

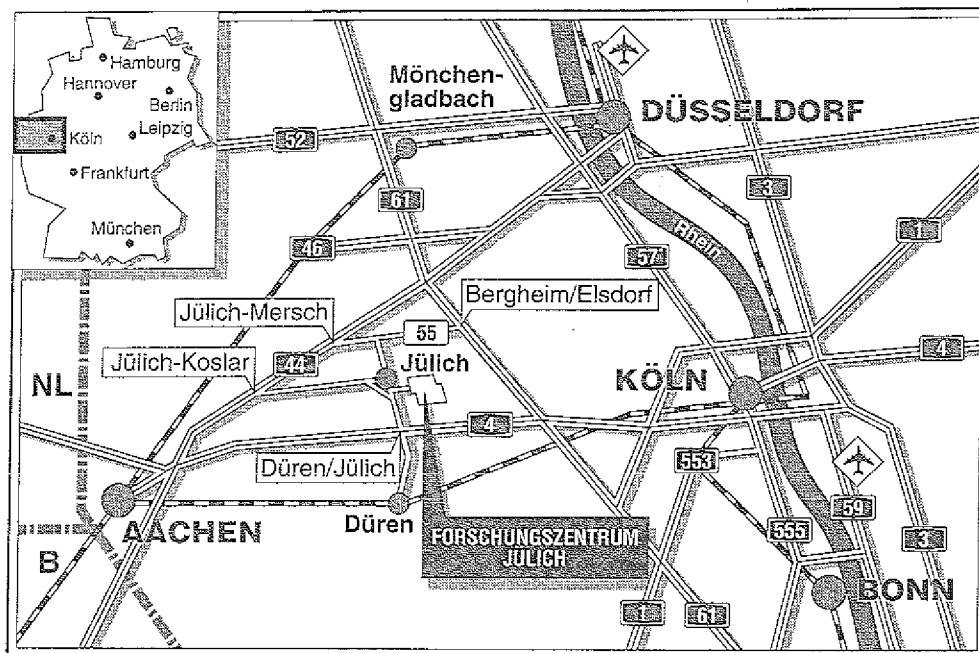
*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:
Erdöl und Organische Geochemie*

**Untersuchungen zur Benetzbarkeit von
Erdölreservoir- und Muttergesteinen
durch Kontaktwinkelmessungen an
Mineralien und Gesteinen**

Harald Lemke

Handwritten text in a cursive script, likely a letter or document. The text is written in dark ink on a light background.

Handwritten text in a cursive script, likely a signature or date. The text is written in dark ink on a light background.



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2762

ISSN 0366-0885

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:

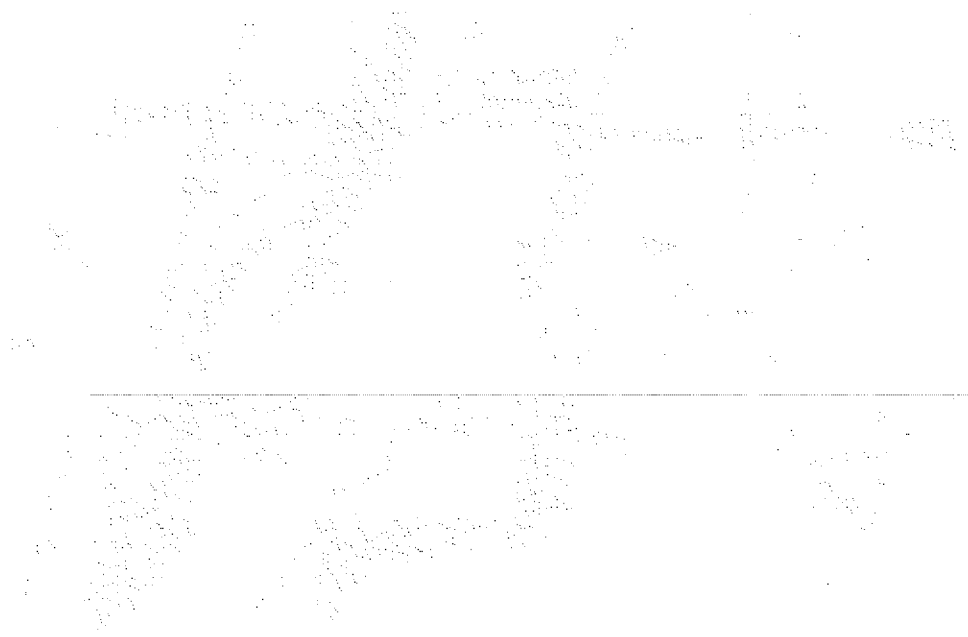
Erdöl und Organische Geochemie Jül-2762

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
1100 EAST 58TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

Untersuchungen zur Benetzbarkeit von Erdölreservoir- und Muttergesteinen durch Kontaktwinkelmessungen an Mineralien und Gesteinen

Harald Lemke

Handwritten text, likely a signature or title, appearing in the center of the page.

Handwritten text, possibly a date or a small note, located below the main signature.

VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Erdöl und organische Geochemie des Forschungszentrums Jülich GmbH (KFA) im Rahmen eines Doktorandenstipendiums angefertigt.

Herrn Professor Dr. D.H.Welte danke ich für die Gelegenheit zur Durchführung der Arbeit und für die Gewährung sehr guter Arbeitsbedingungen.

Meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. K.Schwochau, gilt mein herzlicher Dank für die Vergabe des Themas, für die verantwortungsvolle Betreuung der Arbeit sowie für die ständige Bereitschaft zur fachlichen Diskussion.

Herrn Professor Dr. W.Keim, RWTH Aachen, danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. D.Möbius, Max Planck Institut Göttingen, danke ich für wertvolle fachliche Hinweise und seine freundliche Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. R.Littke danke ich für die Bereitstellung einer Polierapparatur.

Herrn Hanebeck und Herrn Hardelauf gilt mein Dank für die bereitwillige Unterstützung bei der Software-Entwicklung.

Herrn Benders und den Mitarbeitern der Werkstatt danke ich für ihre Hilfestellung beim Präparieren und Polieren der Mineral- und Gesteinsplatten.

Meinen Kollegen im Institut für Erdöl und organische Geochemie danke ich für die freundliche Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meiner Lebensgefährtin, P.Cullmann, die mir stets zur Seite standen.

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress.

2. The second part is a report from the Secretary of the Treasury on the state of the Union.

3. The third part is a report from the Secretary of the Navy on the state of the Navy.

4. The fourth part is a report from the Secretary of the War on the state of the War.

5. The fifth part is a report from the Secretary of the Interior on the state of the Interior.

6. The sixth part is a report from the Secretary of the Agriculture on the state of the Agriculture.

7. The seventh part is a report from the Secretary of the Commerce on the state of the Commerce.

8. The eighth part is a report from the Secretary of the Education on the state of the Education.

9. The ninth part is a report from the Secretary of the Health on the state of the Health.

10. The tenth part is a report from the Secretary of the Labor on the state of the Labor.

11. The eleventh part is a report from the Secretary of the Finance on the state of the Finance.

12. The twelfth part is a report from the Secretary of the Justice on the state of the Justice.

13. The thirteenth part is a report from the Secretary of the State on the state of the State.

14. The fourteenth part is a report from the Secretary of the War on the state of the War.

15. The fifteenth part is a report from the Secretary of the Navy on the state of the Navy.

16. The sixteenth part is a report from the Secretary of the Interior on the state of the Interior.

17. The seventeenth part is a report from the Secretary of the Agriculture on the state of the Agriculture.

18. The eighteenth part is a report from the Secretary of the Commerce on the state of the Commerce.

19. The nineteenth part is a report from the Secretary of the Education on the state of the Education.

20. The twentieth part is a report from the Secretary of the Health on the state of the Health.

21. The twenty-first part is a report from the Secretary of the Labor on the state of the Labor.

22. The twenty-second part is a report from the Secretary of the Finance on the state of the Finance.

Kurzfassung

Die Benetzbarkeit des Reservoirgesteins einer Erdöllagerstätte ist eine wichtige Größe in der großen Zahl der das Fließverhalten und die Ausbeute von Erdöllagerstätten beeinflussenden Parameter. Ziel der Arbeit ist es, durch Systemvereinfachungen die makroskopische Benetzbarkeit einer Lagerstätte mit den verschiedenen Eigenschaften der beteiligten Phasen und der Temperatur zu korrelieren. Es sollten insbesondere Einflußgrößen ermittelt werden, die eine Hydrophobierung des Reservoirgesteins bewirken können. Dazu wurden unter Anwendung der dynamischen Wilhelmy-Methode Kontaktwinkel bestimmt, die sich an polierten Reservoirmineral- bzw. Reservoirgesteinsplatten gegenüber idealisierten Erdöl/Formationswasser-Systemen einstellten. Spezielle Aufmerksamkeit fand die mögliche Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Art des Reservoirminerals. Weiterhin wurden erstmalig Benetzbarkeiten von Erdölmuttergesteinen bestimmt.

Die in der idealisierten Ölphase (Hexadecan, Toluol) nicht gealterten (konditionierten) Mineralien Quarz, Doppelspat, Calcit, Kalkstein, Dolomit, Albit, Kaolinit, Muskovit sowie das mit Toluol extrahierte Muttergestein sind gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser einheitlich wasserbenetzbar mit "advancing" Kontaktwinkeln $< 36^\circ$. Die "receding" Winkel liegen materialunabhängig bei 0° . Nur die nicht extrahierten Muttergesteine zeigen im unkonditionierten Zustand ein hybridbenetzbares Verhalten mit einer großen Kontaktwinkelhysterese. Die Hydrophilie der unkonditionierten Materialien wird verringert, wenn die Benetzbarkeit statt gegenüber destilliertem Wasser gegenüber 0,1 M wässrigen $MgSO_4$ -Lösungen bestimmt wird. Enthält das destillierte Wasser andere mehrwertige Kationen, so verringert sich die Hydrophilie nur an Quarz. Abhängig vom Festkörpermateriale sind die "advancing" Winkel, wenn die Platten 72 Stunden bei $20^\circ C$ in Hexadecan oder Toluol konditioniert werden. Nach dieser Konditionierung wird gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser nur Albit hybridbenetzbar, während gegenüber Toluol/destilliertes Wasser neben Albit auch Dolomit, Kalkstein und das extrahierte Muttergestein hybridbenetzbar werden. Quarz bleibt wasserbenetzbar und ist damit hydrophiler als die carbonatischen Materialien. Die bzgl. der "advancing" Winkel festgestellten, materialbedingten Benetzbarkeitsunterschiede an den konditionierten Platten werden nach einem kurzfristigen Kontakt mit destilliertem Wasser durch eine starke Abnahme der "advancing" Winkel, insbesondere an den carbonatischen Materialien und an Albit, verkleinert. Dies weist auf eine an diesen Mineralien ablaufende Hexadecan- bzw. Toluoldesorption hin. In Analogie zu den elektrolytfreien Systemen nimmt die Hydrophilie der Materialien auch gegenüber $NaCl$ - und $CaCl_2$ -haltigen Elektrolytlösungen in der Reihenfolge Quarz > carbonatische Materialien > Muttergestein ab. Gegenüber $MgSO_4$ -haltigen Lösungen werden materialbedingte Benetzbarkeitsunterschiede stark verkleinert. Stark hydrophobiert werden die Materialien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser durch eine Erhöhung der Konditionierungstemperatur von 20 auf $80^\circ C$. Der "receding" Winkel steigt durch die Temperaturerhöhung auf 50° an und ist, ebenso wie nach einer Konditionierung der Materialien bei $20^\circ C$ in erster Näherung materialunabhängig. Die "advancing" Winkel sind materialabhängig. Quarz bleibt hydrophiler als die carbonatischen Materialien und als Albit, Muskovit und Kaolinit. Das Ausmaß der durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur bedingten Hydrophobierung ist an Quarz proportional zur Kettenlänge des zur Konditionierung verwendeten n-Alkans. Quarz wird auch ohne Anwesenheit von Tensiden ölbenetzbar, wenn er 72 Stunden bei $110^\circ C$ in Hexadecan konditioniert wurde.

