

**DIE BEDEUTUNG VON ELEKTROCHEMISCHEN EIGENPOTENTIALEN
FÜR DIE CHARAKTERISIERUNG VON GESTEINEN**

R. Kehse, J. R. Schopper

Zusammenfassung

Das Eigenpotential U bzw. der Eigenpotentialkoeffizient Q ist eine sehr informative Größe, die bei genügend sorgfältiger Messung eine schnelle und einfache Methode darstellt, Grenzschichtinformationen zu erhalten. $F \cdot x_q$, S_{por} und $F \cdot K$ sind daraus in kürzester Zeit relativ genau berechenbar.

Diese Methode verspricht noch erfolgreicher zu werden, wenn die auftretenden Elektrodenprobleme besser gelöst werden. In Zukunft ist deshalb - wenn möglich - eine Eichung der Elektroden mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode geplant. Außerdem soll ein Elektrodeneigenbau vorgenommen werden, um vielleicht auf diese Weise ein identisches Elektrodenpaar zu erhalten.

Eigenpotential- oder SP-Logs gehören bei den Bohrlochmessungen zu den Standardmeßverfahren. Die Interpretation dieser Messungen ist aber meist nur qualitativ möglich. Eigenpotentialmessungen im Labor dagegen sind wesentlich genauer, erlauben dadurch auch quantitative Aussagen und sind deshalb für die Charakterisierung von Gesteinen von großer Bedeutung.

Bevor das Meßverfahren selbst beschrieben wird, soll ein kurzer Exkurs in die theoretischen Grundlagen vorgenommen werden.

Das Eigenpotential elektrolytgesättigter Gesteine setzt sich aus einem elektrokinetischen und einem elektrochemischen Anteil zusammen, wobei das elektrokinetische Potential nur bei Flüssigkeitsbewegungen auftritt. Deshalb befassen wir uns hier nur mit dem elektrochemischen Eigenpotential.

Dieses Potential setzt sich bei einem Konzentrationsgefälle prinzipiell aus zwei Potentialanteilen zusammen, nämlich dem Diffusions- und dem Membranpotential. Das Diffusionspotential

$$U_{\text{Diff}} = - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \cdot \ln \frac{\alpha_{w1}}{\alpha_{w2}}$$

mit R - Gaskonstante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T - absolute Temperatur (K)

F - Faraday-Konstante (C mol^{-1})

U_+ - Beweglichkeit des Kations ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

U_- - Beweglichkeit des Anions ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)

χ_{w1} - Leitfähigkeit des Elektrolyten höherer Konzentration
($S m^{-1}$)

χ_{w2} - Leitfähigkeit des Elektrolyten geringerer Konzentration
($S m^{-1}$)

entsteht dadurch, daß die Ionen der Elektrolyte das herrschende Konzentrationsgefälle durch Diffusion auszugleichen versuchen, wobei die Anionen und Kationen aufgrund ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit verschieden schnell diffundieren. Das durch die entstehende Ladungstrennung hervorgerufene Feld beschleunigt die langsameren und bremst die schnelleren Ionen, bis sich ein stationärer Zustand einstellt, bei dem Kationen und Anionen gleich schnell diffundieren. Ein (fast) reines Diffusionspotential ist bei einem sehr porösen Sandstein denkbar, der mit seinen großen Poren die Ionen-diffusion praktisch nicht behindert. Das Membranpotential

$$U_{\text{Mem}} = - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{\chi_{w1}}{\chi_{w2}}$$

entsteht immer dann, wenn eine bestimmte Ionenart bevorzugt durch das Gestein diffundieren kann. Das geschieht beispielsweise bei einem feinporigen Tongestein, bei dem der Querschnitt der Kapillare so klein ist, daß der diffuse oder sogar der feste Bereich der elektrischen Doppelschicht den ganzen Querschnitt ausfüllt. Da der flüssigkeitsseitige Teil der Doppelschicht selbst negativ geladen ist, werden die Anionen an der Diffusion gehindert oder zumindest in ihrer Bewegung stark beeinträchtigt.

Unsere Überlegung war nun, das aus Diffusions- und Membranpotentialanteil zusammengesetzte elektrochemische Eigenpotential möglichst nur vom Membranpotential abhängig zu machen. Das heißt, der Diffusionspotentialanteil sollte etwa gleich Null sein. Das haben wir durch KCl-Lösungen erreicht, da Kalium- und Chlorionen etwa die gleichen Beweglichkeiten haben und damit der Term $\frac{U_+ - U_-}{U_+ + U_-} \approx \text{Null}$ wird und damit auch das Diffusionspotential.

Für die spätere Auswertung soll nicht das gemessene Eigenpotential U , sondern ein gesteinspezifischer, konzentrations- und temperaturunabhängiger Ausdruck verwendet werden. Eine solche Größe ist der normierte Eigenpotentialkoeffizient Q , der folgendermaßen definiert ist:

$$Q = \frac{U - U_{\text{Diff}}}{U_{\text{Mem}} - U_{\text{Diff}}}$$

Q verläuft zwischen den Grenzen 0 und 1. 0 für $U = U_{\text{Diff}}$ und 1 für $U = U_{\text{Mem}}$.

