

**AUFNAHME VON ADSORPTIONS-/DESORPTIONSISOTHERMEN  
ZUR ERFASSUNG DES KLUFT- UND  
PORENRAUMS VON GESTEINEN**

H. - Ch. Freitag, J. R. Schopper

**Zusammenfassung**

Die Grenzfläche der inneren Oberfläche und der Porenfüllung eines porösen Mediums hat einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf dessen physikalische Eigenschaften.

Die Aufnahme von Adsorptions-/Desorptions-Isothermen ist eine statische Meßmethode kontinuierlich variabler Auflösung zur Erfassung der Fein- bzw. Kulissenstrukturen eben dieser inneren Oberfläche.

Die Kulissenspektren enthalten mehr Informationen, als wir zur Zeit daraus entnehmen können.

Eine weitergehende Analyse ist nicht nur wünschenswert, sondern auch äußerst vielversprechend, wie die im Rahmen dieser Veröffentlichung präsentierten Beispiele zeigen.

Zur mathematischen Beschreibung der Fein- und Feinststruktur der inneren Oberfläche des Kluft- und Porenraums wurde vor wenigen Jahren das auf dem Selbstähnlichkeitsprinzip beruhende Kulissenmodell (PAPE, RIEPE, SCHOPFER) entwickelt. Die Motivation zur Entwicklung dieses Modells war die Erkenntnis, daß die Grenzschicht zwischen innerer Oberfläche und Porenfüllung einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften von Gesteinen hat. Dies ist natürlich gesteinsabhängig (KULENKAMPPF, 1987); erwähnt sei hier nur, daß z.B. in einem so feinporösen und mikroklüftigen Gestein wie dem Falkenberg-Granit die Grenzflächeneffekte die Volumeneffekte um Größenordnungen übersteigen.

Die im Nachfolgenden vorgestellte Untersuchungsmethode eignet sich zur Beurteilung der Mikrostruktur poröser Medien, da ihr Auflösungsbereich bis weit in den von der Kulissentheorie erfaßten Strukturgrößenbereich hineinreicht. Aufgrund seiner mathematischen Natur läßt sich für das Kulissenmodell keine untere Auflösungsgrenze angeben.

Anhand von REM-Aufnahmen werden die unterschiedlich stark ausgeprägten "Kulissen", also die Feinstrukturen, besonders deutlich.

So weisen z.B. Sandsteine mit Tonaufwachsungen eine wesentlich "rauhere" Oberfläche auf als reine Sandsteine.

Morphometrische Untersuchungen an elektronenmikroskopischen Vergrößerungen sind zweifellos eine Möglichkeit zur Erfassung der geometrischen Strukturen poröser Güter. Leider bieten sie nur eine schmale Datenbasis, da der untersuchte Ausschnitt im Verhältnis zur Gesamtprobe sehr klein ausfällt.

Im Gegensatz zu einer solchen optischen Untersuchung bieten "dreidimensionale" Messungen mit kontinuierlich variablem Auflösungsvermögen eine, auch statistisch, vertrauenswürdigere Datenbasis.

Als erstes fällt einem hierzu sofort die Aufnahme von Quecksilber-Kapillardruckkurven ein, deren Auflösungsbereich bis ca. 40 Å hinab reicht. Um noch kleinere Strukturen mit dem nicht benetzenden Quecksilber zu füllen, wären so hohe Drucke erforderlich, daß die Gefahr der Zerstörung der zu untersuchenden Strukturen bestünde.

Man bedient sich zur Untersuchung von Fein- und Feinststrukturen zweckmäßigerweise einer Adsorptionsmethode, deren Auflösungsbereich bis zur Molekülgröße des verwendeten Gases hinab reicht. Als Obergrenze ergibt sich in unserem Fall aufgrund instrumenteller Gegebenheiten 0,75 µm oder 7500 Å.

Man erhält also einen Überlappungsbereich von ca. 7400 Å Breite zwischen den beiden Meßmethoden (Abb.1).

Zur Aufnahme von Adsorptions-/ Desorptionsisothermen bedienen wir uns einer automatischen, rechnergesteuerten Anlage. Der schematische Versuchsablauf ist im folgenden grob skizziert:

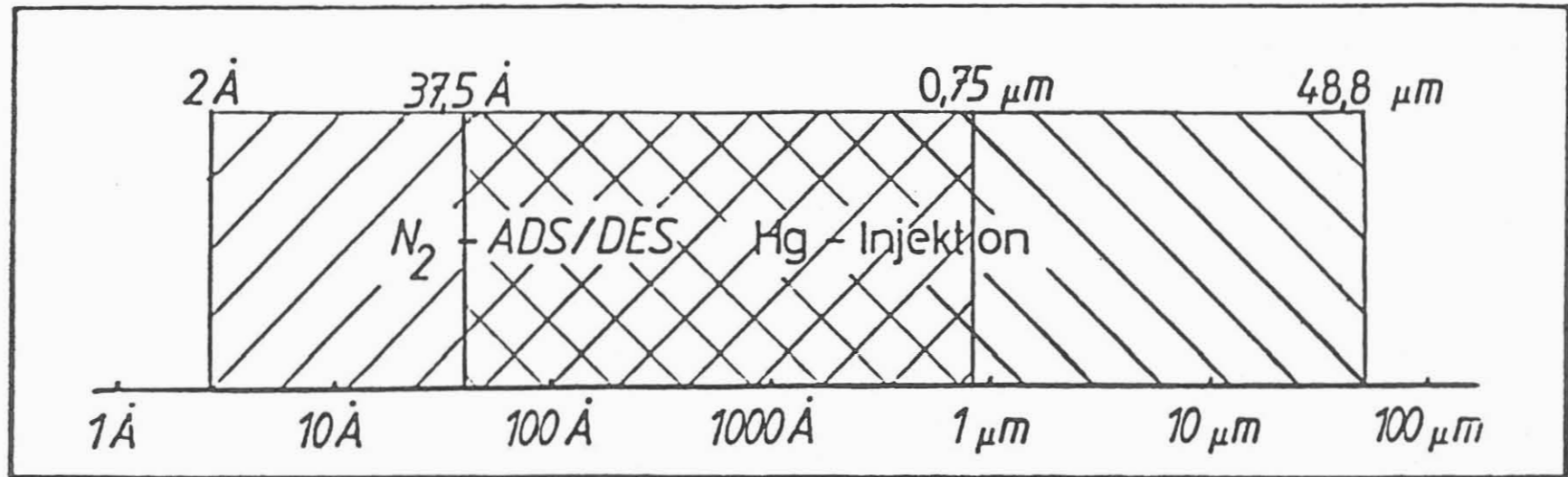




Abb. 1: Meßbereich der Strukturuntersuchungsmethoden

: N<sub>2</sub>-Adsorption

: Hg-Injektion

1. Sorgfältiges Trocknen der Probe unter Vakuum und Spülen mit Meßgas
2. Einbau der unter Vakuum stehenden Probe; Kühlung mit flüssigem Stickstoff
3. Injektion eines genau definierten Volumens gasförmigen Stickstoffs in die Probenbürette
4. Registrierung des sich einstellenden Gleichgewichtsdrucks
5. Goto 3 bis der Sättigungsdruck  $p$  erreicht ist
6. Verdampfung des an der Probe adsorbierten Stickstoffs, ebenfalls mit Druckregistrierung

Anm.: Da Stickstoff, der bei diesen tiefen Temperaturen als inert angesehen werden kann, als Adsorbat verwendet wird, kommt es nur zur Physisorption und nicht zur ungleich schwerer zu behandelnden Chemisorption.