Eine vom Reservoir-Mineral abhängige Benetzbarkeit wird beobachtet, wenn die Materialien vor der Kontaktwinkelmessung statt in destilliertem Wasser in einer wässrigen Kationensid- (DTAB) bzw. Anionensidlösung (SDS) equilibriert wurden. Quarz wird durch eine Equilibrierung in einer wässrigen DTAB-Lösung stark hydrophobiert, während eine Equilibrierung in einer wässrigen SDS-Lösung die Benetzbarkeit nahezu unverändert läßt. Kalkstein und Albit verhalten sich in ihrem

Benetzbarkeitsverhalten gerade umgekehrt. Muskovit wird sowohl durch eine Equilibrierung in einer DTAB- als auch in einer SDS-Lösung hydrophobiert. Die Ergebnisse sind unter elektrostatischen Aspekten verständlich.

Quarz kann gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und der Equilibrierungsphase stärker hydrophob sein, wenn er statt in einer wässrigen 0,1 M DTAB- oder SDS-Lösung in einer wässrigen 0,1 M Mischtsidllösung aus DTAB und SDS equilibriert wird. Quarz und Albit ist gegenüber einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und einer 1 mM DTAB- oder SDS-Lösung hydrophober als gegenüber einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und destilliertem Wasser bzw. Hexadecan und einer 1 mM DTAB- oder SDS-Lösung.

Auch gegenüber erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser ist die Benetzbarkeit an bei 20°C konditionierten Mineralien abhängig von der Art des Minerals. Es wurde beobachtet, daß die Benetzbarkeit stärker durch die Art des Minerals beeinflusst wird, als durch die Zusammensetzung der öligen Phase. So ist Quarz unabhängig von der zugesetzten Erdölfraktion hybridbenetzbar, während Albit und Muskovit ölbenetzbar sind. Gegenüber rohölhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser steigen die "advancing" Winkel in der Reihenfolge Quarz < Calcit < Muskovit < Albit. Diese Materialien werden durch eine Konditionierung in den mit Erdölkolloiden angereicherten Toluollösungen nicht stärker hydrophobiert.

Wie Beschichtungsversuche unter Anwendung der Langmuir-Blodgett-Technik zeigen, sind die Benetzbarkeitsveränderungen, die durch die Belegung der Platten mit einer monomolekularen Schicht eines Tensides induziert werden, von der hydrophilen Gruppe der Monoschicht unabhängig, wenn der lipophile Molekülanteil über eine ausreichende Kettenlänge verfügt. Der Grad der Benetzbarkeit des mit einer monomolekularen Schicht belegten Festkörpers wird überwiegend durch den Molekülanteil der Schicht bestimmt, der die unmittelbare Grenzfläche zur Flüssigkeit aufbaut. Die Struktur der hydrophilen Gruppe der Monoschicht und des Substrates bestimmen die Stärke der sorptiven Bindung. Monomolekulare Schichten von Stearinsäure und 5 β -Cholansäure induzieren an Kalkstein und Albit gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser eine Hybridbenetzbarkeit.

Die Benetzbarkeit eines Reservoirgestein-Erdöl/Formationswassersystems ist von allen drei beteiligten Phasen abhängig. Die chemische Zusammensetzung des Rohöls ist ebenso lagerstättenspezifisch wie die Zusammensetzung des Formationswassers und die Art des Reservoirgesteins. Diese Eigenschaften können selbst innerhalb einer Lagerstätte stark variieren. Eine Übertragbarkeit der an idealisierten Systemen gefundenen Benetzbarkeiten auf reale Erdölreservoirs ist fragwürdig. Setzt man eine Übertragbarkeit voraus, so zeigen die Ergebnisse, daß die Reservoirgesteinsminerale die Benetzbarkeit stärker bestimmen können, als die Zusammensetzung des Rohöls. Quarzreiches Reservoirgestein sollte hydrophiler als carbonatisches Reservoirgestein sein. Die Benetzbarkeiten calcitischer und dolomitischer Gesteine wären gleich. Muskovit und Albit sollten carbonatische Lagerstätten geringfügig, quarzreiche Lagerstätten dagegen stark hydrophobieren. Enthält das Formationswasser mehrwertige Elektrolyte mit Ausnahme von $MgSO_4$, so würden quarzreiche Lagerstätten hydrophobiert, carbonatische Lagerstätten dagegen nicht. $MgSO_4$ im Formationswasser würde sowohl quarzreiche als auch carbonatische Lagerstätten hydrophobieren. Mit ansteigender Temperatur würde eine Lagerstätte zunehmend hydrophobiert werden.

Summary

Oil reservoir wettability, in conjunction with a number of other factors, determines the oil recovery rate. The aim of this investigation was to correlate oil reservoir wettability with mineral or oil-water composition and temperature. Parameters which decrease water-wettability were of special interest. Wettability was determined by measuring contact angles of idealized oil/water systems against polished reservoir related minerals and reservoir rocks. The "Dynamic Wilhelmy Method" was used. Also, contact angles at polished source rock plates were conducted.

Quartz, calcite, limestone, dolomite, albeit, kaolinite, muscovite and toluene-extracted source rock plates are water wet with advancing contact angles $< 36^\circ$ against water/hexadecane or water/toluene when the plates were not precontacted in either of the organic phase. The receding angle is 0° . The unextracted source rock is hybrid wettable. A substitution of water by a 0.1 M MgSO_4 solution increases the contact angles at all materials. Other electrolytes which contain multivalent cations increase the contact angle at quartz.

In contrast to the receding angle, the advancing angle is strongly material dependent when the slices are soaked (72h at 20°C) in either of the organic phases, prior to contact angle measurement. Limestone, dolomite, albeit and the unextracted source rock become hybrid wettable against water/toluene. Against water/hexadecane only albeit is hybrid wettable. The hydrophobicity against hexadecane or toluene and water, 0.1 M NaCl or CaCl_2 solutions increases in the order: quartz $<$ carbonates $<$ source rocks. The differences are smaller when the electrolyte is MgSO_4 or when the soaked plates are briefly precontacted with water prior to contact angle measurement. The latter phenomena is explained by the displacement of hexadecane and toluene from the surface by water.

Pre-soaking the slices 72h in hexadecane or toluene at 80°C hydrophobizes the slices more than presoaking at 20°C . An almost uniform receding angle of 50° is observed. The advancing angle at quartz is again lower than that at the carbonates, albeit, muscovite and kaolinite. The advancing angle at quartz against water/n-alkane is proportional to the chain length of the n-alkane. Quartz gets hydrophobic against water/hexadecane after soaking for 72h at 110°C in hexadecane.

Wettability is also dependent on slice composition when the solids are soaked in anionic or cationic surfactant solutions prior to contact angle measurement against the surfactant solution and hexadecane or toluene. Quartz gets hydrophobic when soaked in the cationic surfactant solution, while limestone and albeit get hydrophobic when soaked in an anionic surfactant solution. The results are explainable through electrostatical arguments.

Soaking quartz in a 0.1 M mixed surfactant solution (which contains both an anionic and a cationic surfactants) hydrophobizes the quartz against hexadecane and the mixed surfactant solution to a greater extent than when only one of the ionic surfactants are employed. Quartz and albeit are more hydrophobic against a 1mM solution of stearic acid in hexadecane and a 1mM DTAB- or SDS-solution than against a 1mM solution of stearic acid in hexadecane/water or hexadecane/1mM DTAB- or SDS-solution.

The wettability against toluene solutions of oil fractions (deasphalted oil, resins, asphaltenes) and water depends on the mineral. It appears that wettability is more influenced by the type of mineral than by the oil composition. Quartz is independent of the oil fraction hybrid wettable, while albeite and muscovite are oil wettable. The advancing angle increase in the order: quartz < calcite < muscovite < albeite. The Colloids do not particularly hydrophobize the minerals.

Coating experiments applying the Langmuir-Blodgett technique show that wettability shifts induced by coating a mineral slice with a monomolecular layer of a surfactant are dependent on the outmost part of the molecule which is adjacent to the fluid. The structure of the hydrophilic portion of the monolayer and substrat determines the strength of the sorptive bonding. Monolayers of stearic acid and 5 β -cholanic acid induce a hybrid wettability at limestone and albeite against hexadecane and water.

The transformation of these results to natural systems is questionable since the wettability of the system reservoir rock-oil/brine depends on the composition of all three phases. Yet the composition is unique to each reservoir. However, the results do strongly suggest that the mineral reservoir type determines wettability to a larger extent than crude oil composition. Reservoir rocks composed of quartz would be more hydrophilic than rocks made out of calcite. The wettability of calcite and dolomite rocks would be approximately equal. Muscovite and albeite would hydrophobize carbonate reservoirs moderately and quartz reservoirs strongly. Multivalent electrolytes (except $MgSO_4$) would hydrophobize quartz reservoirs but not carbonate reservoirs. However, $MgSO_4$ in a brine would hydrophobize both carbonate and quartz reservoirs. An increase in the temperature of a reservoir would hydrophobize all minerals.

