min}$. Die Unterbrechung der Druckkurve ist durch einen Infusionsstopp aufgrund des Leerens eines Auffangbehälters zu erklären.

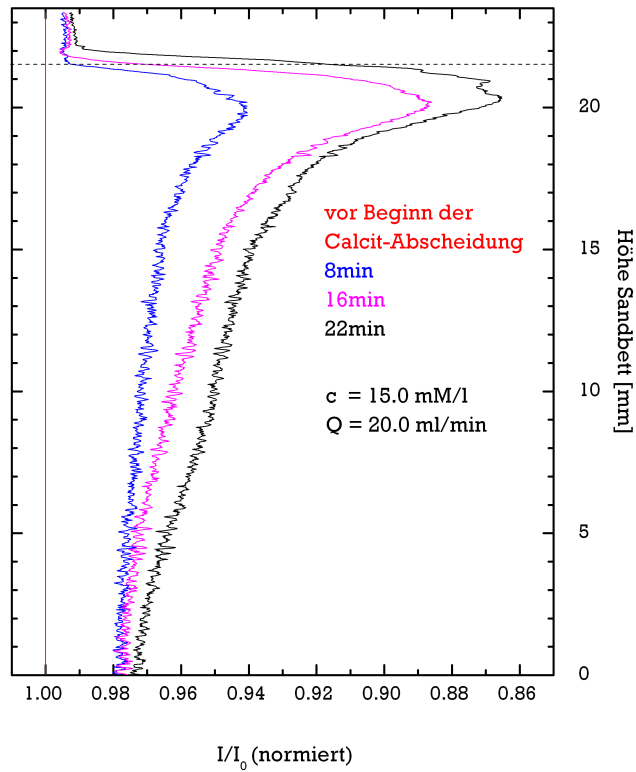


5a)

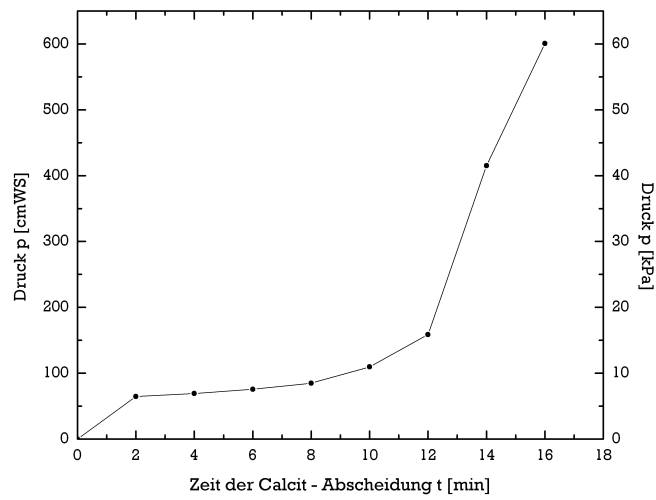


5b)

Abb. 25: Messreihe 5 mit einer Konzentration $c = 10.0 \text{ mM/l}$ und einer Flussrate $Q = 20.0 \text{ ml/min}$.



6a)



6b)

Abb. 26: Messreihe 6 mit einer Konzentration $c = 15.0 \text{ mM/l}$ und einer Flussrate $Q = 20.0 \text{ ml/min}$.