Erstes Ergebnis einer solchen Messung, die zwischen 22 und 76 Stunden dauern kann, sind Adsorptions-/Desorptions-Isothermen, die je nach Probenbeschaffenheit unterschiedlich ausfallen (Abb.2,2a). Die unterschiedlich starke, ebenfalls probenspezifische Hysterese liefert Anhaltspunkte für eine erste, rein qualitative Beurteilung der Feinstruktur der inneren Oberfläche.

Um die Tatsache der Hysterese zu verstehen, muß man sich mit den Mechanismen der Adsorption und Desorption gasförmiger Substanzen an porösen Medien vertraut machen. Es sind hierzu im Laufe der Zeit eine Vielzahl unterschiedlicher Theorien entwickelt worden. Aufgrund des breiten Porengrößenbereichs sowie der geometrisch stark unterschiedlichen Porenformen wird ein Zusammenwirken der von den verschiedenen Autoren vorgeschlagenen Mechanismen angenommen (GREGG und SING,1982). Damit ergibt sich folgendes Bild:

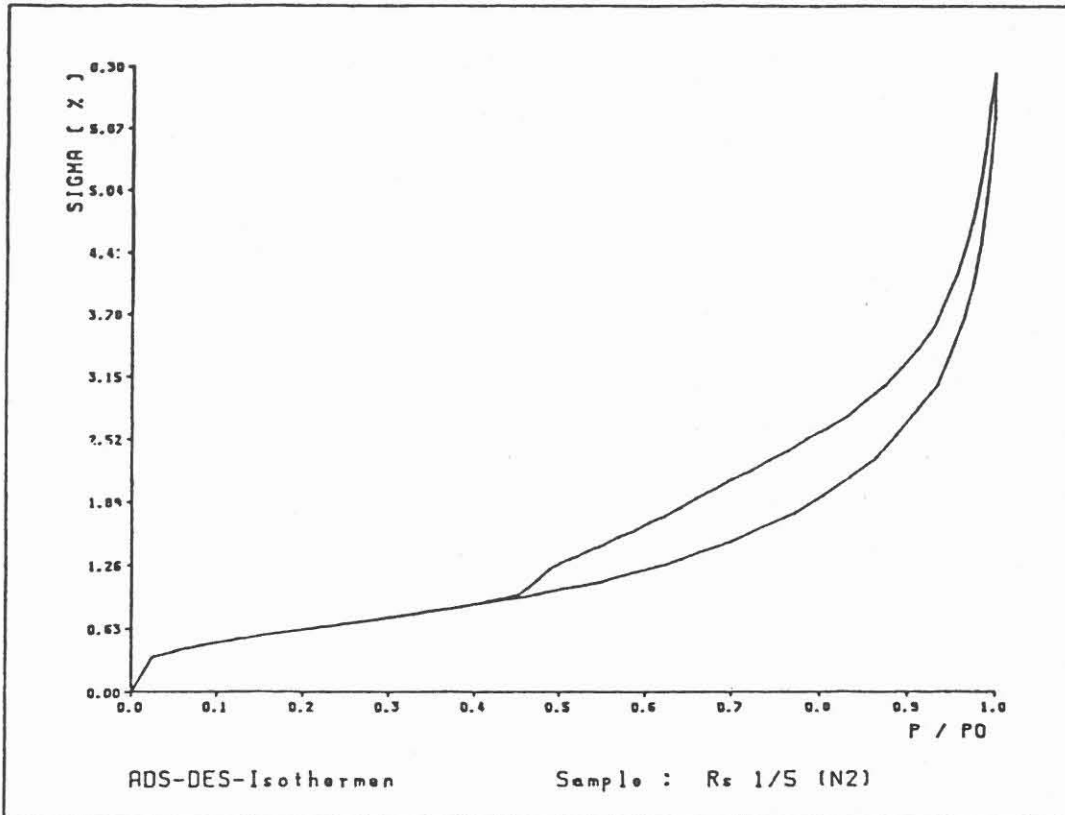


Abb. 2: Adsorptions-Desorptionsisothermen für eine Arkose des Dogger epsilon

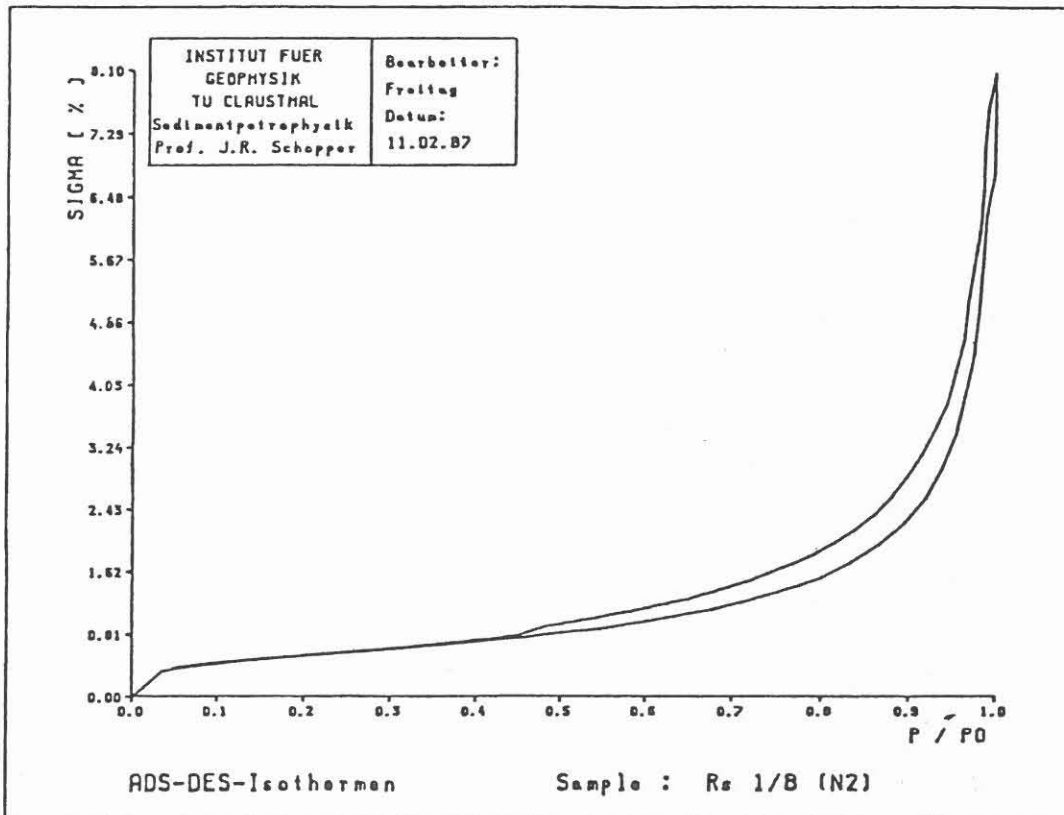


Abb.2a: Adsorptions-Desorptionsisotherme einer Arkose aus dem oberen Keuper (Rhätsandstein)

Während der Adsorption wird auf den Porenwänden zunächst eine monomolekulare Stickstoffschicht aufgebaut; dieser Prozeß ist reversibel und zeigt keine Hysterese. Bei weiter steigendem Druck kondensieren auf diesem monomolekularen Film weitere Gasmoleküle; es bildet sich eine sogenannte "multi-layer-Schicht" aus, die bis in die sechste Molekülschicht von der Struktur