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort	Seite
Kurzfassung	
1.0 Einleitung	3
2.0 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Benetzbarkeit statischer Systemen	4
2.1.1 Benetzbarkeit eines idealen Festkörpers	4
2.1.2 Benetzbarkeit eines nicht idealen Festkörpers	10
2.1.3 Einfluß von Tensiden auf die Benetzbarkeit	12
2.2 Benetzbarkeit an dynamischen Systemen	14
2.2.1. Benetzbarkeit eines idealen Festkörpers	14
2.2.2. Benetzbarkeit eines nicht idealen Festkörpers	14
2.2.3. Einfluß von Tensiden auf die Benetzbarkeit	14
2.3 Benetzbarkeit an idealisierten Reservoirsystemen	15
2.3.1 Einfluß der Festkörperphase auf die Benetzbarkeit	15
2.3.2 Einfluß der Erdölphase auf die Benetzbarkeit	17
2.3.3 Einfluß des Formationswassers auf die Benetzbarkeit	18
3.0 Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit	20
4.0 Meßmethodik	22
5.0 Experimentelle Arbeiten, Ergebnisse und Diskussion	25
5.1 Probenvorbereitung	25
5.2 Messung der Grenzflächenspannung	27
5.3 Kontaktwinkelmessung	34
5.3.1 Kontaktwinkelmessung in Systemen ohne Tensidzusatz	37
5.3.1.1 Kontaktwinkelmessungen an Quarz	37
5.3.1.2 Kontaktwinkelmessungen an Calcit und Kalkstein	56
5.3.1.3 Kontaktwinkelmessungen an Dolomit	70
5.3.1.4 Kontaktwinkelmessungen an Albit	76
5.3.1.5 Kontaktwinkelmessungen an Kaolinit	78
5.3.1.6 Kontaktwinkelmessungen an Muskovit	81
5.3.1.7 Kontaktwinkelmessungen an einem Reservoirgestein	84
5.3.1.8 Kontaktwinkelmessungen an einem Muttergestein	86
5.3.1.9 Auswirkungen der Ergebnisse in tensidfreien Systemen auf das Benetzbarkeitsverhalten einer Erdöllagerstätte	104

5.3.2	Kontaktwinkelmessung in Systemen mit definiertem Tensidzusatz	110
5.3.2.1	Tenside in wässriger Phase	110
5.3.2.2	Zusammenfassung der Ergebnisse in Systemen mit Tensiden in wässriger Phase	125
5.3.2.2	Tenside in öliger Phase	127
5.3.2.3	Tenside in wässriger und öliger Phase	128
5.3.2.4	Tensidbeschichtete Mineralien	135
5.3.3	Kontaktwinkelmessung in Systemen mit undefiniertem Tensidzusatz	141
5.3.3.1	Kontaktwinkelmessung in erdöhlhaltigen Systemen	141
5.3.3.2	Zusammenfassung der Ergebnisse in erdöhlhaltigen Systemen	152
6.0	Literaturverzeichnis	155
7.0	Anhang	168

1.0 EINLEITUNG

Die Benetzbarkeit der Gesteine einer Erdöllagerstätte beeinflusst die Verteilung und das Fließverhalten des korrespondierenden Erdöl/Formationswasser-Systems in der Lagerstätte. Eine Veränderung der Benetzbarkeit kann den Entölungsgrad einer Erdöllagerstätte erhöhen. Faktoren, die die Benetzbarkeit einer Lagerstätte beeinflussen, sind u.a. für die Erdölexploration von zentraler Bedeutung. Eine Lagerstätte ist wasserbenetzbar, wenn die Gesteinsoberfläche präferentiell von der Formationswasserphase belegt wird oder belegt werden kann. Sie ist ölbenetzbar, wenn die Belegung präferentiell durch die Erdölphase erfolgt. Eine Erdöllagerstätte ist eine poröse, permeable Gesteinseinheit, die strukturell oder stratigraphisch geschlossen und mit einem wenig permeablen Deckgestein abgedichtet ist. Mungan (1) sowie Mattax (2) postulieren, daß das Wasserfluten einer stark wasserbenetzbaren Lagerstätte zu einer höheren Ausbeute rate führt als bei einer ölbenetzbaren Lagerstätte. Ihre Aussage wird durch die Arbeiten von Owens und Archer (3) unterstützt. Richardson (4), Salathiel (5) und Rathmell (6) berichten hingegen von höheren Ausbeute raten bei weniger wasserbenetzbaren Lagerstätten. Jüngste Untersuchungen (7) verweisen darauf, daß für ein Wasserfluten ein schwach wasserbenetzbares Verhalten der Lagerstätten vorteilhaft ist. Die Faktoren, die den Benetzungszustand einer Lagerstätte bestimmen und verändern, sind umstritten. In der Vergangenheit ging man davon aus, daß alle Erdöllagerstätten wasserbenetzbar seien, da die sie aufbauenden Gesteine nach Reinigung ein wasserbenetzbares Verhalten aufwiesen. Obwohl bereits Nutting (8) 1934 eine ausschließliche Wasserbenetzbarkeit von Erdöllagerstätten bestritt, führten erst die Nachweise ölbenetzbarer Lagerstätten von Treiber (9) und Chilingar (10) zu einer verstärkten Diskussion der Benetzbarkeitsfrage in der Erdöltechnologie. Heute ist das Vorhandensein ölbenetzbarer Lagerstätten weitgehend akzeptiert. Die beobachtete Ölbenetzbarkeit wird überwiegend als eine Folge von Umnetzvorgängen angesehen, die durch die Sorption von grenzflächenaktiven, erdöleigenen Substanzen an die Gesteinsoberfläche ausgelöst wird. Auch wurde an wenigen Mineralien wie dem Talk, talkähnlichen Silicaten, Graphit und eisenreichem Chamosit eine materialbedingte Ölbenetzbarkeit nachgewiesen. Morrow (7) sieht den Benetzungszustand einer Erdöllagerstätte zusätzlich abhängig vom Elektrolytgehalt des Formationswassers.

2.0 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Benetzbarkeit statischer Meßsysteme

2.1.1 Benetzbarkeit eines idealen Festkörpers

Im Folgenden wird ein Festkörper als ideal bezeichnet, wenn er über eine chemisch homogene, isotrope, harte und glatte Oberfläche verfügt.

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf eine ideale Festkörperoberfläche gelegt und befindet sich die Flüssigkeit im Gleichgewicht mit der Dampfphase, so kann die Fähigkeit der Flüssigkeit, diesen Festkörper makroskopisch zu benetzen, durch die Größe des Kontaktwinkels $\varnothing_{\text{Gleichgewicht}}$ zum Ausdruck gebracht werden. Im Fall der unvollständigen Benetzbarkeit ("partial wetting") erhält man einen endlichen Kontaktwinkel $\varnothing_G$ (Abb.1a,b), während man von einer vollständigen Benetzbarkeit spricht ("complete wetting"), wenn die Flüssigkeit so lange spreitet, bis sich ein Flüssigkeitsfilm auf dem Festkörper mit $\varnothing_G = 0^\circ$ ausbildet (Abb.1c). Bei Öl/Wasser-Systemen bezieht sich definitionsgemäß der Kontaktwinkel $\varnothing_G$ auf die wässrige Phase.

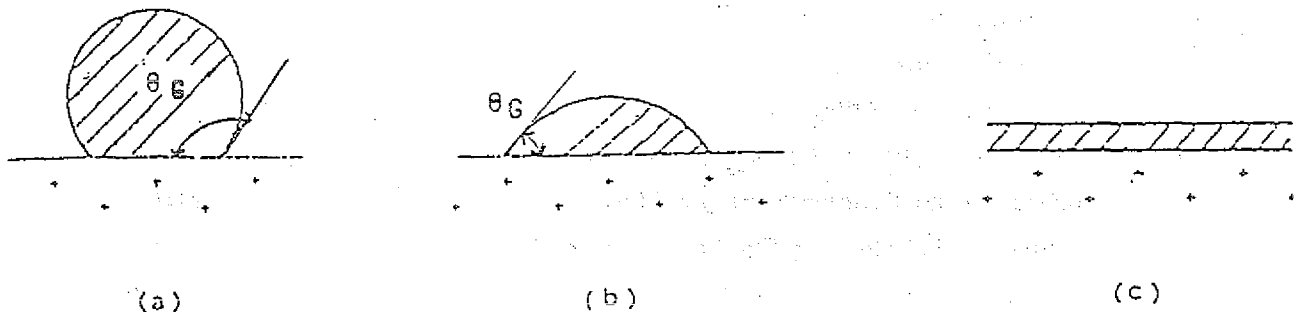


Abb.1: Flüssigkeitstropfen auf einer horizontalen Festkörperoberfläche. (a) Festkörper wird von Flüssigkeit geringfügig benetzt ($\varnothing_G > 90^\circ$); (b) stärker benetzt ($0^\circ < \varnothing_G < 90^\circ$); (c) völlig benetzt ($\varnothing_G = 0^\circ$)

Der Kontaktwinkel $\varnothing_G$ wird über die Youngsche Gleichung {1} mit den freien, spezifischen Helmholtzschen Oberflächenenergien $\sigma_{i,j}$ der drei Grenzflächen verbunden (11). Die freien, spezifischen Helmholtzschen Oberflächenenergien werden im Folgenden freie Oberflächenenergien $\sigma_{i,j}$ genannt.

$$\{1\} \quad \sigma_{s,v} - \sigma_{s,l} = \sigma_{l,v} \cdot \cos \varnothing_G$$

$\sigma_{s,v}$: Freie Oberflächenenergie Festkörper/Luft

$\sigma_{s,l}$: Freie Oberflächenenergie Festkörper/Flüssigkeit

$\sigma_{l,v}$: Freie Oberflächenenergie Flüssigkeit/Luft

σ_G : Gleichgewichtskontaktwinkel

Von den vier Größen der Gleichung {1} sind $\sigma_{l,v}$ und $\cos \theta_G$ meßtechnisch zugänglich. Das Produkt $\sigma_{l,v} \cos \theta_E$ heißt Benetzungsspannung. Ist die Benetzungsspannung $\sigma_{l,v}$, so ist das Spreiten der Flüssigkeit exergonisch. $\sigma_{s,v}$ und $\sigma_{s,l}$ sind aus der Youngschen Gleichung nur als Differenz erhältlich. Versuche $\sigma_{s,l}$ über eine zweite Zustandsgleichung der Form $\sigma_{s,l} = f(\sigma_{l,v}, \sigma_{s,v})$ zu bestimmen, sind bei Zisman (11), Fowkes (12), Wu (13), Good (14), und Kaelble (15) erwähnt. Mit den über diese Ansätze berechneten $\sigma_{s,l}$ -Werten läßt sich $\sigma_{s,v}$ bestimmen. Die so errechneten $\sigma_{s,v}$ -Werten werden für Benetzbarkeitsvorhersagen verwendet. Bischof (16) beurteilt die Ansätze bezüglich ihrer Anwendbarkeit. Tamai (17) erweitert die Berechnungen von Fowkes auf fest-flüssig/flüssig-Systeme. Neumann (18) bestreitet die Gültigkeit der diesen Ansätzen zugrunde liegenden Theorien. Systeme, die sich nicht im Gleichgewicht befinden, werden in ihrem Benetzbarkeitsverhalten durch die Größe des Spreitungskoeffizienten S beschrieben. Der Spreitungskoeffizient S gibt den energetischen Unterschied zwischen den freien Oberflächenenergien eines Festkörpers mit und ohne makroskopisch adsorbierten Flüssigkeitsfilm an:

$$\{2\} \quad S = \sigma_{s,v} - \sigma_{l,s} - \sigma_{l,v}$$

Im Fall des "complete wetting" Verhaltens ist $S \geq 0$, d.h. die Belegung des Festkörpers mit einem Film ist exergonisch und der Tropfen spreitet bis zur Bildung eines monomolekularen Flüssigkeitsfilms. Der "partial wetting" Fall liegt vor, wenn $S < 0$ ist. Setzt man Gl.{2} in Gl.{1} ein, so erhält man für $S \leq 0$ den folgenden Zusammenhang:

$$\{3\} \quad S = \sigma_{l,v} (\cos \theta_E - 1)$$

Festkörper, die über einen großen positiven Spreitungskoeffizienten verfügen, bezeichnet man als hochenergetische Festkörper. Hochenergetische Festkörper wie z.B. Metalle oder sauberes Glass weisen durch die Exergie der Adsorption gegenüber einem Flüssigkeitsdampf häufig eine Mehrschichtenadsorption auf und bilden bei einer Annäherung des Partialdampfdruckes an den Sättigungsdampfdruck einen makroskopischen Film aus, wodurch das "complete wetting" Verhalten aus adsorptiver Sichtweise veranschaulicht werden kann. Im Fall der niedrigerenergetischen Festkörper wie z.B. bei Kunststoffen oder Graphit ist der Belegungsgrad des Festkörpers auch beim Sättigungsdampfdruck oft weit unterhalb einer monomolekularen Belegung.