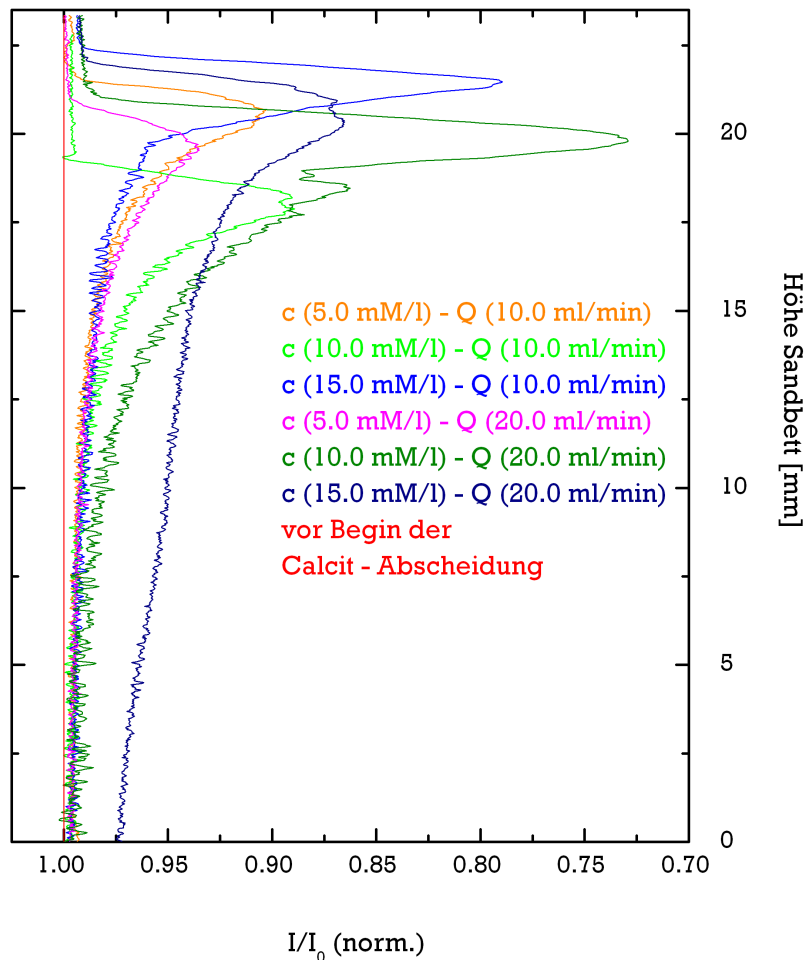


Abb. 27: Vergleich der Calcit-Abscheidung aller sechs Messreihen.

Trotz unterschiedlich gewählter Parameter ist eine verstärkte Abscheidung im Bereich der Sand-Wasser-Grenze auf einer Höhe zwischen 15.0 und 22.5mm deutlich zu erkennen.

Die einzelnen Peaks zeigen, dass die Intensität und die vertikale Mächtigkeit der Calcitschicht ebenfalls unterschiedlich stark ausgebildet sind. Die Messreihen 3 ($c=15.0 \text{ mM/l}$, $Q=10.0 \text{ ml/min}$) und 5 ($c=10.0 \text{ mM/l}$, $Q=20.0 \text{ ml/min}$) zeigen stark verringerte Intensitäten bei geringer Breite, während das Verhältnis der übrigen Messreihen ausgeglichener ausfällt. Bei einer Konzentration von 15.0 mM/l und einer Flussrate von 20.0 ml/min fällt der Graph weniger stark ab. Die Ausbildung der Zementation ist hier über die gesamte Höhe des Sandbetts homogener.

5.6 Diskussion

Am Anfang der Verwirklichung des künstlichen Sandsteins wurde im Frühjahr 2010 in einem ersten Versuch der Calcit-Abscheidung eine verfrühte Zementation in einem ähnlichen Aufbau festgestellt. Die beiden Lösungen wurden dem Zylinder über zwei der vier unteren Anschlüsse zugeführt und verstopften nach einiger Zeit den Distributor. Der Aufbau wurde insofern modifiziert, dass die beiden Lösungen im oberen Zulauf aufeinandertrafen und die Wassersäule durchströmten. Die Reaktion bildete an der Sand-Wasser-Grenze eine dünne Calcitschicht ohne das Sandbett homogen zu zementieren. Dies war die Grundlage und zugleich Motivation, das beschriebene Setup und die verwendeten Parameter zu überarbeiten.

Bei Betrachtung des Diagramms der kombinierten Messreihen (siehe Abb. 28) wird deutlich, dass es auch bei unterschiedlichen Parametern zur einer im Vergleich zur Sandbetthöhe frühzeitigen Abscheidung kommt. Natriumcarbonat und Calciumchlorid reagieren zum größten Teil bereits in der sich oberhalb des Sandbetts befindenden Wassersäule. Daraufhin nimmt die Tendenz der Calcitbildung zum unteren Bereich hin ab, ist jedoch dennoch festzustellen. Zusätzlich zur frühzeitigen Reaktion wird eine Verlagerung der Abscheidung vermutlich dadurch verstärkt, dass sich neue Kristallisationskeime bevorzugt bereits an vorhandenen Calcitstrukturen festsetzen. Der obere Bereich hätte demzufolge die Wirkung eines Kristallsiebes, welches zwar nach wie vor das Fluidvolumen passieren lässt, aber sich bereits im Wachstum stehende Kristallkeime abfängt.