der Festkörperoberfläche beeinflußt wird (DIJAGUIN und ZOVIN). Der kondensierte Stickstoff dupliziert gewissermaßen die Kristallstruktur der Festkörperoberfläche! Ähnliche Beobachtungen kennt man auch vom sog. Haftwasserfilm, bei dem die Wassermoleküle Eiskristallähnlich angeordnet sind. Die Poren wachsen also von den Rändern her zu; solche mit kleinerem Radius sind demnach früher gefüllt als solche mit größerem. Wie aus Abbildung 3 klar ersichtlich ist, beobachten wir während der Adsorption einen zylindrischen Meniskus.

Während der Desorption hingegen findet die Verdampfung des in den Poren befindlichen flüssigen Stickstoffs von einem sphärischen Meniskus her statt, bis der Flüssigkeitsfilm abreißt und die vorhin erwähnten "multi-layer-Schichten" auf den Porenwänden zurückbleiben (Abb.3).

Die Hysterese kann somit durch unterschiedlich ausgebildete Menisken während der Adsorption und Desorption erklärt werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre das Vorhandensein von sogenannten "ink-bottle-", also "Tintenfaß"-Strukturen (KRAMER,McBAIN; BARRET et al.). Das bedeutet, daß große Poren nur über kleinere erreichbar sind und somit erst bei einem entsprechend niedrigeren Relativdruck entleert werden können (Abb.4). Wir wollen es bei diesem kurzen Exkurs in die Mechanismen der Adsorption und Desorption bewenden lassen und uns nun den Porenradienverteilungen zuwenden.

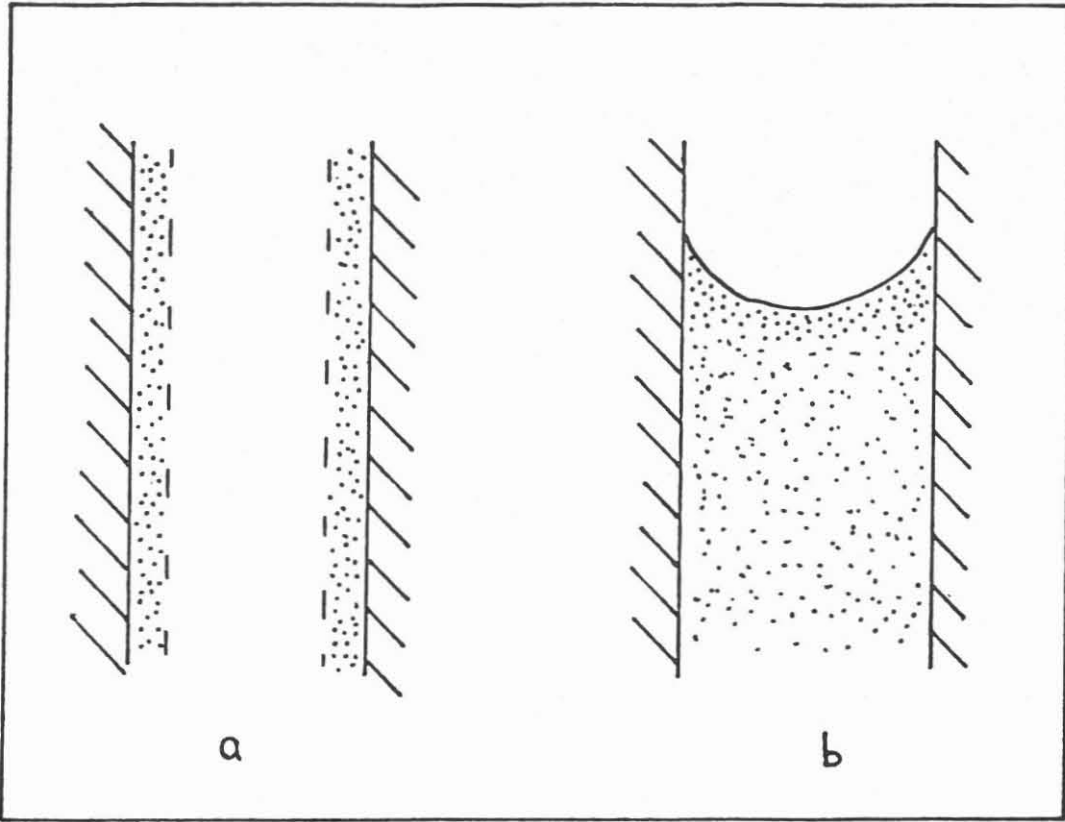


Abb. 3: Meniskenform während Adsorption (a) und Desorption (b)