Die mikroskopischen Untersuchungen von Kitschener (19) oder Padday (20) und die kinetischen Untersuchungsergebnisse von Cazabat (21) oder Beaghole (22) lassen sich jedoch mit diesen klassisch thermodynamischen Ansätzen nicht erklären.

Mikroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Hardy (23) und Bangham (24) zeigten, daß ein mikroskopisch dünner Film ("precursor film") dem spreitenden Tropfen vorausziehen kann, so daß eine Unterscheidung der Benetzbarkeit in ein makroskopisches und ein mikroskopisches Benetzbarkeitsverhalten notwendig ist. Die

mehrfach bestätigte Beobachtung Hardy's ergänzte die bis dahin ausschließlich makroskopische Beschreibung der Meniskuslinie durch eine mikroskopische Sichtweise. Da diese "precursor" Filme eine geringere Dicke als $1\text{ }\mu\text{m}$ haben, verwendet man für die mikroskopische Bestimmung der Benetzbarkeit vor allem die Ellipsometrie. Die heute weitgehend akzeptierte theoretische Beschreibung des mikroskopischen Benetzbarkeitsverhaltens geht auf Frumkin (25) zurück. Auf thermodynamischen Argumenten aufbauend, unterscheidet er das "complete wetting" Verhalten vom "partial wetting" Verhalten, indem er die freie Oberflächenenergie eines Flüssigkeitsfilmes in Abhängigkeit von der Filmdicke z errechnet. Im Fall eines makroskopisch dicken Filmes ist die freie Oberflächenenergie E_m die Summe aus $\sigma_{s,l} + \sigma_{l,v}$. Beim Ausdünnen des Filmes verändert sich sein Energiegehalt auf Grund der gegenseitigen Wechselwirkungen der Filmgrenzflächen. Diese Energieänderung wird durch den Energietherm $P(z)$ beschrieben.

$$\{4\} \quad E(z) = \sigma_{s,l} + \sigma_{l,v} + P(z)$$

Die zwischen den Filmgrenzflächen wirkenden Kräfte werden "long range forces" genannt und sind von der Schichtdicke des Filmes abhängig. Die "long range forces" wirken im Bereich von $\approx 5\text{ nm}$ bis 100 nm . Sie setzen sich überwiegend aus den van der Waalsschen Kräften, den elektrostatischen Doppelschichtanteilen und den sterischen Kräften zusammen. Für den Fall, daß die "long range forces" $P(z)$ bei abnehmender Schichtdicke z zunehmen und abstoßend wirken, erhöht sich beim Ausdünnen des Filmes der Energiegehalt $E(z)$ gemäß Gl. {4} (Kurve A der Abb.2). Ein solcher Film, der sein Energieminimum bei einer makroskopischen Schichtdicke hat, ist charakteristisch für den "complete wetting" Fall. Ein makroskopischer Film, der durch anziehend wirkende "long range forces" sein Energieminimum bei einer nahezu unendlich kleinen Schichtdicke hat, wird durch die "long range forces" destabilisiert, dünnt weiter aus und reißt schließlich spontan unter Tropfenbildung (Kurve B). Dies entspricht dem "partial wetting" Fall. Kurve C beschreibt einen metastabilen Film, der erst ab einer bestimmten Schichtdicke instabil wird. Frumkin definiert somit für das "complete wetting" Verhalten: $dE/dz < 0$.

Derjaguin (26) benutzt für seine Berechnungen statt der freien Oberflächenenergie $E(z)$ des Filmes die Veränderung der freien Oberflächenenergie mit der Filmdicke und definiert den "Trenndruck" (disjoining pressure) π , wobei gilt:

$$\{5\} \quad \pi = -(dE/dz)$$

Ein endlicher Kontaktwinkel θ_G existiert demnach, wenn der "Trenndruck" negativ ist.

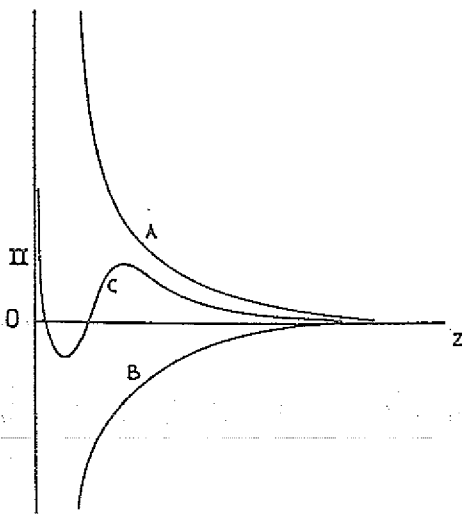


Abb.2: Abhängigkeit des "Trenndruckes" π von der Filmdicke z

Experimentell bestätigt wird der Ansatz u.a. von Aronson (27) und Padday (28). Mohanty (29) wendet das Modell auf Flüssigkeitsfilme im Porenraum an.

Zusammenhang zwischen makroskopischer- und mikroskopischer Benetzbarkeitsbeschreibung

Vor allem de Gennes entwickelte in zahlreichen Publikationen, die in (30) zusammengefaßt sind, die theoretischen Grundlagen des Konzeptes der "long range forces" weiter. Seine Überlegungen werden durch Cazabat (21) und Beaghole (31) bestätigt. De Gennes interpretiert das Benetzbarkeitsverhalten einer nicht flüchtigen Verbindung durch ein 2-Parametermodell (32). Er erweitert damit das Einparametermodell der "long range forces" von Frumkin-Langmuir und Derjaguin, in dem die Energie nur von der Schichtdicke z abhängig ist. De Gennes gliedert die sterischen "long range forces" Frumkins aus und definiert diese zu "short range forces" oder der "energy of zero thickness". Diese quantifiziert er über den Spreitungskoeffizienten S im zweiten Parameter. Voraussetzung ist hier jedoch, daß der Flüssigkeitsfilm nur über "long range forces" verfügt, die frei von elektrischen Doppelschichtanteilen sind. Dieser Ansatz ermöglicht erstmalig eine theoretische Beschreibung der mikroskopischen und makroskopischen Benetzbarkeitsverhältnisse. Weiterhin wird auf eine Abhängigkeit zwischen makroskopischer- und mikroskopischer Benetzbarkeit verwiesen. De Gennes verbindet die klassischen makroskopischen Ansätze mit dem Modell von Frumkin-Langmuir und Derjaguin, indem er die freie Oberflächenenergie $E(z)$ durch eine additive Überlagerung von "short range" Energieanteilen und "long range" Anteilen dargestellt. Sind die "long range forces" von der Waalssche-Kräfte und sind diese der Hamakerkonstante A proportional, gilt:

$$\{4\} \quad E(z) = \sigma_{l,v} + \sigma_{s,l} + P(z)$$

mit

$$\{6\} \quad P(z) = A/12 \pi z^2$$

Es gilt ferner:

$$\{7\} \quad z \rightarrow \infty \quad P(z) \rightarrow 0$$

$$\{8\} \quad z \rightarrow 0 \quad P(z) \rightarrow S$$

Eine positive Hamakerkonstante A im Ansatz von de Gennes entspricht einer negativen Lifschitzschen Hamakerkonstante $A_{1,3,2}$.

De Gennes (32) unterscheidet je nach dem Vorzeichen der beiden Parameter folgende mögliche Fälle für das Benetzbarkeitsverhalten einer nichtflüchtigen Flüssigkeit auf einem idealen Festkörper.

1) $S > 0$ und $A > 0$

Beim Ausdünnen eines Films entspricht eine positive Hamakerkonstante A einer steigend abstoßenden Wechselwirkung der "long range" van der Waalsschen Kräfte ($P(z) > 0$).

Hierdurch wächst die freie Oberflächenenergie des Filmes beim Ausdünnen ständig an. Bei ausschließlichem Vorhandensein dieser van der Waalsschen Kräfte liegt das Energieminimum des Filmes bei "unendlicher" (makroskopischer) Filmdicke (Abb.3). Demgegenüber wirkt ein positiver Spreitungskoeffizient S in Richtung auf eine monomolekulare Ausdünnung des Filmes hin. Nach de Gennes entsteht nun im Gleichgewicht ein Film von einer Dicke z , die vom Verhältnis A/S abhängig ist. Die Größe des Spreitungskoeffizienten S kann im Gegensatz zur klassischen Theorie theoretisch gedeutet werden. Ist A/S groß, so ist im Gegensatz zur klassischen Theorie die Dicke des Filmes größer als eine monomolekulare Schicht. Solche Filmdicken wurden experimentell bestätigt. Die Dicke des Films sowie der Meniskusverlauf lassen sich theoretisch ableiten. Der (mikroskopische) Kontaktwinkel des "precursor" Films ist immer $\pi/2$ (30).

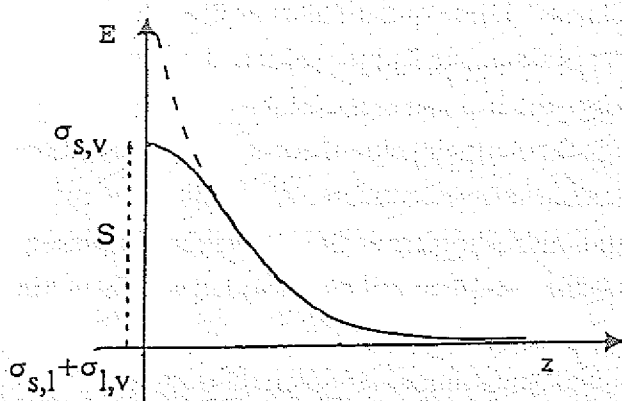


Abb.3: Freie Oberflächenenergie E eines Filmes in Abhängigkeit von der Filmdicke z

2) $S > 0$ und $A < 0$

Die Energiekurve eines Flüssigkeitsfilmes, der über ein energetisches Minimum bei einer endlichen Schichtdicke verfügt, zeigt Abb.4.