Andererseits ist zu erkennen, dass die Messreihe 6 (siehe Abb. 26), die sich durch eine hohe Konzentration verbunden mit einer großen Flussrate auszeichnet, eine Verlagerung des Reaktionsbereiches bis in den unteren Abschnitt bewirkt. Dies ist ein erhofftes und zugleich erfreuliches Ergebnis, ist es doch vor Beginn des Projekts das Ziel gewesen, eine homogene Verteilung der Zementation über das gesamte Sandbett zu generieren. Dies wird ein Anknüpfungspunkt für weitere Messreihen darstellen. Im ersten Schritt wird eine Verlagerung bzw. Verteilung der Abscheidung von der Sand-Wasser-Grenze hin zu tieferen Bereichen durch eine erhöhte Flussrate er-

probt. Eine weitere Möglichkeit bietet die Herabsetzung der Konzentrationen bei Erhöhung der Zementationszeit. Die Spritzenpumpe verfügt über einen integrierten Pumpstopp (force level), der bei zu hohem Druck entgegen der Infusionsrichtung den Pumpvorgang automatisch stoppt. Aufgrund des sensiblen Innenlebens und der Hochspannung des Röntgentomographen wurde bisher nur mit einem force level von 50% gearbeitet. Nach weiteren gesammelten Erfahrungen durch Messreihen und Bewährung der Ventile und des Schlauchsystems, kann der force level erhöht und dadurch die Pumpkraft gesteigert werden.

Kapitel 6

Ausblick



Abb. 28: Aus dem Abscheidungsprozess gewonnenes Sandstein-Imitat, verfestigt durch Calcit-Zement.

Im Verlauf der nächsten Wochen und Monate wird es das Ziel sein, neben einer homogenen Calcit-Abscheidung über zahlreiche weitere Messreihen

Parameter zu finden, die es ermöglichen, aus einem kompaktierten und zementierten Sandbett aussagekräftige Dünnschliffpräparate anzufertigen, um Größen wie Porosität, Habitus und Mineralverteilungen besser bestimmen zu können. Dazu sollte eine Möglichkeit gefunden werden, den zementierten Kern im Ganzen aus dem Zylinder herauszupräparieren.

Des Weiteren muss die Frage geklärt werden, ob ein Verbleib in der Flüssigkeitssäule nach Abschluss der Infusion von CaCl_2 und Na_2CO_3 einer weiteren Abscheidung dient oder ob ein schnellstmögliches Trocknen vor Wiederauflösungserscheinungen bewahrt.

Da bis zum jetzigen Zeitpunkt die Technik der Kompaktion und Zementation im Vordergrund stand, wurde mit einem bezogen auf Korndurchmesser und Oberflächenbeschaffenheit einheitlichem Granulat gearbeitet. Diesbezüglich soll die Zusammensetzung des Sandbetts variiert und denen eines natürlich diagenetisierten Sandsteins besser angepasst werden.

Um die Gesamtmasse des Granulats erhöhen zu können, wird das Protokoll zur Kompaktion überarbeitet. Eine Alternative zur Kompaktion durch den Mechanismus des fluidisierten Betts bietet die Einstellung einer definierten Packungsdichte mithilfe von Pumpstößen auf einem elektrodynamischem Schüttler. Diese Kompaktion hat den Vorteil, dass die Ausgangshöhe zum Erreichen der Packungsdichte auf die gesamte Höhe des Zylinders ausgedehnt werden könnte. Während der Zementation würden die Lösungen dann direkt beim Auftreffen auf das Sandbett reagieren.

Über den Intensitätsverlauf der Grauwerte während der Absorption des abgeschiedenen Calcits sollte ebenfalls, eine an das Zylindervolumen angepasste Porosität zu errechnen sein. Dazu bedient man sich des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$I_{\Delta x} = I_0 e^{-\lambda_{\Delta x}} . \quad (6)$$

In einem ersten Schritt wird anhand von Calcitproben (Iceland Spar, Chihuahua (Mexico), Ward's Natural Science) die typische Steigung γ (siehe Abb. 30) in Abhängigkeit von der Schichtdicke Δx aus

$$\log \frac{I}{I_0} = -\lambda \Delta x \quad (7)$$

errechnet. Δx ist über die Vermessung der Calcitproben bekannt und die Absorption bei jeweiliger Plättchendicke wurde zur Vergleichbarkeit mit den gleichen Einstellungen wie zur Calcit-Abscheidung innerhalb des Röntgentschichtographen aufgenommen.