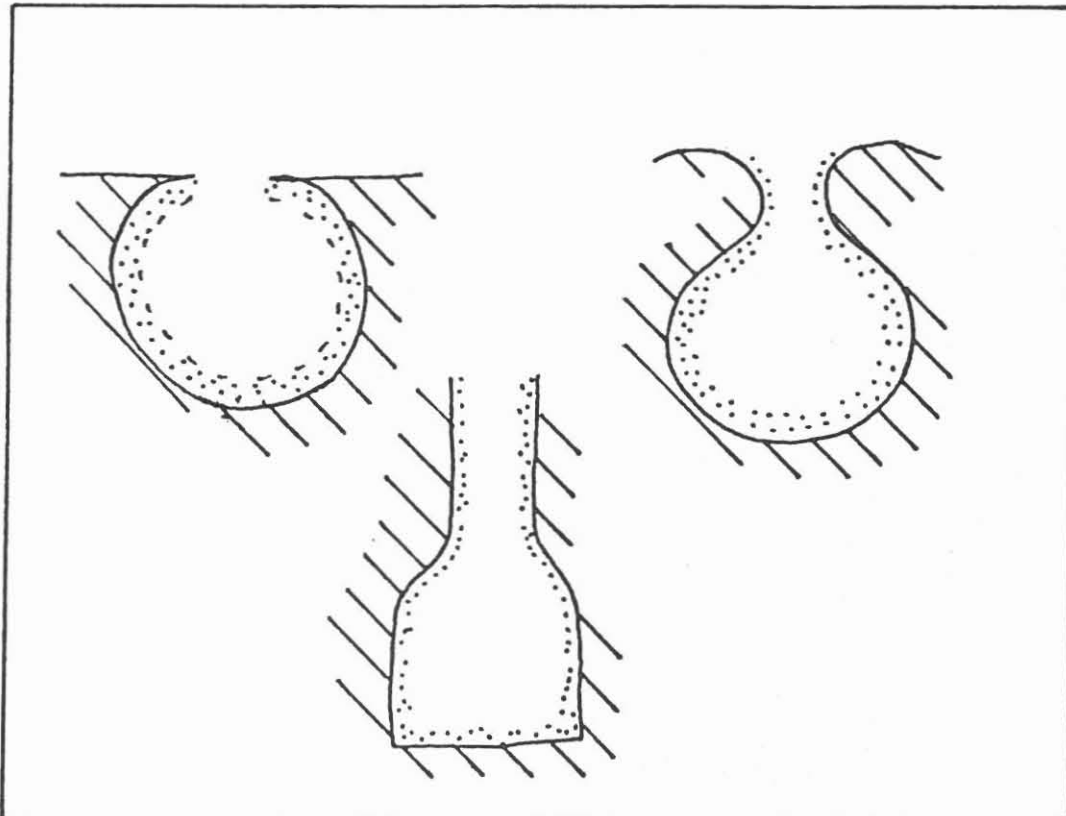


Abb. 4: Idealisierte "Tintenfaß"-Strukturen



Bei näherer Betrachtung einer Adsorptions-/Desorptions-Isotherme fällt sofort auf, daß zu einem adsorbierten Gasvolumen zwei Relativdrücke gehören (Abb.5). Der zur Desorption gehörende ist immer der niedrigere. Da stabile Systeme sich durch ein Energieminimum auszeichnen, folgt, daß der Desorptionszweig als das stabilere System angesehen werden kann. Aus diesem Grund benutzt man die Desorptionswerte zur Berechnung der Porenradienverteilung. Man bedient sich zweckmäßigerweise der KELVIN-Gleichung unter der vereinfachenden Annahme, daß der Benetzungswinkel  $\Theta$  während der gesamten Desorption gleich Null ist, man es also mit einer vollständig benetzenden Flüssigkeit zu tun hat.

$$\ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = - \frac{2 \cdot V \cdot \gamma}{R \cdot T \cdot r} \cos \Theta$$

mit:

p : Gleichgewichtsdruck

$p_0$  : Sättigungsdruck

r : Kapillarradius

V : Molarvolumen N

$\gamma$  : Oberflächenspannung

$\Theta$  : Benetzungswinkel

R : allg. Gaskonstante

T : Temperatur

Die Vereinfachung  $\Theta=0$  ist nicht ganz zulässig, da der Benetzungswinkel Aussagen über die unterschiedliche Molekülanordnung in einer "echten" Flüssigkeit und einer monomolekularen oder auch "multi-layer"-Schicht beinhaltet. Da wir es ja, wie bereits erwähnt, bei der Desorption mit Evaporation aus einer immer dünner werdenden Flüssigkeitsschicht zu tun haben, liegt der Verdacht nahe, daß sich der Benetzungswinkel während der Desorption ändert. Da  $\Theta$  aber nur als Argument des Kosinus in die KELVIN-Gleichung eingeht, spielen die normalerweise beobachteten geringen Änderungen eine vernachlässigbare Rolle (ZSIGMONDY).