Meßverfahren (Abb. 1):

In einer Glaswanne befindet sich die KCl-Lösung mit der niedrigeren Konzentration - hier 1000 ppm - und der Leitfähigkeit χ_{w_2} . In diese Lösung wird ein Plexiglasrohr eingetaucht, in dem sich die höher konzentrierte KCl-Lösung - hier 10 000 ppm - mit der Leitfähigkeit χ_{w_1} befindet. Dieses Plexiglasrohr besitzt eine Öffnung mit einem Gewinde, auf dem ein Probenhalter mit einer Überwurfmutter festgeschraubt werden kann. In einer Gummimanschette in diesem Probenhalter befindet sich dann unsere zu untersuchende zylinderförmige, elektrolytgesättigte Gesteinsprobe, deren Stirnflächen jeweils mit den beiden unterschiedlich konzentrierten Lösungen Kontakt haben. Auf jeder Seite der Probe befindet sich in den verschiedenen Elektrolyten jeweils eine Bezugselektrode.

Der ganze Aufbau steht in einem Temperierbad, das konstant auf 20°C gehalten wird. Gemessen wird mit einem hochohmigen Elektrometer, an das gleichzeitig ein Analog-Schreiber angeschlossen ist, damit eine kontinuierliche Registrierung gewährleistet ist.

Bevor die Meßergebnisse beschrieben werden, soll im folgenden kurz auf die Problematik der Messungen und die Schwierigkeiten bei der Auswertung eingegangen werden.