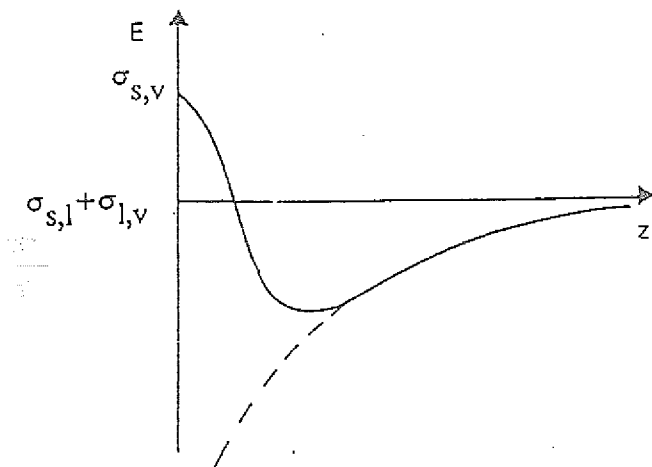


Abb.4: Freie Oberflächenenergie E eines Filmes in Abhängigkeit von der Filmdicke z

Ein mikroskopischer Tropfen zerläuft in diesem Fall zu einem Film mit endlicher Filmdicke. Im Fall eines großen Tropfens (Reservoirs) bildet sich ein makroskopischer Tropfen, den ein "precursor" Film umgibt. Der makroskopische Kontaktwinkel $\varnothing_G$ ist abhängig von der Dicke des "precursor" Films. In einem solchen Fall mißt man einen endlichen, makroskopischen Kontaktwinkel $\varnothing_G$ ("partial-wetting"), obwohl der Festkörper mikroskopisch von dem "precursor" Film benetzt ist. Ein solches Verhalten nennt de Gennes "pseudo partial wetting". Eine weitere Konsequenz ist, daß der Tropfen im Gegensatz zur klassischen Theorie makroskopisch nur begrenzt spreitet, obwohl $S > 0$ ist.

"Pseudo partial wetting" Situationen können auch entstehen, wenn $S < 0$ und $A < 0$ ist. Ist hingegen $S < 0$ und $A < 0$ und hat $E(z)$ kein Minimum bei einer endlichen Filmdicke (Abb.5), sondern steigt monoton an, entsteht der "partial wetting" Fall. Hier bildet der Tropfenmeniskus sowohl bei makroskopischer als auch bei mikroskopischer Betrachtung einen endlichen Kontaktwinkel mit dem Festkörper und ist nicht von einem "precursor" Film umgeben.

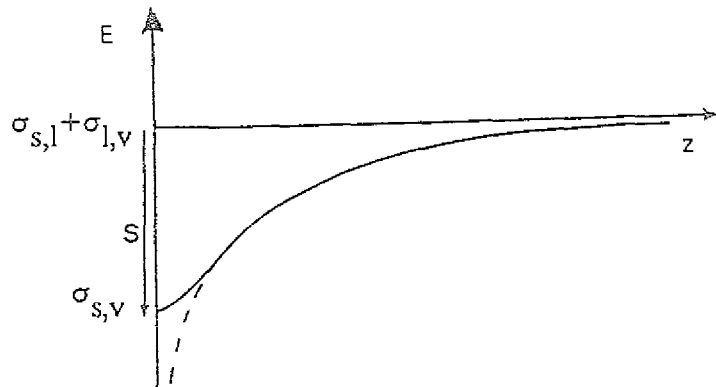


Abb.5: Freie Oberflächenenergie E eines Filmes in Abhängigkeit von der Filmdicke z

2.1.2. Benetzbarkeit eines nicht idealen Festkörpers

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Für aufgeraute oder chemisch heterogene Festkörper ist die Youngsche Gleichung {1} ungültig. Wenzel (33) korrigiert die Youngsche Gleichung durch Einführung eines Rauigkeitsfaktors R und definiert:

$$R = A/A' \quad \begin{array}{l} A : \text{tatsächliche Kontaktfläche} \\ A' : \text{makroskopische (scheinbare) Kontaktfläche} \end{array}$$

danach gilt: {9} $\cos \varnothing_{G \text{ rauh}} = R \cdot \cos \varnothing_{G \text{ glatt}}$

Dieser Ansatz erklärt die experimentellen Beobachtungen, daß bei wachsender Rauigkeit die Kontaktwinkel zunehmen, wenn sie auf glatten Platten 90° übersteigen bzw. abfallen, wenn der Wert auf glatten Platten $<90^\circ$ beträgt. Das thermodynamisch abgeleitete, Wenzelsche Modell ermöglicht die Anwendbarkeit der Youngschen Gleichung auf raue Oberflächen. Der Ansatz von Cassie (34) gestattet die Anwendbarkeit der Youngschen Gleichung auf chemisch heterogene Oberflächen. Beide Ansätze können jedoch das Phänomen der Kontaktwinkelhysterese nicht erklären. Unter der Kontaktwinkelhysterese versteht man die experimentelle Beobachtung, daß sich bei einer vielfachen Wiederholung einer Kontaktwinkelmessung nicht der gleiche Kontaktwinkelwert reproduzieren läßt, sondern daß man ein Werteintervall erhält. Die Grenzwerte dieses Intervalls werden auch gemessen, wenn man die Kontaktwinkel registriert, die sich bei einer Relativbewegung der Flüssigkeit gegenüber dem Festkörper einstellen. Man nennt diese Grenzwerte der Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Richtung der Relativbewegung den "advancing" oder den "receding"

Kontaktwinkel $\theta_{A,R}$. Wird der Festkörper von einem Öl/Wasser-System belegt, so bezieht man den Winkel definitionsgemäß auf die Relativbewegung der wässrigen Phase gegenüber dem Festkörper. Experimentell lassen sich die Winkel $\theta_{A,R}$ durch Neigen der Festkörperplatte (35)(36) oder durch das Vergrößern bzw. Verkleinern des Tropfens (37)(38) bzw. durch das vertikale Ein- oder Austauschen des Festkörpers in die zu untersuchende Flüssigkeit (39)(40) bestimmen. Andrade (41) unterscheidet zwischen zwei Arten der Kontaktwinkelhysterese, die thermodynamisch- und die kinetisch bedingte Hysterese.

Unter der thermodynamisch bedingten Hysterese versteht man diejenigen Anteile der Kontaktwinkelhysterese, die auf der Rauigkeit und der chemischen Heterogenität des Festkörpers beruhen. Die Interpretationen der thermodynamisch bedingten Hysterese folgen überwiegend den Argumentationen von Good (42) sowie von Johnson und Dettre (43). Neumann & Good (44) erweiterte die Modellvorstellungen chemisch bedingter Hysteresen, während Mason (45) die rauigkeitsbedingte Hysterese näher untersuchte. Die für eine rauigkeitsbedingte Hysterese notwendige mittlere Rauigkeit beträgt nach Neumann (46) bei niedrigerenergetischen Festkörpern ungefähr $0,1\mu\text{m}$ und ist texturabhängig. Bei hochenergetischen Festkörpern wird die Grenze als stark systemabhängig bezeichnet. Mason (45) verweist auf Grund seiner Experimente auf die starke Texturabhängigkeit des Kontaktwinkels. Er bezweifelt jeglichen texturunabhängigen Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und der Rauigkeit. Johnson und Dettre (47)(48) untersuchten die auf chemischer Heterogenität beruhende Kontaktwinkelhysterese. Sie halten chemische Heterogenitäten bis zu einer Auflösung von $\leq 0,1\mu\text{m}$ nicht für hysteresebildend, da die von diesen Heterogenitäten ausgehenden Meniskusstörungen gegenüber den thermischen bedingten Fluktuation des Meniskus vernachlässigbar gering sind. Als weitere Konsequenzen werden genannt, daß die niedrig energetischen Anteile des Festkörpers durch den "advancing" Kontaktwinkel charakterisiert werden und daß die "advancing" Kontaktwinkel auf niedrig energetischen Festkörpern meßtechnisch reproduzierbar sind. Die "receding" Winkel charakterisieren den hochenergetischen Teil des Festkörpers und sind auf hochenergetischen Festkörpern besser reproduzierbar als auf niedrig energetischen Festkörpern. Der Bedeckungsgrad einer hochenergetischen Oberfläche durch einen niedrigerenergetischen Festkörper, z.B. einer monomolekularen Tensidschicht, läßt sich nur ungenau durch Angabe des "advancing" Kontaktwinkels angeben. Wie Penn und Miller (49) zeigen, ist die durch chemische Heterogenität bedingte Hysterese zusätzlich von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängig. Bestätigt wird die Aussage in der Arbeit von Teeters (50) sowie von Penn und Bowler (51). Sie charakterisieren in Anlehnung an Zisman (11) den niedrig energetischen Anteil eines chemisch heterogenen Festkörpers über den Wert der Oberflächenspannung einer Modellflüssigkeit, mit der eine Hysterese auftritt.

Die Gründe für eine kinetisch bedingte Hysterese faßt Andrade (41) zusammen. So können die Penetration der Flüssigkeit in die Oberflächenschicht oder flüssigkeitsinduzierte Reorientierungen dieser äußersten Schicht eine Veränderung der freien Oberflächenenergien hervorrufen. Kessaissia (53) sieht in der unterschiedlichen, konfigurativen bedingten Mobilität der verschiedenen funktionellen Gruppen, die die äußerste Molekülschicht des Festkörpers aufbauen, eine weitere Ursache für eine Hysterese. Veränderungen dieser Mobilität beeinflussen über den Entropietherm die freie Oberflächenenergie des Festkörpers und damit sein Benetzbarkeitsverhalten. Die kinetischen Hysteresearten lassen sich mit Hilfe der dynamischen Wilhemy Methode von den thermodynamisch bedingten Hysteresearten unterscheiden. Man erkennt eine kinetische Hysterese daran, daß die Hysteresekurven zeit- und positionsabhängig sind.

Mikroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Die von der genauen Oberflächentextur ausgehende Beeinflussung der Hysterese wird von Cazabat (54) erwähnt. Sie untersuchte das Spreiten eines Tropfens Siliconöles auf einer glatten und einer aufgerauhten Glasoberfläche und zeigte, daß sich Rauigkeiten von $< 1 \mu\text{m}$ hauptsächlich auf den "precursor" Film auswirken, da der eigentliche Tropfen auf diesem "precursor" Film spreitet und so die Rauigkeit bereits weitgehend nivelliert wurde. Nach Cazabat bildet sich ein solcher "precursor film" auch im makroskopischen "partial wetting" Fall aus, wenn der lokale Neigungswinkel des Rauigkeitskanals größer als θ_G ist. Sie sieht darin den Grund für das Spreiten von Flüssigkeiten auf rauhen Oberflächen, die auf glatten Oberflächen nicht spreiten.

2.1.3 Einfluß von Tensiden auf die Benetzbarkeit

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Tensidinduzierte Veränderungen des Kontaktwinkels untersuchte Bose (55)(56).