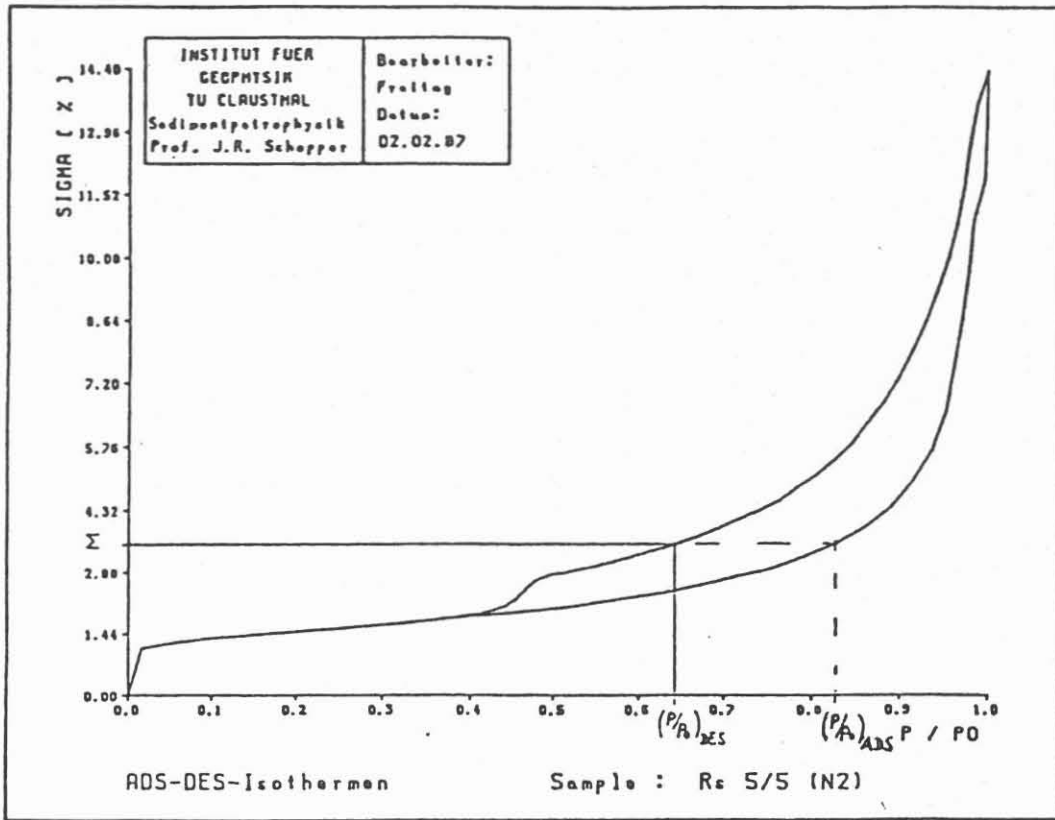


Abb. 5: Adsorptions-Desorptionsisothermen Rs 5/5

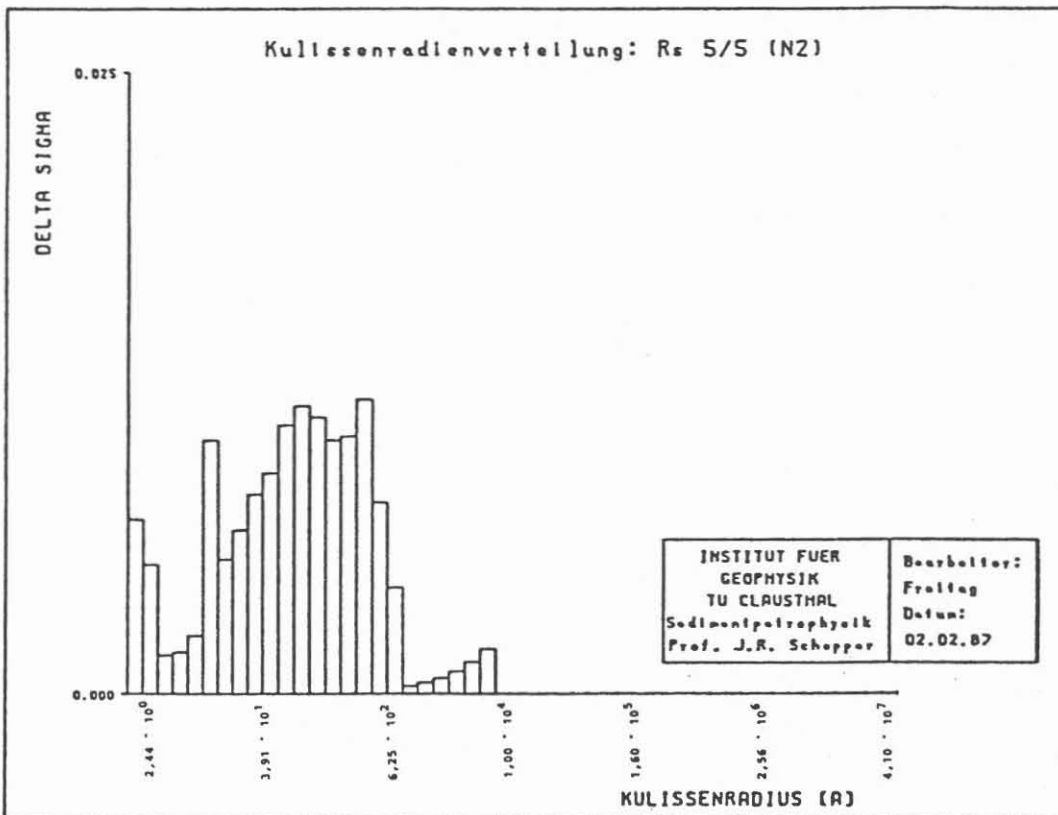


Abb. 6: Kulissenradienverteilung Rs 5/5

Aus der Adsorptions-/Desorptions-Isotherme (Abb.5) erhält man mit Hilfe der KELVIN-Gleichung eine scheinbare Porenradienverteilung (Abb.6). Man spricht von einer "scheinbaren Porenradienverteilung", da der Netzwerkcharakter des realen Porenraums vernachlässigt wird. Der Tatsache, daß die zylindrischen Kapillaren, wie sie von CORNELL und KATZ in ihrem "Spaghetti-Modell" eingeführt wurden, Lamellenstrukturen durch Ton-Aufwachsungen bzw. geglättete Oberflächen durch calzitische Zementation aufweisen können, wird durch das Eingangs erwähnte Kulissenmodell Rechnung getragen. Um genau zu sein, sollte man von einer "scheinbaren Kulissenradienverteilung" sprechen, da die effektiven hydraulischen Radien der gemessenen Proben fast ausnahmslos oberhalb der Auflösungs-grenze von  $0.75 \mu\text{m}$  liegen.

Den beiden letzten Balken auf der linken Seite, also im kleinsten Radienbereich, ist keine nähere Beachtung zu schenken, da die Auswertung und Interpretation von Kulissenradien in der Größenordnung nur weniger Angström recht umstritten und fehlerbehaftet ist.

Laut HARRIS und WHITTAKER, die über einhundert Stickstoff-Isothermen untersuchten, ist die KELVIN-Gleichung für Poren kleiner  $20 \text{ \AA}$  nicht mehr gültig. Die Desorption hängt hier ihrer Meinung nach nur von der Art des Adsorbats und der Temperatur ab, jedoch nicht mehr von der Porengröße. Dies deckt sich zum Teil mit der in anderen Quellen geäußerten Unsicherheit hinsichtlich der Gültigkeit der KELVIN-Gleichung für  $p$  zu  $p_0$ -Verhältnisse kleiner  $0.3$ , was bei unseren Versuchsbedingungen einem Porenradius (zylindrische Kapillaren vorausgesetzt) von ca.  $8 \text{ \AA}$  entspräche. Unsere Ergebnisse zeigen, daß eine Einschränkung der Validität der KELVIN-Gleichung für Kulissenradien kleiner  $8 \text{ \AA}$  zu vertreten ist,