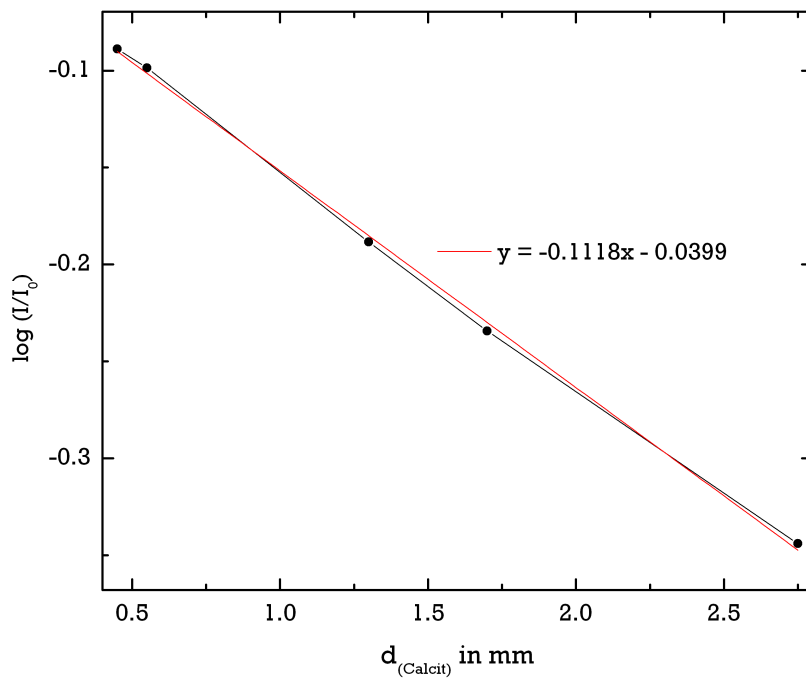


Abb. 29: Steigung γ aus der Auftragung der normierten Intensität in Abhängigkeit von der gemessenen Schichtdicke d der Calcitproben.

Nach diesen Entwicklungsschritten können zu den bereits vorhandenen Glaskugeln im weiteren Verlauf der Annäherung an ein Sandsteinreservoir die in

ihrer Benetzbarkeit modifizierten Glaskugeln hinzugefügt werden. Wachs-Wasser-Emulsionen präparieren die Oberflächen der Glaskugeln (Janus Beads) mit einer hydrophoben und einer hydrophilen Hemisphäre (Casagrande et al., 1989). So können gleichermaßen Kontaktflächen zur Benetzung durch Öl und Wasser geschaffen werden. Eine Charakterisierung kann dann z.B. mithilfe von Fluoreszenz-Mikroskopie durchgeführt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Punkte sollte es gelingen, ein kompaktiertes, durch Calcit-Abscheidung zementiertes Sandstein-Imitat zu entwickeln, dessen Morphologie, einschließlich Porosität, Permeabilität, Korngrößenverteilung und Benetzungseigenschaften reproduzierbar einzustellen ist. Im Anschluß können Strömungseigenschaften, Benetzbarkeiten und direkte Interaktionen von Wasser und Öl modelliert werden.

Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei allen Kollegen der Abteilung Dynamik komplexer Fluide des MPI für Dynamik und Selbstorganisation bedanken. Es ist ein gutes und beruhigendes Gefühl, wenn einem die Tür bei Fragen und Problemen stets offen steht.

Besonderen Dank schulde ich meinem Betreuer Matthias Schröter, der mich mit ständiger Korrespondenz und Hilfe während des gesamten Projektes konstruktiv begleitete.

Für die Geduld und Anregungen im Umgang mit dem experimentellen Setup möchte ich Udo Krafft danken. Selbst unter hohem Zeitdruck ermöglichte er mit seiner gewissenhaften Arbeit den bisherigen Erfolg.