Ist das Verhältnis zwischen der Diffusionszeit des Tensides und der Relativgeschwindigkeit der Kontaktlinie klein, so läßt sich der Einfluß eines Tensides auf den Kontaktwinkel mit Hilfe der Youngschen Gleichung beschreiben. Bose (57) konkretisiert dieses Verhältnis über die Peclet-Zahl des Systems.

Gemäß der Youngschen Gleichung verändert sich der Kontaktwinkel θ_G , wenn sich das Verhältnis $\sigma_{s,v} - \sigma_{s,l} / \sigma_{l,v}$ ändert. Tenside reichern sich definitionsgemäß an den Grenzflächen an. Eine Tensidzugabe bewirkt eine Abnahme des Kontaktwinkels, wenn sich das Tensid an der Fest/Flüssig-Grenzfläche stärker anreichert als an der Flüssig/Gas-Grenzfläche. Dadurch verringert sich $\sigma_{s,v} - \sigma_{s,l}$ stärker als $\sigma_{l,v}$ was zu einem Anstieg des Kontaktwinkels θ_G mit zunehmender Tensidkonzentration führt. Die Überlegungen lassen sich auch auf Fest-Flüssig/Flüssig Systeme übertragen, indem man statt der Dampfphase der Flüssigkeit eine zweite Flüssigkeit einsetzt. Aronson (58) beobachtete einen Anstieg des Kontaktwinkels von destilliertem Wasser an Quarzplatten gegenüber Tetradeanolösungen, die zunehmende

Konzentrationen von N,N Dimethyldodecylamin enthielten. Er begründet die stärkere Adsorption des Tensides an der Fest/Flüssig-Grenzfläche gegenüber der Flüssig/Gas Grenzfläche mit den möglichen Säure-Base Wechselwirkungen zwischen den Silanol- und Aminogruppen. Die präferentielle Adsorption eines vollständig dissoziierten Tensides wird im Gleichgewicht durch das Gibbssche Gesetz {10} beschrieben

$$\{10\} \quad r = -1/2RT \cdot d\sigma/da$$

r : Überschußaktivität des Tensides

R : Gaskonstante

T : Temperatur in Kelvin

a : Aktivität

Befindet sich ein niedrigerenergetischer Festkörper im Gleichgewicht mit Öl und Wasser, so gilt für das Adsorptionsverhältnis des Tensides zwischen den Grenzflächen fest/flüssig und flüssig/flüssig nach {1,10}:

$$\{11\} \quad d\sigma \cdot \cos \theta_{G_{w,o}} / d\sigma_{w,o} = \Gamma_{s,o} - \Gamma_{s,w} / \Gamma_{w,o}$$

Das Adsorptionsverhältnis des Tensides zwischen den Grenzflächen fest/flüssig und flüssig/flüssig wird durch die Steigung der Geraden $\sigma_{o,w} \cos \theta_{G_{o,w}} f(\sigma_{o,w})$ angegeben.

Mikroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Sonntag (59) beschreibt die theoretischen Auswirkungen einer Elektrolyt- und Tensidzugabe auf die mikroskopische Benetzbarkeit. So wird in Tensidlösungen mit geringer Ionenstärke die Dicke des Filmes durch den elektrostatischen Anteil der "long range forces" bestimmt. Read & Kitschener (60) erwähnen die filmkomprimierende Wirkung von Elektrolytzusätzen ebenso wie Schulze (61) und Aronson (27). Aronson zeigte weiter, daß durch die Zugabe eines nichtionischen Tensides ein sich auf Quarz befindlicher Wasserfilm nicht destabilisiert wurde, obwohl nach der Tensidzugabe makroskopisch ein endlicher Kontaktwinkel gemessen wurde. Der Tensidzusatz bewirkte keine Veränderung der Filmdicke. Schulze (61) beobachtete hingegen bei der Zugabe eines Kationentensides eine starke Beeinflussung der Filmstabilität und der Filmdicke des tensidhaltigen Wasserfilmes. Aronson (62) beschreibt die Abhängigkeit der Filmstabilität von der Konzentration des Kationentensids. Aronson (58) untersuchte die Stabilität eines salzfreien Wasserfilmes auf Quarz in Abhängigkeit vom pH-Wert. Zusätzlich wurde der Film von einer Tetradecanlösung überschichtet, die ein nichtionisches Tensid enthielt. Er zeigte, daß ein solcher Wasserfilm bei den pH-Werten reißt, bei denen die von dem Hydrolysegleichgewicht des Tensides abhängigen Zetapotentiale der Wasser/Öl Grenzflächen ein inverses Vorzeichen zu den Zetapotentialen der Quarz/Wasserfilm

Grenzfläche aufweisen. Aronson (58)(62) und Schulze (61) erwähnen Versuchsergebnisse, die belegen, daß allein die Veränderungen der elektrostatischen Anteile der "long range forces" die beobachteten Filmriße auslösen können.

2.2 Benetzbarkeit an dynamischen Systemen

2.2.1 Benetzbarkeit eines idealen Festkörpers

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Die Größe der Kontaktwinkelhysterese ist auch von der Relativgeschwindigkeit abhängig, mit der sich die Flüssigkeit relativ zum Festkörper bewegt. Während die Eigenbewegung des Meniskusses die "advancing" Winkel verkleinert, führt eine extern erzeugte Relativbewegung zwischen der fluiden und der festen Phase zu einem Anstieg der Kontaktwinkelwerte. Einen historischen Überblick findet man bei Huh und Scriven (63). Sie unterteilen diese Abhängigkeit ebenso wie Schwartz und Tejada (64) in drei Bereiche. Der erste Bereich umfaßt Relativgeschwindigkeiten zwischen dem Festkörper und den fluiden Medien von 0-1mm/min, in dem von Elliot und Riddiford (65) kein Einfluß der Geschwindigkeit auf den Kontaktwinkel θ_G beobachtet wurde. Diese Grenze ist allgemein anerkannt. Bei Geschwindigkeiten von 1mm/min-10mm/min werden die Kontaktwinkel stark geschwindigkeitsabhängig. Eine systemunabhängige Korrelation zwischen der Veränderung des Kontaktwinkels mit zunehmender Geschwindigkeit ist nicht möglich, da die hydrodynamischen Einwirkungen von z.B. viskosen Kräften auf das Profil des Meniskus fließraten- und systemabhängig sind. Versuche solcher Korrelationen sind bei Hoffman (66) Gutoff (67) und Ström (68) beschrieben. Untersuchungen von Johnson und Dettre (69) verweisen hingegen auf eine nur äußerst geringe Abhängigkeit der θ_A bzw. θ_R von der Geschwindigkeit. Sie postulieren ferner, daß Systeme mit einer großen statischen Kontaktwinkelhysterese auch eine größere Abhängigkeit der Kontaktwinkel von der Geschwindigkeit aufweisen.

Mikroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Hansen (70) und Radoev (71) verweisen auf die hydrodynamischen Abweichungen des Meniskusverhaltens bei Schichtdicken unter 0.1µm.

2.2.2 Benetzbarkeit eines nicht idealen Festkörpers

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Morrow (72) erwähnt ein nahezu geschwindigkeitsunabhängiges Verhalten der Kontaktwinkel bei aufgerauten Teflonkappilaren.

2.2.3 Einfluß von Tensiden auf die Benetzbarkeit

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Ist die Relativgeschwindigkeit der Kontaktlinie klein gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit, so läßt sich der dynamische Tensideinfluß durch das in Abschnitt 3.1.3 erwähnte

Gleichgewichtsmodell beschreiben. Das dort erwähnte Modell ist jedoch nicht anwendbar, wenn die Diffusionszeit der Tenside groß gegenüber der Relativgeschwindigkeit der Kontaktlinie ist. So wird eine Abreicherung der Tensidkonzentration gegenüber der Gleichgewichtskonzentration z.B. dadurch ausgelöst, daß im "advancing" Fall eine verstärkte Adsorption durch die sich ständig erneuernde Festkörperoberfläche stattfindet. Bei Systemen mit einer großen Pecletzahl kann auf der anderen Seite eine strömungsbedingte Anreicherung des Tensides nicht mehr durch die Rückdiffusion ausgeglichen werden, was zu einer Anreicherung des Tensides über die Gleichgewichtskonzentration hinaus führt. Hierdurch sinkt der Wert der dynamischen Oberflächenspannung unter den Wert der statischen Oberflächenspannung und wird zeitabhängig. Cazabat (73) und Stuart (74) bestätigen die Vorgänge durch photographische Beobachtungen. Kamath (75) stellte dieses Verhalten von Tensidlösungen mit Hilfe der dynamischen Wilhelmy-Methode fest.

2.3 Benetzbarkeit an idealisierten Erdölreservoirsystemen

2.3.1 Einfluß der Festkörperphase auf die Benetzbarkeit

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Um die Benetzungsunterschiede zu quantifizieren, die aus der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung des Reservoirmaterials resultieren, haben Hjelmeland und Selle (76) Kontaktwinkelmessungen an verschiedenen Mineralien gegenüber Dodecan und Wasser durchgeführt. Sie stellten für Quarz und Calcit ein wasserbenetzbares Verhalten mit Kontaktwinkeln von $\theta_{\text{Quarz}} = 50^\circ$ bzw. $\theta_{\text{Calcit}} = 20^\circ$ bei Raumtemperatur fest, ohne daß sie die Kontaktwinkel näher charakterisierten. Eine Temperaturerhöhung des calcithaltigen Systems auf 70°C führt zu einem Anstieg des Kontaktwinkels auf 40° . Hingegen erwähnt die gleiche Arbeitsgruppe (77) eine Konstanz des Kontaktwinkels bei dieser Temperaturerhöhung. Bei Quarzplatten soll sich die Temperaturerhöhung in Richtung auf eine ausgeprägtere Wasserbenetzbarkeit auswirken. Teeters (50) weist auf eine mit der dynamischen Wilhelmy Methode beobachtete festkörperbedingte Abhängigkeit der Kontaktwinkelhysterese hin. So zeigt Quarz gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser ein wasserbenetzbares Verhalten mit einer kleinen Hystereseschleife, während Calcit- und Dolomitplatten ein hybridbenetzbares Verhalten mit großer Hystereseschleife aufwiesen. Für hybridbenetzte Festkörper gilt, daß $\theta_A > 90^\circ$ und $\theta_R < 90^\circ$ ist. Collins und Melrose (78) berichten von "advancing" Kontaktwinkeln von 35° für Quarz, 80° für Calcit und 134° für Graphit gegenüber Wasser/Toluol-Systemen. Mc Caffery (79) quantifiziert den θ_A -Winkel an Quarz gegenüber Oktan oder Dodecan und destilliertem Wasser auf $< 10^\circ$. Treiber (9) berichtet von Kontaktwinkelmessungen an Quarzplatten, die mit destilliertem Wasser und Decan konditioniert wurden. Er beobachtete nach 2000- stündiger Konditionierung einen Verbleib des Kontaktwinkels bei ca. 0° . Der Austausch von Decan durch eine Kohlenwasserstoffmischung von Decan, Undecan und Dodecan führte zu einem Anstieg des Kontaktwinkels auf 20° - 40° . Mc Caffery (79) erwähnt einen θ_A -Winkel zwischen 30° und 40°