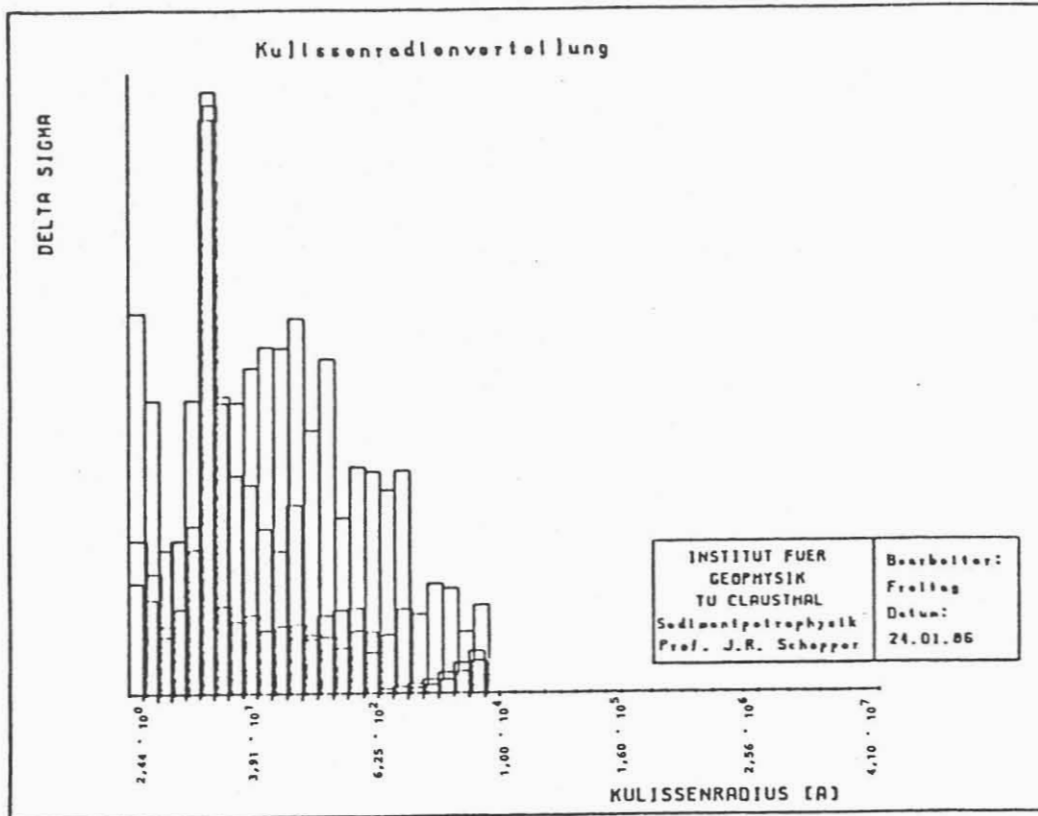


Abb. 7: Kulissenspektren dreier unterschiedlicher Proben

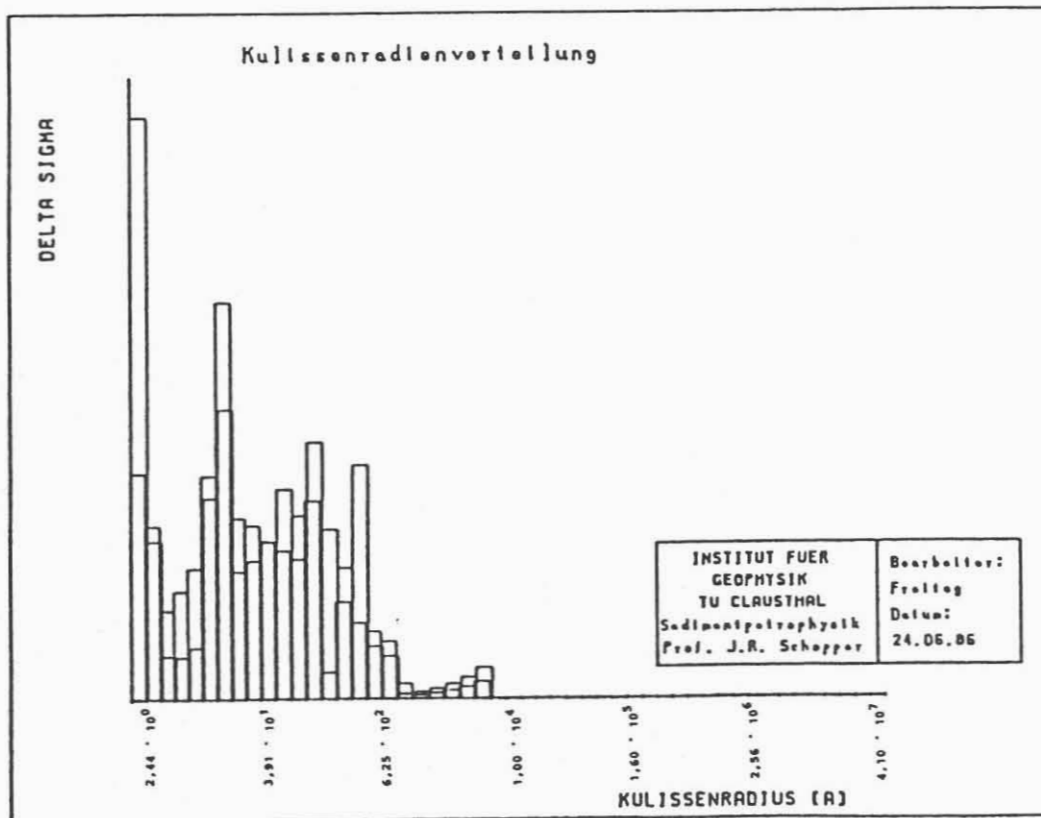


Abb. 8: Kulissenstrukturen eines vertonten Sandsteins  
und eines reinen Tons

nicht jedoch die weitergehende, von HARRIS und WHITTAKER postulierte Einschränkung für Kulissen bis zu einem Radius von 20 Å.

Die letzten vier bis fünf nach rechts ansteigenden Balken sind das untere Ende der Porenradienverteilung, die man z.B. durch eine Quecksilber-Injektionsmethode ermittelt. Alles, was sich zwischen den eben erwähnten Balken auf der rechten und linken Seite des Spektrums befindet, sind Kulissen, also die Feinstrukturen der inneren Oberfläche unserer porösen Gesteine. Es sei hier kurz erwähnt, daß das untersuchte Gesteinsmaterial aus Aufschlüssen oder Forschungsbohrungen stammt, bzw. freundlicherweise von der deutschen Erdölindustrie zur Verfügung gestellt wurde.

Bei dem Vergleich der Messungen, die an überaus unterschiedlichen Proben gemacht wurden, fielen gewisse Regelmäßigkeiten auf, so z.B. der alles überragende Peak im Radienbereich von ca. 10 bis 14 Å, der den drei Proben in Abbildung 7 gemeinsam ist. Eine erste, vorläufige petrographische Ansprache zeigte, daß in allen dreien Spuren von Eisenhydroxid vorhanden sind. Eine direkte, kausale Zuordnung vornehmen zu wollen, wäre allerdings verfrüht, wenn auch verlockend.

Eine weitere gute Übereinstimmung zeigen die beiden Kulissenradienverteilungen in Abbildung 8. Es handelt sich zum einen um die Kulissenstrukturen eines stark vertonten Sandsteins, zum anderen um die eines reinen Tons. Der Vergleich der beiden Verteilungen legt den Verdacht nahe, daß der Ton zumindest nicht ganz unbeteiligt am Zustandekommen der Feinstruktur des Sandsteins sein kann.