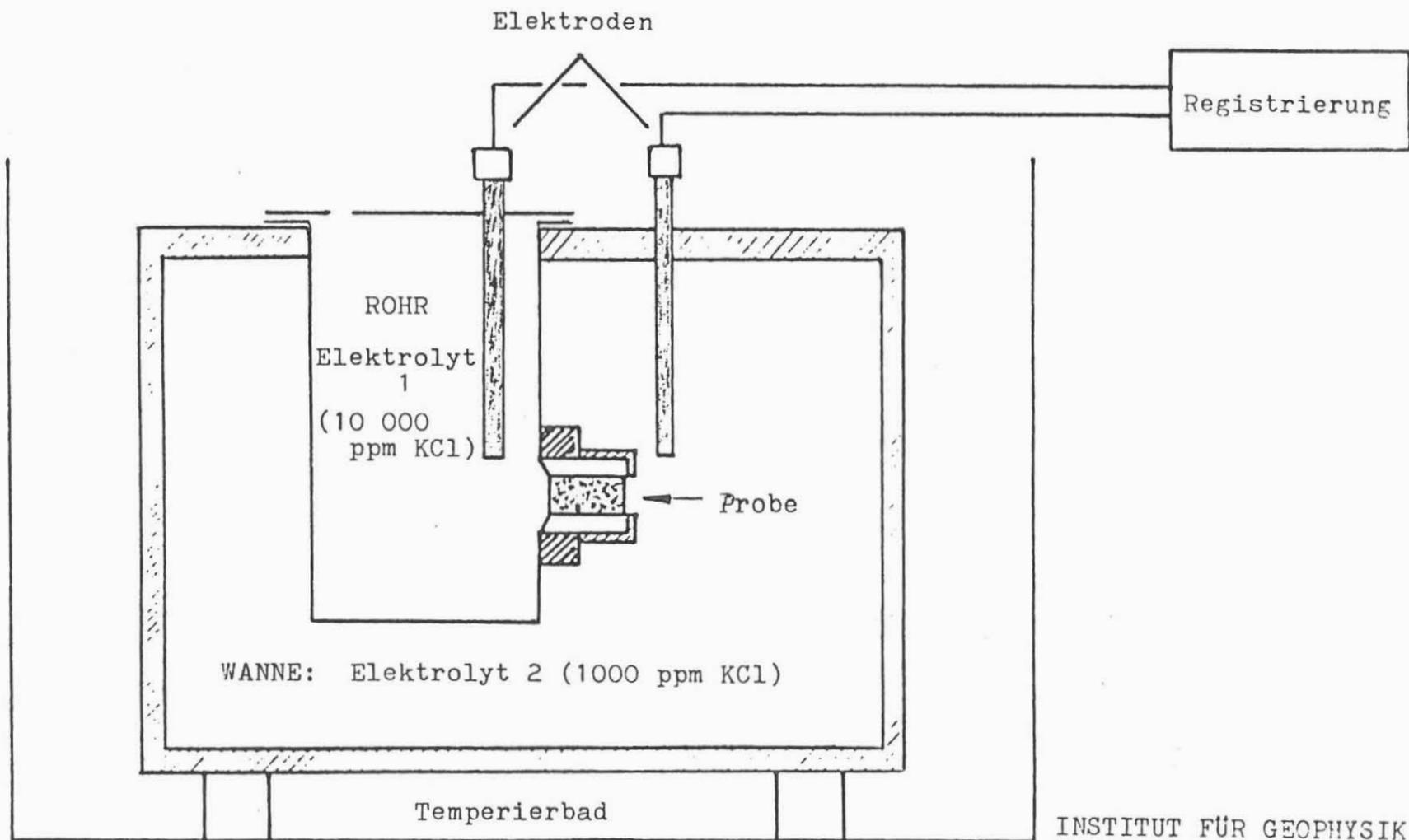


Abb. 1: SCHEMATISCHER VERSUCHSAUFBAU

INSTITUT FÜR GEOPHYSIK
 ABT. PETROPHYSIK
 TU CLAUSTHAL

Das große Grundproblem stellen die Elektroden dar. Es wird mit 2 Bezugselektroden gearbeitet, die laut Hersteller völlig identisch und potentialfrei sein sollen. Leider ist dies meistens nicht der Fall. Wir haben festgestellt, daß jede verwendete Elektrode ein eigenes, elektrolytabhängiges Potential besitzt. Im Idealfall, wenn beide Elektroden wirklich völlig identisch sind, sollte sich dieses Potential aufheben. Das geschieht hier leider nicht. Für unsere diesbezüglichen Versuche wurden die beiden Elektroden gleichzeitig in die gleiche Lösung getaucht, und zwar einmal in den nieder und einmal in den höher konzentrierten Elektrolyten. Als Ergebnis erhielten wir für jede Lösung ein anderes Potential, das sich zwischen Elektroden und Elektrolyt ausbildete. Wiederholungsmessungen im Laufe mehrerer Wochen zeigten, daß diese Potentiale auch noch zeitlichen Schwankungen unterworfen waren. Das bedeutet, daß die angeblich potentialfreien Elektroden jede für sich noch ein eigenes, zeitlich variables Potential besitzt. Das Problem dabei ist, daß der Fehler, den jede einzelne Elektrode hat, weder durch Messungen noch durch rechnerische Operationen beseitigt werden kann.

Es mußte also versucht werden, durch sorgfältiges Messen der zeitlichen Änderung des Elektrodenpotentials sowie durch Messen einer "Referenzprobe" den Elektrodenfehler zu verfolgen, um ihn gegebenenfalls später doch noch eliminieren zu können.

Die Bestimmung des gemeinsamen Elektrodenpotentials wurde wie eben beschrieben vorgenommen. Als "Referenzprobe" wurde ein Bentheimer Sandstein gewählt, da sein Membranpotentialanteil sehr klein ist und der Eigenpotential-Meßwert etwa bei Null liegen sollte.

Als Meß- und Registrierbeispiel soll hier die Original-Meßkurve des Bentheimer Sandsteins dienen (Abb. 2). Nachdem der gemessene Spannungswert stabil war (1), wurden beide Elektroden getauscht (2) und so lange gewartet, bis der Meßwert wieder konstant wurde (3). Aus den beiden so ermittelten Spannungsmeßwerten wurde nun der Mittel-