von Quarz gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser. Lowe (80) bestimmte auf einer Carrara-Marmorplatte einen Kontaktwinkel von $\varnothing_A = 30^\circ$ an der Grenzfläche destilliertes Wasser/Paraffinöl. Eine Equilibrierung der Marmorplatte in destilliertem Wasser bewirkte einen Anstieg des Kontaktwinkels auf 50° . Israelachvili (81)(82) bestätigte eine durch die Adsorption erdöleigener, grenzflächenaktiver Verbindungen an Glimmer bedingte Ölbenetzbarkeit. Er quantifiziert die Dicke der Adsorptionsschicht auf ca. 40 Å. Morrow (7)(83) hält eine monomolekulare Belegung für wahrscheinlich. Dubey und Waxmann (84) bewiesen die monomolekulare Beschichtung verschiedener Mineralien mit Asphaltenen aus Lösungen unpolarer Lösungsmittel. Besonderes Interesse galt dem Adsorptionsmechanismus der grenzflächenaktiven Verbindungen. Lowe (80) zeigte, daß die Wasserlöslichkeit der erdöleigenen Tenside ausreichend sein kann, um die Adsorption der Tenside mit Hilfe einer vorgelagerten Diffusion durch den Wasserfilm erklären zu können. Hjelmeland und Selle (77) bestimmten die Kontaktwinkel gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser, wobei das Dodecan öllösliche Tenside verschiedener Acidität enthielt. Der Zusatz von Stearinsäure zum Dodecan führte am Calcit zu einem ölbenetzbaren Verhalten. Der Zusatz von Cholestanol induzierte sowohl am Calcit als auch am Quarz einen Kontaktwinkel von 55° , während ein Tetradecanolzusatz am Calcit einen höheren Kontaktwinkel induzierte als am Quarz ($\varnothing_{\text{Quarz}} = 36^\circ$; $\varnothing_{\text{Calcit}} = 75^\circ$). Gegenüber einer hexadecylaminhaltigen Dodecanlösung war Quarz ölbenetzbar mit einem Winkel von $\varnothing_A = 146^\circ$, während Calcit wasserbenetzbar war ($\varnothing_A = 56^\circ$). Neumann (85) untersuchte Benetzbarkeitsveränderungen, die durch Zugaben von Naphthensäuren zu Dekalin am Calcit und am Sandstein gegenüber destilliertem Wasser induziert werden. Mungan und McCaffery (86) beschrieben Benetzbarkeitsveränderungen am Quarz und am Calcit nach Zugaben von Stearinsäure und Octadecylamin zu Dodecan. Morrow (87) zeigte, daß der Zusatz von niedrigmolekularen Heteroverbindungen an Quarz, Calcit und Dolomit zwar die Wasserbenetzbarkeit verringerte, nicht aber zu einer Ölbenetzbarkeit der Mineralien gegenüber Decan und destilliertem Wasser führte. Die Zugaben von Stickstoffverbindungen führte an Quarz überwiegend zu größeren Kontaktwinkeln als an Dolomit. Gestützt auf weitere zahlreiche Publikationen vermerkt Anderson (88), daß der Zusatz einzelner, relativ niedrigmolekularer Tenside im Sinne eines Säure-Base-Verhaltens gedeutet werden kann. Gonzalez (89)(90) untersuchte die Benetzbarkeitsverhältnisse an polierten Mineralplatten gegenüber destilliertem Wasser und erdölasphalten- bzw. erdölharzhaltigen Toluollösungen. An Calcitplatten beobachtete er größere Kontaktwinkel als an Quarzplatten. Für den Fall, daß die gemessenen Kontaktwinkel Gleichgewichtswinkel sind, steht seine Beobachtung im Widerspruch zu den Ergebnissen von Collins und Melrose (78). Sie zeigten, daß die an asphaltbeschichteten Substraten beobachteten Kontaktwinkel substratunabhängig sind. Treiber (9) wies den Einfluß des Festkörpermateriels auf die Benetzbarkeit an realen Erdöl/Formationswasser-Systemen nach, indem er eine besonders verbreitete Ölbenetzbarkeit an carbonatischen Lagerstätten aufzeigte. Er erwähnt aber auch, daß in einigen Fällen sowohl am Quarz als auch am Calcit

und Gips ölbenetzbares Verhalten aufgetreten sei. Weiterhin stellte er fest, daß an Gipsplatten eine starke Wasserbenetzbarkeit gegenüber den Erdöl/Formationswasser-Systemen beobachtet wurde, die am Calcit ein ölbenetzbares Verhalten zeigten. Hjelmeland und Larrondo (91) geben einen Kontaktwinkel von 170° für ein Erdöl/Formationswasser/Calcit-System an. Eine Temperaturerhöhung von 20°C auf 60°C verringerte den Kontaktwinkel auf 18° . Die Umnetzung wird in (92) mit Hilfe eines Modells veranschaulicht. Der ebenfalls untersuchte Einfluß des Druckes auf die Benetzbarkeit wird als gering eingestuft. Bartlett (93) untersuchte die Benetzbarkeit an Quarz gegenüber 13 korrespondierenden Erdöl/Formationswasser-Systemen. Quarz zeigte ein wasserbenetzbares Verhalten. Hjelmeland und Selle (77) untersuchten 4 Erdöle mit den korrespondierenden Formationswässern auf Quarzplatten. Sie fanden bei Temperaturen von 20°C - 80°C nur ein wasserbenetzbares Verhalten der Quarzkörper. Weiterhin untersuchten sie (76) 6 Nordseeöl/Formationswasser-Systeme und fanden bei Raumtemperatur für Quarz und Calcit ein wasserbenetzbares Verhalten. Eine Temperaturerhöhung von 20°C auf 70°C führte bei beiden Mineralien zu einem Anstieg der Kontaktwinkel. Bei 70°C wurden am Calcit eine Ölbenetzbarkeit und am Quarz eine Wasserbenetzbarkeit gefunden. Ein Reservoir-Flüssigkeits-Paar wurde auch gegenüber Kaolinit vermessen. Der Kaolinit war bei Temperaturen von 20°C - 50°C konstant wasserbenetzbar mit Kontaktwinkeln um 20° . Hjelmeland und Selle gehen ebenso wie Treiber von einem mineralabhängigen Benetzbarkeitszustand der Lagerstätte aus.

2.3.2 Einfluß der Erdölphase auf die Benetzbarkeit

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Denekas (94) betonte, daß vor allem die in den Erdölrückständen angereicherten, erdöleigenen Tenside Erdöllagerstätten hydrophobieren. Israelachvili (81)(82) bestätigte dies. Denekas erwähnte aber auch die benetzbarkeitsverändernde Wirkung der leichteren Siedeschnitte und sieht in den niedermolekularen und basischen Verbindungen eine Schlüsselfraktion. Cuiec (95)(96) zeigte in seinen Ergebnissen, daß nur Siedeschnitte oberhalb 350°C benetzbarkeitsverändernd wirken. Er stellte weiter fest, daß der Zusatz niedermolekularer polarer Säuren und Basen zu den verwendeten unpolaren Erdölen zu keiner Ölbenetzbarkeit führte. Cuiec (97) sieht keinen Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit und dem Gehalt der Erdöle an Stickstoff, Säuren, Basen, Erdölharzen und Aromaten. Er erwähnte aber einen Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit und den Schwefel- bzw. Asphaltengehalten der Erdöle. Crocker und Marchin (98) sehen jedoch an Stelle der Asphaltene die "polare Gruppe" der ASTM-2007 Trennung als benetzbarkeitsbestimmende Fraktion an. Donaldson (99) stellte eine abnehmende Wasserbenetzbarkeit fest, wenn der Erdölphase ein Extrakt zugegeben wird, in welchem die polaren Erdölverbindungen angereichert sind. Morrow (87) schreibt resümierend, "daß die primäre Quelle der benetzbarkeitsverändernden Substanzen die hochmolekularen, polaren

Anteile des Erdöles einschließlich der Asphaltene sind." Diese Anteile werden von Anderson (88), Seifert (100)(101), Eglinton(102), Oppenländer(103) und Dodd (104) chemisch näher charakterisiert. Denekas und Dunning (105) betonen die Wichtigkeit der Porphyrine innerhalb der polaren Gruppe. Callaghan (106) und Haardt (107) erwähnen die besondere Bedeutung der Carbonsäuren und Phenole, Schram (108) und Cooke (109) die Naphthensäuren. Cason (110) und Seifert (111) verweisen auf einzelne Isoprenoidsäuren. Gonzalez (89) erweitert den Anteil der benetzbarkeitsverändernden Fraktionen um die Gruppe der Erdölharze, ohne diese jedoch näher zu beschreiben.

2.3.3 Einfluß des Formationswassers auf die Benetzbarkeit

Makroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Israelachvili (81) und Chan (112) zeigten, daß geringste Wassermengen auf der Festkörperoberfläche das Adsorptionsverhalten der Tenside stark beeinflussen. Eine Verringerung der adsorbierten Asphaltmenge durch den Wasserfilm erwähnen Collins und Melrose (78). Die Beeinflussung der Adsorption durch die Salinität und den pH-Wert der Formationswasserphase beschreibt Anderson (88). So kann durch eine Erhöhung des pH-Wertes an carbonatischen Trägern eine Inversion der Oberflächenladung bewirkt werden, wodurch sich das präferentielle Adsorptionsverhalten ionischer Tenside verändert. Eine Variation des pH-Wertes kann auch zu einer Änderung des Ionisationszustands oder des molekularen Aufbaues des erdöleigenen Tensides führen. So reagieren die erdöleigenen Carbonsäuren in elektrolytfreien Formationswässern durch Alkalizusatz zu wasserlöslichen Seifen. Hierdurch kann eine ölbenetzbare Lagerstätte hydrophilisiert werden. In stark elektrolythaltigen Formationswässern werden diese Seifen jedoch schwerlöslich, adsorbieren auf der Mineraloberfläche und unterstützen eine Hydrophobierung der Lagerstätte. Den Einfluß, den die Zugabe des wasserlöslichen Tensides CTAB (Cethyltrimethylammoniumbromid) bzw. des SDS (Sodiumdodecylsulfat) auf die Benetzbarkeit von Quarz und Calcit gegenüber Dodecan ausübt, beschrieb Mungan und McCaffery (86). Anderson (88) Treiber (9) sowie Brown und Neustädter (114) erwähnten eine hydrophobierende Wirkung durch geringste, im ppm-Bereich liegende Zusätze mehrwertiger Metallkationen. Die negativ geladenen Mineraloberflächen werden durch die Sorption der mehrwertigen Kationen positiviert, was zu einer vergrößerten Adsorptionsaffinität des Festkörpers gegenüber den mehrheitlich anionischen Tensiden des Erdöles führen kann.