Da mich als Student der Geowissenschaften der Umgang mit Programmiersprachen kaum tangiert, wäre ich wohl ohne den zeitintensiven Einsatz von Max Neudecker verzweifelt.

Nicht vergessen möchte ich die hilfreiche Kooperation der Arbeitsgruppe um Susan Stipp und Karina Krarup Sand (NanoGeoScience, Universität Kopenhagen), die mich zu Beginn der Versuche in die Thematik einführten.

Liebe Kata, deine engagierte Revision dieser Arbeit schließt den unterstützenden Rahmen.

Literaturverzeichnis

- W. Altermann. *NanoPorO Nanostruktur und Benetzungseigenschaften von Sedimentkorn- und Porenraumoberflächen*. 2008.
- R. Biehler. *Skriptum zum Thema Kalk*. 1998.
- J. Bolze, B. Peng, N. Dingenouts, P. Panine, T. Narayanan, and M. Ballauff. *Formation and growth of amorphous colloidal CaCO_3 precursor particles as detected by time-resolved SAXS*. *Langmuir*, 18(22):8364–8369, 2002.
- C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphal, and M. Veyssi. *Janus Beads: Realization and Behaviour at Water/Oil Interfaces*. *EPL (Europhysics Letters)*, 9(3): 251, 1989.
- D. Geromichalos. *Dynamik feuchter Granulate*. PhD thesis, Universitt Ulm, 2004.
- Y. Han, G. Hadiko, M. Fuji, and M. Takahashi. *Effect of flow rate and CO_2 content on the phase and morphology of CaCO_3 prepared by bubbling method*. *Journal of Crystal Growth*, 276(3-4):541–548, 2005.
- G. Kirov and L. Filizova.
Über die Möglichkeiten der Diffusionsverfahren bei der Kristallzüchtung (II). Einige Besonderheiten der Kristallisation des CaCO_3 aus wässrigen Lösungen. *Kristall und Technik*, 5(3):387–407, 1970.
- R. Krug. *Bestimmung von Porosität und Anhydritgehalt in Sandstein aus geophysikalischen Messungen an Bohrkernen zur verbesserten Interpretation*

- geophysikalischer Bohrlochmessungen*. PhD thesis, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2003.
- G. Markl. *Minerale und Gesteine*. Elsevier, 2004.
- B. W. P. Dutton, C. White and D. Novakovic. *Calcite Cement Distribution and Its Effect on Fluid Flow in a Deltaic Sandstone, Frontier Formation, Wyoming*. *AAPG Bulletin*, Dec 2002, 86(12):2007 – 2021, 2010.
- C. Perdikouri, C. V. Putnis, A. Kasiopas, and A. Putnis. *An Atomic Force Microscopy Study of the Growth of a Calcite Surface as a Function of Calcium/Total Carbonate Concentration Ratio in Solution at Constant Supersaturation*. *Crystal Growth & Design*, 9(10):4344–4350, 2009.
- F. Press. *Understanding earth*. WH Freeman, 2004.
- M. Reuß. *Beeinflussung der feinstkristallinen Ausscheidung von Calciumcarbonat (CaCO₃) durch Verfahrensparameter und die Dotierung mit ausgewählten Chloriden der Seltenen Erden*. PhD thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität zu Köln, 2003.
- M. Schröter, D. I. Goldman, and H. L. Swinney. *Stationary state volume fluctuations in a granular medium*. *Phys. Rev. E*, 71(3):030301, Mar 2005.
- A. I. Vavouraki, C. V. Putnis, A. Putnis, and P. G. Koutsoukos. *Crystal Growth and Dissolution of Calcite in the Presence of Fluoride Ions: An Atomic Force Microscopy Study*. *Crystal Growth and Design*, 10(1):60–69, 2010.
- W. Wang, G. Wang, Y. Liu, C. Zheng, and Y. Zhan. *Synthesis and characterization of aragonite whiskers by a novel and simple route*. *Journal of Materials Chemistry*, 11(6):1752–1754, 2001.
- Y. Wen, L. Xiang, and Y. Jin. *Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route*. *Materials Letters*, 57(16-17):2565–2571, 2003.

W. Zimmerle. *Die Bedeutung der Diagenese für die Bildung und Ausbeutung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten.* *Geologische Rundschau*, 68(3): 1184–1209, 1979.