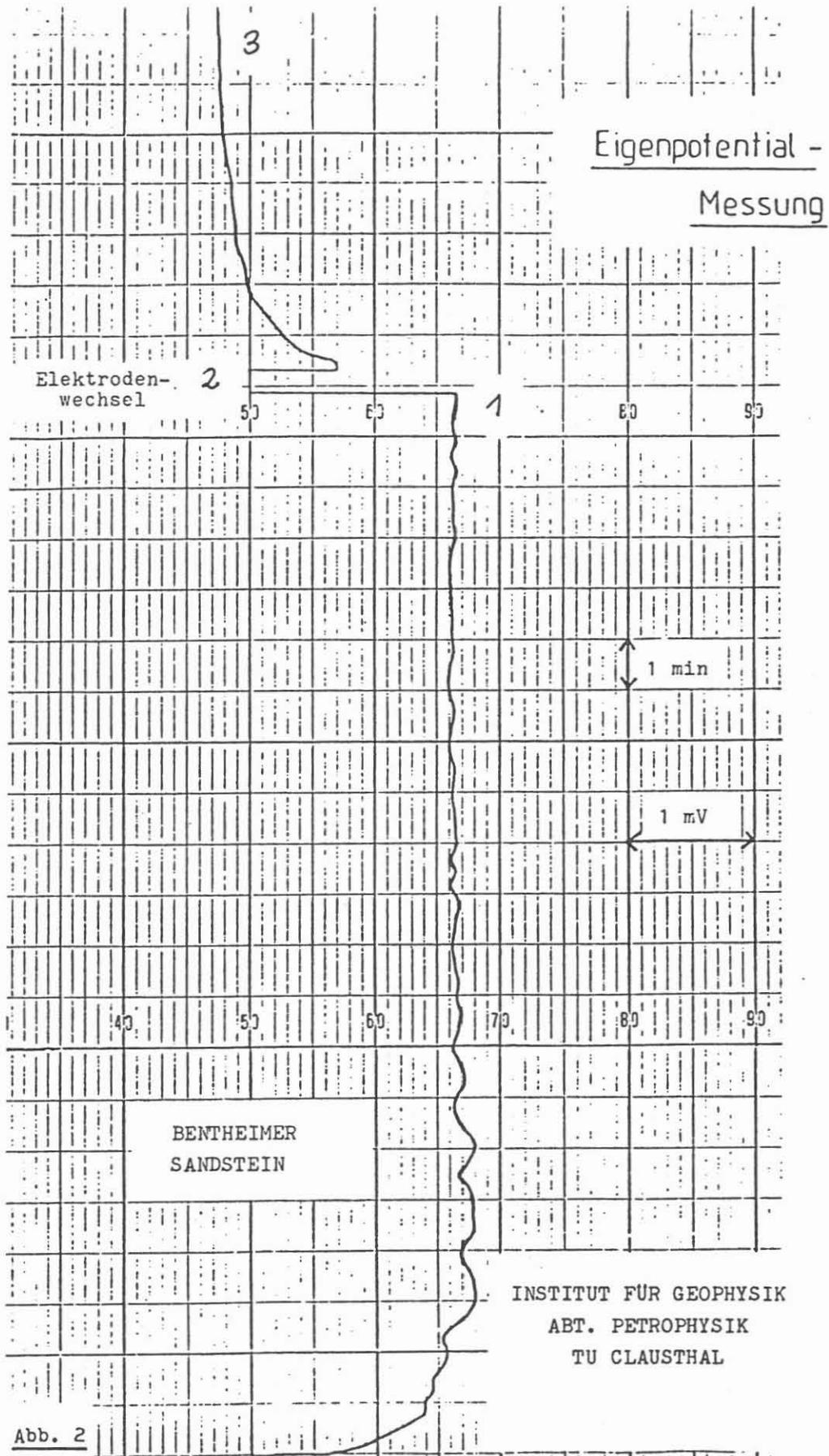


Abb. 2

wert berechnet. Dieses Verfahren wurde angewandt, um den Fehler der beiden Elektroden in den unterschiedlichen Lösungen zu mitteln bzw. klein zu halten in dem Bestreben, so dem wahren Potentialwert näher zu kommen.

Erste Versuche jedoch zeigten, daß das nicht so einfach war. Die gemessenen Werte lagen etwa zwischen +4 mV und -30 mV, obwohl als Grenze des Diffusionspotentials theoretisch nur etwa 0 mV möglich war.

Vor Jahren wurden in der Clausthaler Arbeitsgruppe Petrophysik im Rahmen einer Diplomarbeit Potentialmessungen vorgenommen und dabei ein formelmäßiger Zusammenhang zwischen dem gemessenen Potential U und der spezifischen inneren Oberfläche S_{por} entwickelt. Gestützt auf diese Erkenntnisse wurden nun unsere Meßwerte halblinear gegen S_{por} geplottet und die nach unten stehender Formel berechnete Kurve eingezeichnet (Abb. 3). Wie man sieht verläuft die Kurve etwa S-förmig zwischen den Grenzen $U_{Diff} \approx 0$ und $U_{Mem} \approx -52$ mV. Unsere Meßwerte befinden sich alle oberhalb der Kurve (— Linie). Es liegt nun nahe, eine Verschiebung in Y zu vermuten, die durch das Elektrodenpotential entsteht. Verschiebt man nun die Punkte nach unten bzw. die Kurve nach oben (---- Linie), so sieht man, daß diese Vermutung wahrscheinlich richtig ist.

Um unsere Messungen nun individuell korrigieren zu können wurde jeder Meßwert - abhängig von der zeitlichen Änderung des Elektrodenpotentials - einzeln angepaßt. Wiederholungsmessungen an verschiedenen Gesteinsproben bestätigten, daß dieses Vorgehen höchstwahrscheinlich richtig ist.

Mit den so korrigierten Eigenpotentialwerten wurde der Eigenpotentialkoeffizient Q berechnet und gegen die verschiedenen petrophysikalischen Parameter geplottet.

INSTITUT FÜR GEOPHYSIK
ABT. PETROPHYSIK
TU CLAUSTRAL

U[mV]