Eine von den Verfassern selbst nicht erwartete Korrelation, jedenfalls hinsichtlich ihrer Eindeutigkeit, zeigt Abbildung 9. Man erkennt eine deutliche Verschiebung des Maximums der

Kulissenradienverteilung zu größeren Radien bei steigender Permeabilität. Die zu maximaler und minimaler Permeabilität gehörenden Kulissenspektren zeigen Abbildungen 10 und 11. Der signifikante Unterschied zwischen dem unter anderem Brauneisenhaltigen Sediment auf der einen und dem reinen Sandstein auf der anderen Seite bedarf vom empirischen her gesehen keiner weiteren Erläuterung. Der genaue Einbau dieser Beobachtungen in die bestehende Theorie wird dagegen noch einige Arbeit erfordern.

Sozusagen als Nebenprodukt einer Adsorptions-Desorptionsmessung erhält man auch einen genaueren Wert der inneren Oberfläche als mit einer BET (BRUNAUER, EMMET, TELLER)-Einpunktmessung, wie sie beispielsweise mit dem AREAMeter der Firma Ströhlein möglich sind.

Der Grund für die höhere Genauigkeit liegt in der Tatsache, daß man eine komplette BET-Isotherme aufnimmt und den Oberflächenwert aus Achsenabschnitt und Steigung einer probenspezifischen BET-Geraden bestimmt. Bei der Einpunktmessung hingegen wird, wie der Name schon andeutet, nur ein Punkt auf einer Standard-BET-"Monoschicht"-Geraden ermittelt.

Einen Vergleich der mit dem AREAMeter und der Adsorptions-Desorptions-Methode berechneten Oberflächenwerten zeigt Abbildung 12. Es ergibt sich folgender empirischer linearer Zusammenhang für die von uns untersuchten Proben:

$$S_{G_{\text{ADPTO}}} = 0.83 * S_{G_{\text{AREA}}} + 0.57$$

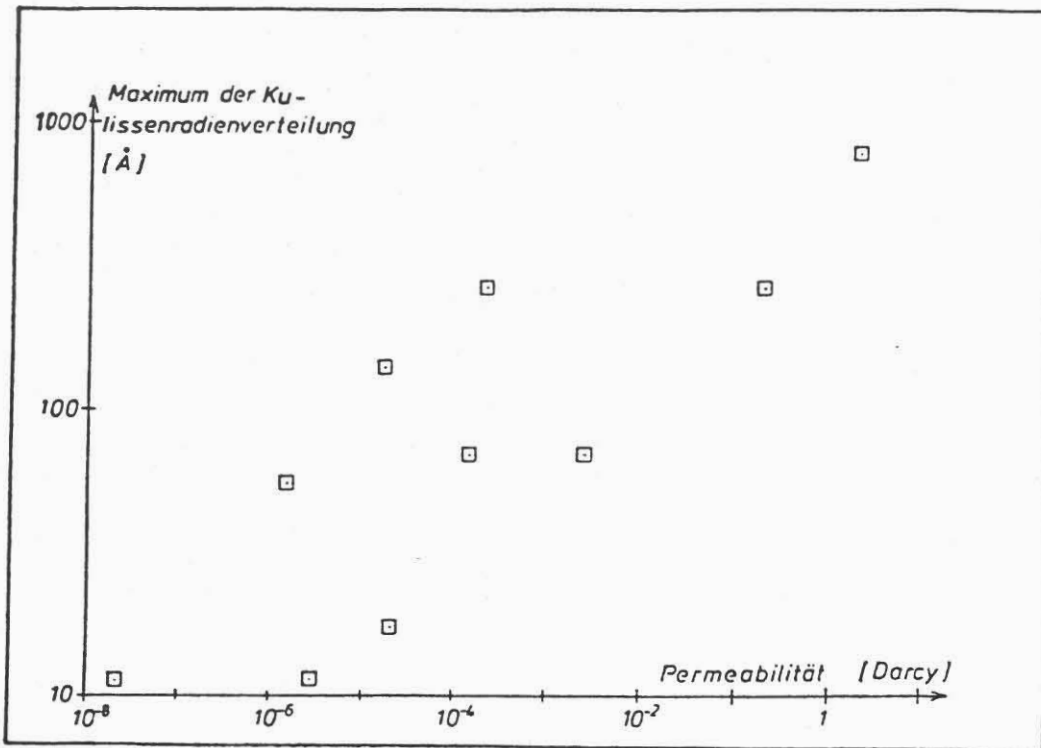


Abb. 9: Maximum der Kulissenradienverteilungen in Abhängigkeit von der Permeabilität

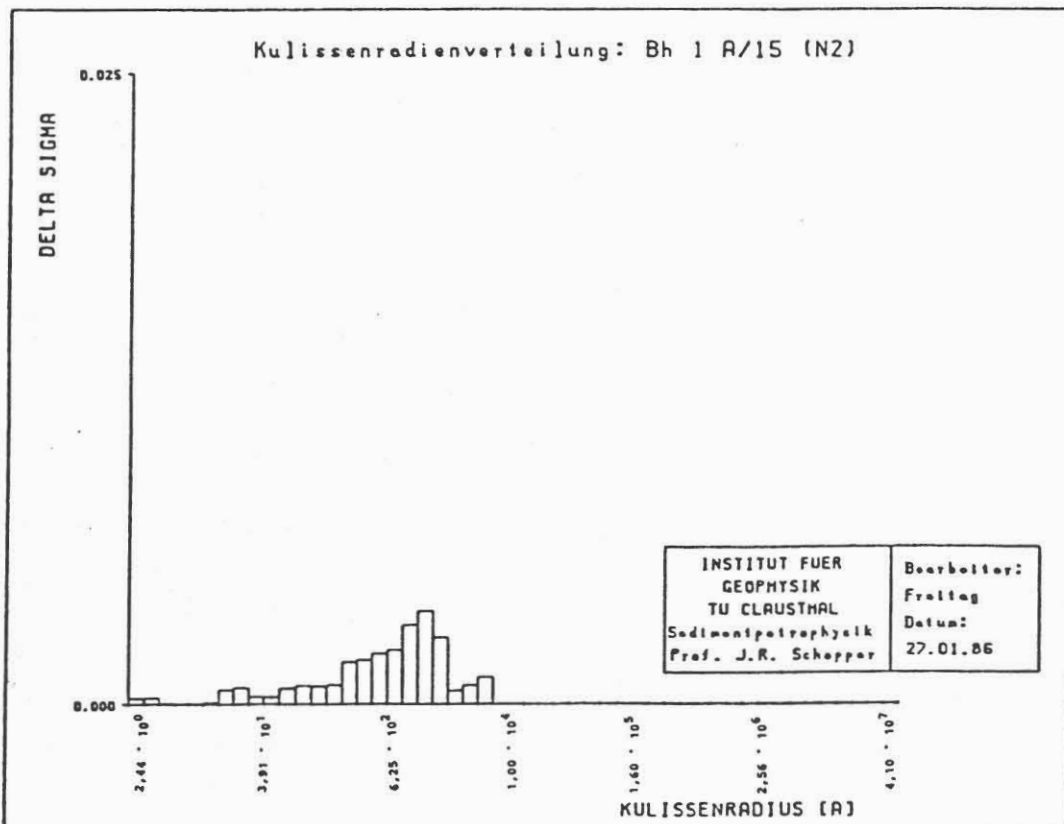


Abb.10: Kulissenspektrum der Probe maximaler Permeabilität (Bentheimer Sandstein)

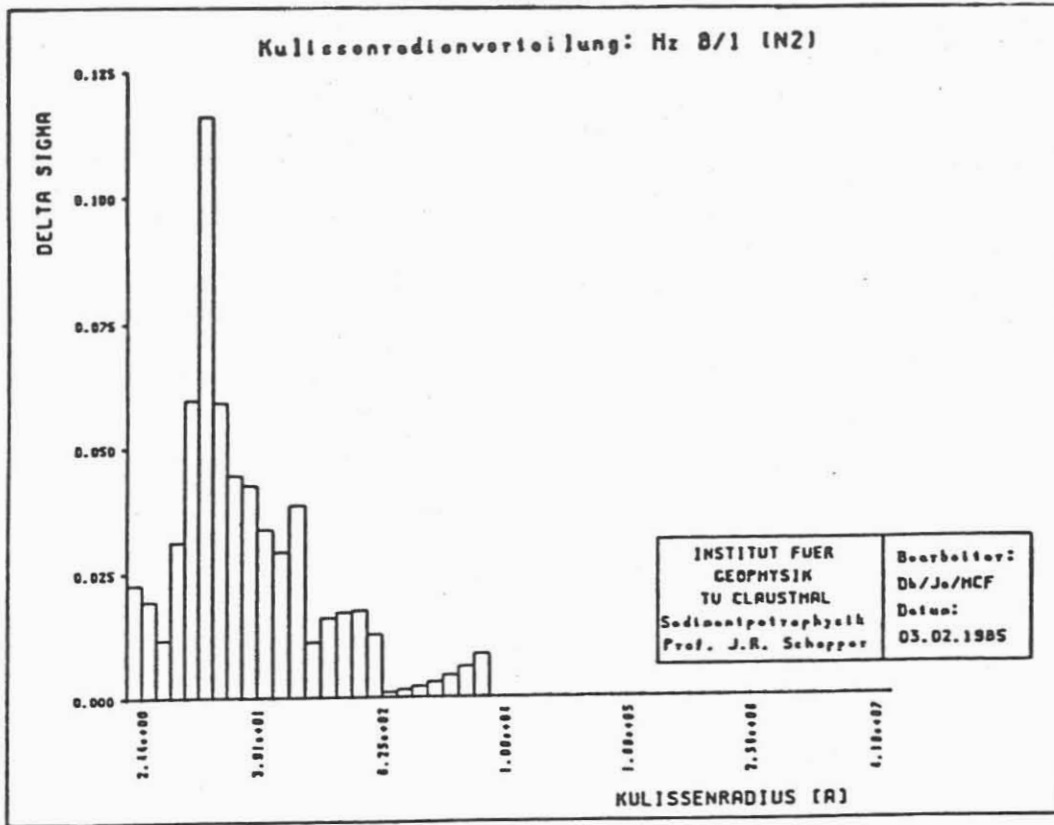


Abb.11: Kulissenspektrum der Probe minimaler Permeabilität (Grauwacke; Karbon/Oberharz)

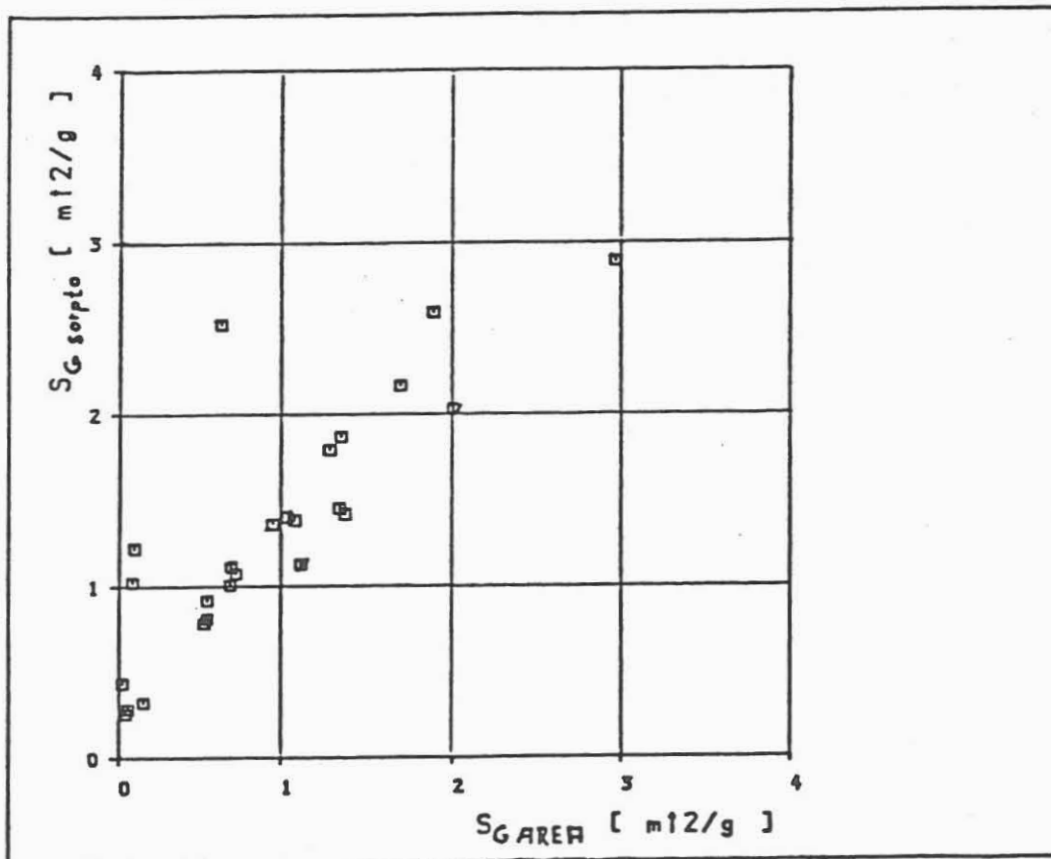


Abb.12: Vergleich der mit AREAmeter (BET) und sorptomatic (ADS-DES) ermittelten Oberflächenwerte