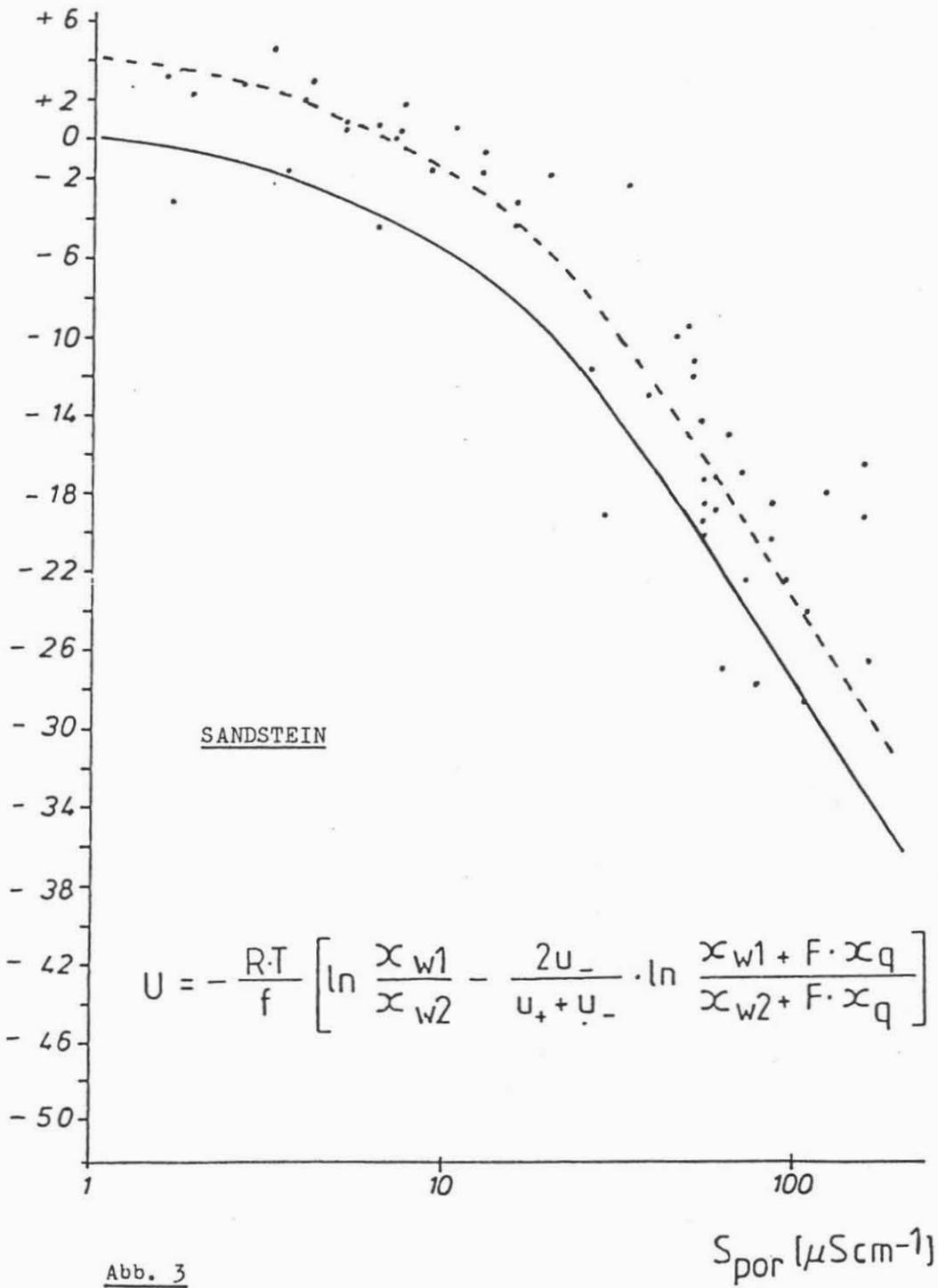


Abb. 3

Bei unseren Untersuchungen wurden nicht nur Messungen an Sandsteinen sondern auch an Graniten vorgenommen. Das untersuchte Gesteinsmaterial stammt aus Aufschlüssen oder Forschungsbohrungen oder wurde uns von der deutschen Erdölindustrie zur Verfügung gestellt.

Meßergebnisse:

In Abb. 4 ist der Eigenpotentialkoeffizient Q gegen die spezifische innere Oberfläche S_{por} doppelt logarithmisch dargestellt. Es ergibt sich eine gute Korrelation, in die auch die Granite sehr gut hineinpassen.

Auch in Abb. 5 - Q gegen $F \cdot \alpha_q$ - ist eine deutliche Abhängigkeit erkennbar. Das bestätigt die Annahme, daß das Membranpotential durch das Produkt $F \cdot \alpha_q$ bestimmt wird. Zugleich ist dies eine empirische Bestätigung für unsere Formel, mit der wir den S-förmigen Kurvenverlauf - U halblinear gegen S_{por} - berechnet haben. Der Formationsfaktor F ist eine gesteinspezifische Materialkonstante, und die Grenzflächenleitfähigkeit α_q wird durch die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht und die spezifische Größe der inneren Oberfläche bestimmt. Auch hier passen die Granite wiederum gut in das Bild hinein.

Eine zentrale petrophysikalische Größe ist das Produkt $F \cdot K$ (K -Permeabilität), das von KOZENY-CARMAN definiert wurde zu:

$$F \cdot K = \frac{1}{2} \frac{1}{S_{por}^2}$$

Auch die Darstellung Q gegen $F \cdot K$ (Abb. 6) zeigt eine deutliche Abhängigkeit sowohl bei den Sandsteinen wie auch bei den Graniten.

Die irreduzible Wassersättigung ist bei Annahme einer konstanten Doppelschichtdicke der spezifischen inneren Oberfläche direkt proportional. Also müßte auch der Eigenpotentialkoeffizient Q der ir-

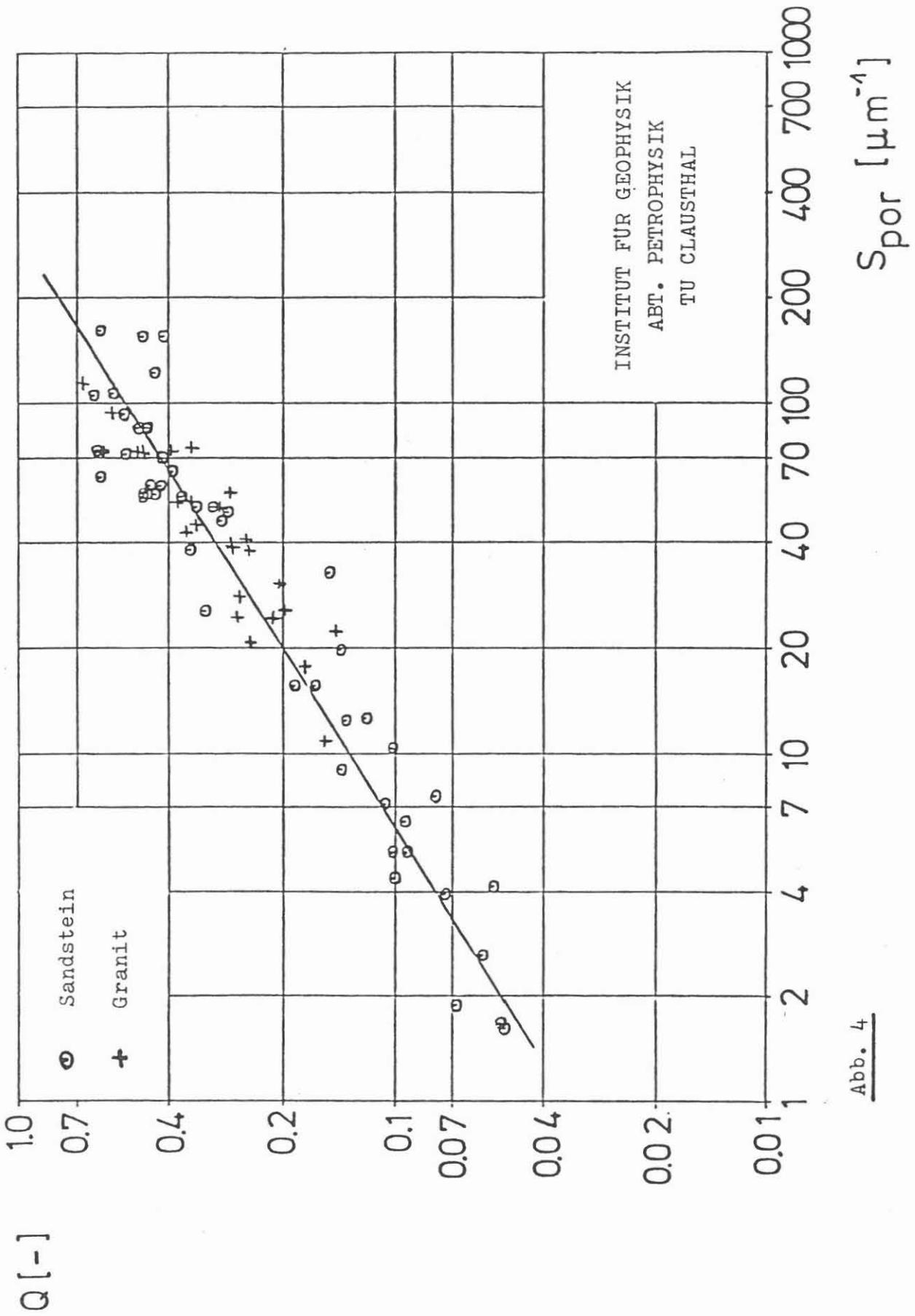


Abb. 4

Q [-]

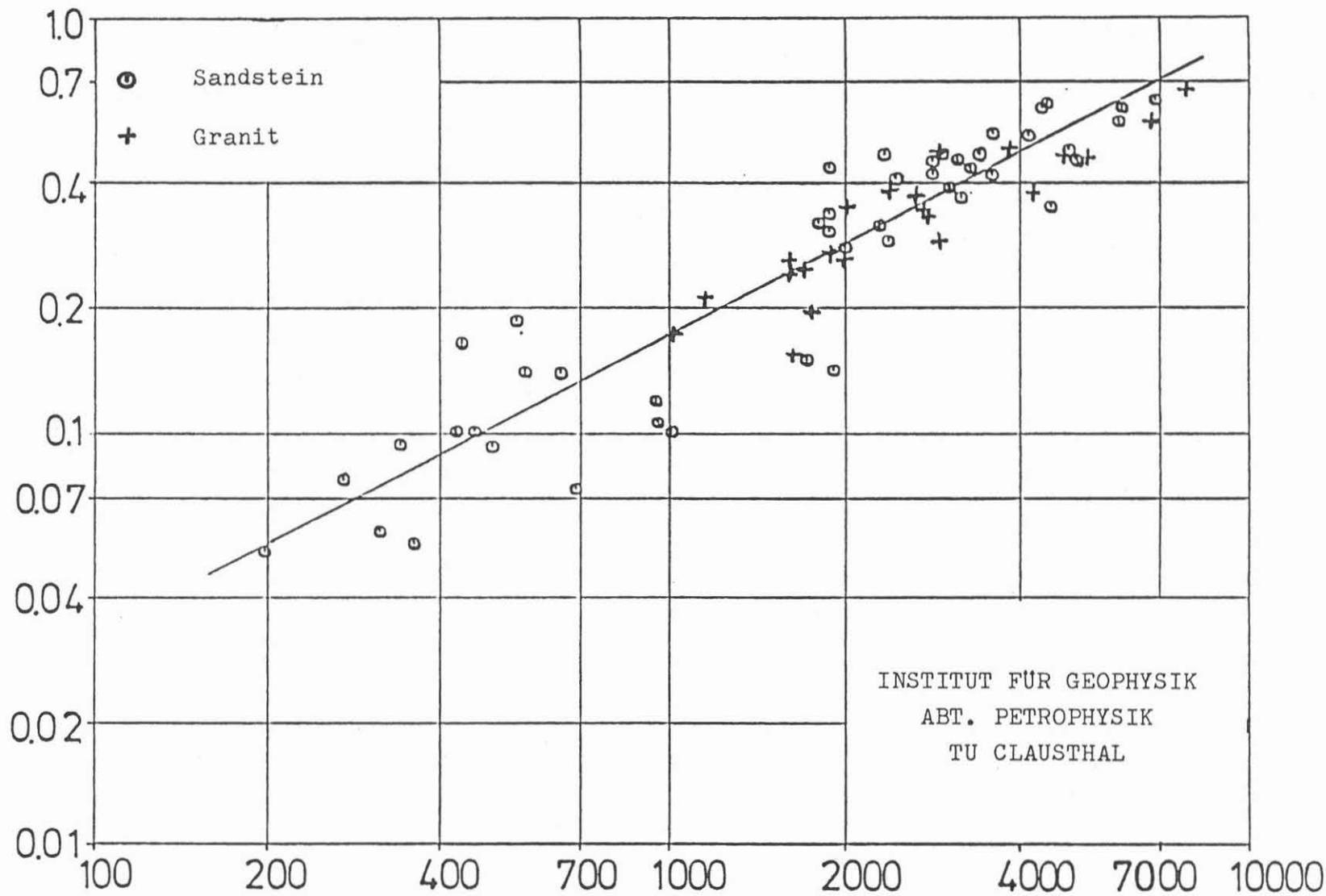


Abb. 5

F_{x_q} [μScm^{-1}]

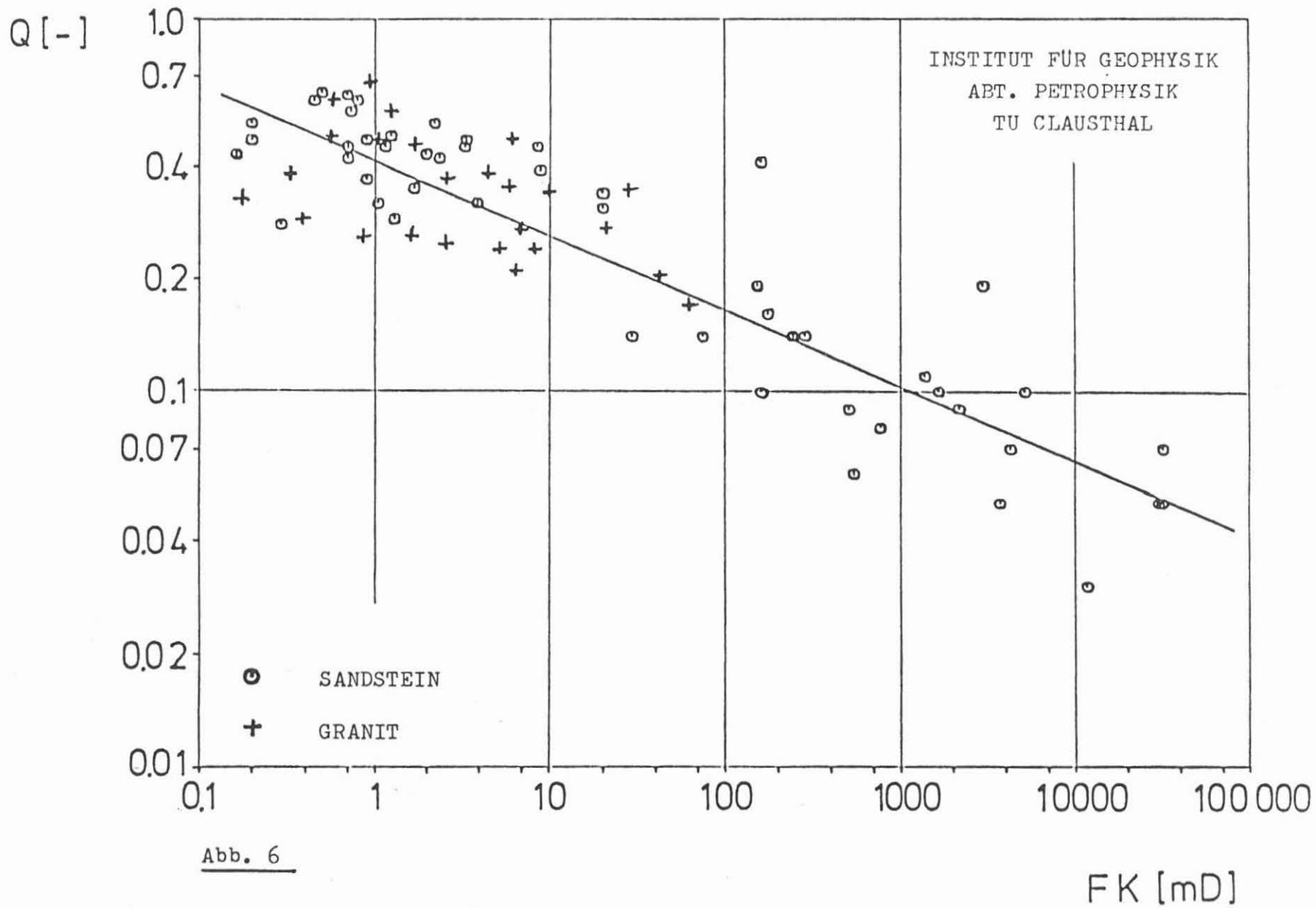


Abb. 6

reduziblen Wassersättigung proportional sein. Dies ist auch der Fall, wie aus Abb. 7 hervorgeht. Q ist hier nur für Sandsteine gegen die irreduzible Wassersättigung Σ_{irr} , die aus Verdampfungsmessungen ermittelt wurde, dargestellt, da in Graniten die irreduzible Wassersättigung meist bei 100% liegt.

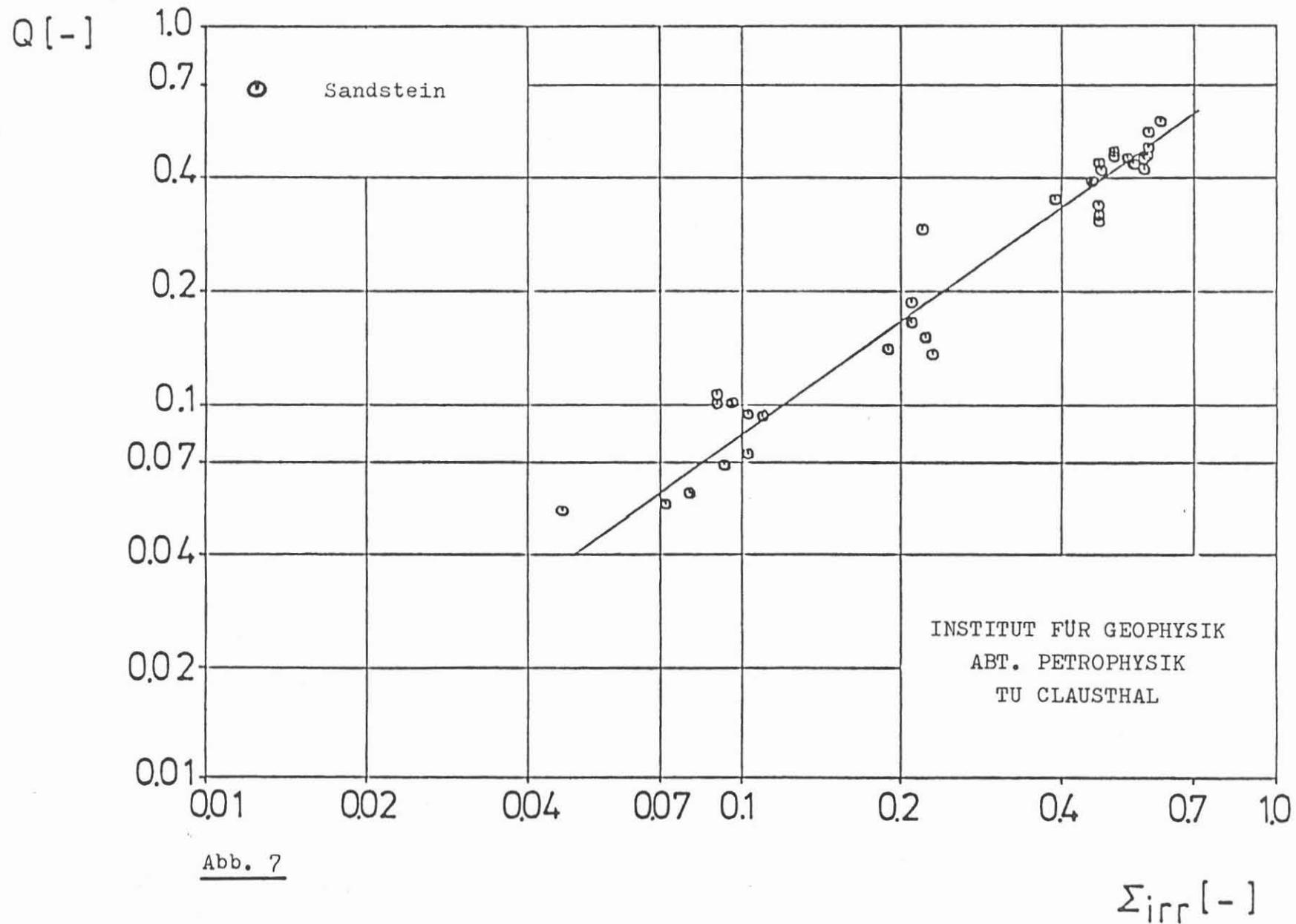


Abb. 7