Mikroskopische Benetzbarkeitsbeschreibung

Geht man davon aus, daß wasserbenetzbares Reservoirgestein solange nicht sorptionsinduziert hydrophobiert werden kann, solange das Gestein von einem Formationswasserfilm umgeben ist, so sollte eine Korrelation zwischen der Benetzbarkeit des Gesteins und der Wasserfilmstabilität bestehen. Es wird weiter angenommen, daß eine sorptionsinduzierte Hydrophobierung nur möglich ist, wenn der das Gestein umgebende Formationswasserfilm

reißt. Ein solcher Riß findet statt, wenn gemäß dem Frumkinschen- Derjaguinschen-Modell Filmstabilitäten auftreten. Neustadter (114) übertrug die Ergebnisse der Filmstabilitätsmessungen von Aronson (27)(58) auf die Benetzbarkeit von Erdöllagerstätten. Takamura (115) und Hall (116) interpretieren ebenso wie Buckley (117)(118) und Hirasaki (119) ihre Ergebnisse mit Hilfe dieses Ansatzes. Israelachvili (120)(121) verwies zusätzlich auf die oszillierende Eigenschaftveränderung makroskopischer Flüssigkeitsparameter, wenn sich die Flüssigkeiten in kleinsten Poren befinden. Er beschrieb deshalb die van der Waalsschen "long range forces" mit Hilfe einer oszillierenden Funktion. De Gennes berücksichtigt dieses oszillierende Verhalten in seinen jüngsten Modellen. Salathiel (88) erklärt mit diesem mikroskopischen Ansatz das Entstehen der "mixed wettability" von Erdölreservoirs, die besonders leicht zu entölen sind und deshalb eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung besitzen.

3.0 PROBLEMSTELLUNG UND ZIELSETZUNG

Auf Grund der Komplexität des Systems "Reservoirgestein-Erdöl/Formationswasser" ist es bis heute nicht gelungen, eine eindeutige Korrelation zwischen den Eigenschaften des Systems und seiner Benetzbarkeit herzustellen. Das Reservoirgestein besitzt aufgerauhte, chemisch und physikalisch heterogene Oberflächen. Das Rohöl enthält verschiedene, chemisch nicht definierte, hochmolekulare grenzflächenaktive Verbindungen. Das Formationswasser besteht aus verschieden zusammengesetzten Elektrolytmischungen. Die Untersuchung der Benetzbarkeitsverhältnisse, die beim Einmigrieren des Erdöles in die Lagerstätte bzw. beim produktionsbedingten Ausfließen des Erdöles aus dem Porenraum vorliegen, erfordern zudem die Berücksichtigung fließbedingter Einflüsse. Weiterhin wird die Benetzbarkeit einer Lagerstätte durch die Temperatur beeinflusst.

Ziel dieser Arbeit ist der Versuch, durch Systemvereinfachungen die makroskopische Benetzbarkeit einer Erdöllagerstätte mit Benetzbarkeitseigenschaften der beteiligten Phasen zu korrelieren. Es sollten besonders Einflußgrößen ermittelt werden, die eine Hydrophobierung der Lagerstätte bewirken.

Die bisherigen Untersuchungen (88) berichten überwiegend von Benetzbarkeitsveränderungen, die durch die Variation einer Flüssigphaseneigenschaft an einem Festkörper ausgelöst werden. Nicht bekannt ist eine systematische Studie, in der die vom Festkörpermateriale ausgehenden Einflüsse auf die Benetzbarkeit gegenüber verschiedenartigen idealisierten Öl/Wasser-Systemen untersucht wurde. Um festzustellen, ob die Benetzbarkeit einer Erdöllagerstätte überwiegend von der Zusammensetzung des Öl/Wasser-Systems abhängig ist oder ob auch das Reservoirgestein benetzbarkeitsbeeinflussend oder benetzbarkeitsbestimmend sein kann, sollte untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen festkörperbedingte Benetzbarkeitsveränderungen auftreten.

Um rauhigkeitsbedingte Benetzbarkeitsveränderungen zu vermeiden, sollte die Benetzbarkeit polierter Festkörperplatten bestimmt werden. An polierten Festkörperplatten läßt sich die Benetzbarkeit über den Kontaktwinkel θ_G quantifizieren, der sich zwischen dem Festkörper und dem Öl/Wasser-Meniskus ausbildet. In einem Reservoirgestein, in dem die naturgegebene Morphologie die Benetzbarkeit stark beeinflusst, wird die Benetzbarkeit mittels des Amott-Tests oder des USBM-Tests bestimmt. Solche Untersuchungen waren nicht Gegenstand der Arbeit. Um die chemische und physikalische Heterogenität des Festkörpers zu minimieren, sollten die Kontaktwinkelmessungen an definierten Reservoirmineralien durchgeführt werden. Da die meisten Erdöllagerstätten aus Sandstein- bzw. Kalkstein- oder Dolomitformationen aufgebaut sind und Tone, Feldspäte und Glimmer als Nebenbestandteile enthalten, sollten Quarz, Doppelspat, Calcit und Dolomit sowie Kaolin, Albit und Muskovit in ihrem Benetzbarkeitsverhalten bestimmt werden. Weiterhin sollten erstmalig auch Benetzbarkeitsuntersuchungen an Erdölmuttergesteinen durchgeführt werden. Ein Erdölmuttergestein ist reich an organischem Material, das unter dem Einfluß von Temperatur

und Zeit Kohlenwasserstoffe gebildet und abgegeben hat. Octan, Dodecan oder Hexadecan sollten als Modellöle für ein paraffinisches, Toluol für ein aromatisches Grundöl verwendet werden. Den hochmolekularen, grenzflächenaktiven Erdölkomponenten kommt bei der sorptionsbedingten Hydrophobierung einer Erdöllagerstätte eine zentrale Rolle zu. Es sollte deshalb auch untersucht werden, ob in Anwesenheit von Tensiden Benetzbarkeitsunterschiede an Modellsystemen auftreten. Dabei sollten sowohl die durch eine orientierte, monomolekulare Belegung der Mineralplatten induzierten Benetzbarkeitsveränderungen quantifiziert werden als auch Benetzbarkeitsveränderungen bestimmt werden, die durch die Sorption der Tenside aus ihrer Lösung hervorgerufen werden. Es waren Kontaktwinkelmessungen an chemisch definierten Tensidsystemen durchzuführen als auch an Toluollösungen, in denen undefinierte, erdöleigene Tenside gelöst waren. Um abschätzen zu können, ob ein festkörpermateriellbedingter Einfluß auf die Benetzbarkeit auch nach einer langen Kontaktzeit zwischen der Gesteinsoberfläche und dem Erdöl besteht, sollten die zu vermessenden Mineralplatten einen längeren Zeitraum in den idealisierten Erdölphasen konditioniert werden. Der Einfluß der Reservoirtemperatur auf die Benetzbarkeit sollte dadurch bestimmt werden, daß die Festkörperplatten sowohl bei 20° als auch bei 80°C konditioniert wurden. Der elektrolytbedingte Einfluß des Modellformationswassers auf die Benetzbarkeit der Festkörper war durch die Zugabe verschiedener Elektrolyte zum destilliertem Wasser zu ermitteln. Durch die Messung dynamischer Kontaktwinkel $\theta_{A,R}$ sollten die fließbedingten Einflüsse berücksichtigt werden.

4.0 MESSMETHODIK

Dynamische Wilhelmy-Methode

Dynamische Kontaktwinkel $\varnothing_{A,R}$ werden hauptsächlich mittels der "sessile drop Methode" oder der "dynamischen Wilhelmy Methode" bestimmt (122). Bei der "sessile drop Methode" wird das zu untersuchende Flüssigkeitspaar auf die polierte Festkörperplatte gelegt und der Öl/Wasser Kontaktwinkel mittels eines Goniometers abgelesen. Die Methode verfügt über den Vorteil, daß nur wenig Flüssigkeit benötigt wird und auch nur auf einer Seite eine kleine Fläche des Festkörpers poliert werden muß. Auch können Untersuchungen zur Druckabhängigkeit des Kontaktwinkels leicht durchgeführt werden. Für die Bestimmung dynamischer Kontaktwinkel ist die Methode aber weniger geeignet, da ein lineares Vergrößern des Tropfenvolumens nicht einer linearen Fortbewegungsrate der Kontaktlinie entspricht. Auch entspricht das geringe Erdöl/Formationswasser-Verhältnis nicht den natürlichen Gegebenheiten. Ebenfalls nachteilig ist die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tropfengröße sowie die nur diskontinuierliche und manuelle Datenauswertung an transparenten Öl/Wasser-Systemen. Die "dynamische Wilhelmy Methode" bestimmt im Gegensatz zur "sessile drop Methode" den Kontaktwinkel indirekt. Taucht man eine glatte Festkörperplatte senkrecht in die zu untersuchende Flüssigkeit, so übt die Flüssigkeit eine Kraft auf den Festkörper aus für die gilt:

$$\{12\} \quad F = \sigma \cdot P \cdot \cos \varnothing_{A,R,G}$$

Die Messung der Kontaktwinkel $\varnothing_{A,R,G}$ wird bei der dynamischen Wilhelmy-Methode auf eine Kraftmessung $F(\text{mN})$ zurückgeführt. Um den Kontaktwinkel zu berechnen, müssen die Oberflächen- bzw./Grenzflächenspannung $\sigma(\text{mN/m})$ und der Umfang des Körpers $P(\text{m})$ bekannt sein. Dynamische Kontaktwinkelmessungen können leicht durchgeführt werden, da die jeweilige Tauchgeschwindigkeit der Platte mit der Geschwindigkeit der Kontaktlinie gleichzusetzen ist. Die Aufzeichnung von Kraft/Weg-Diagrammen mittels elektronischer Datenverarbeitung ermöglicht eine kontinuierliche und zeitabhängige Darstellung der Benetzbarkeitsverhältnisse. Sorptionsbedingte Veränderungen oder durch chemische Heterogenitäten ausgelöste Einflüsse auf den Benetzungszustand können leicht detektiert werden. Nachteilig ist der erhöhte Flüssigkeitsbedarf und die Forderung nach einem seitenunabhängigen Verhalten des Tauchkörpers.

Für die Beantwortung der in dieser Arbeit zu untersuchenden Fragestellungen ist die sorptionsinduzierte Benetzbarkeitsveränderung von zentraler Bedeutung. Die Quantifizierung der dynamischen Kontaktwinkel erfolgte deshalb mittels der dynamischen Wilhelmy Methode.

Die Messungen erfolgten mit einem umgebauten Tensiometer der Firma Lauda. Die Anzeigegenauigkeit des induktiven Kraftaufnehmers wurde durch den Einbau eines Meßsignalstabilisators auf $\pm 0.002 \text{ mN/m}$ verbessert. Der Meßwert blieb über die Dauer der Messung stabil. Der Anbau eines induktiven Längenmeßsystems ermöglichte eine

Positionszuordnung des Meßgefäßes auf $\pm 0.1\text{mm}$. Mit Hilfe eines Programmes wurden die Kraft/Weg Diagramme aufgezeichnet und die Kontaktwinkel mit Hilfe der Formel {12} errechnet. Ein Temperiergefäß ermöglichte Konditionierungen bei erhöhten Temperaturen (Abb.6).

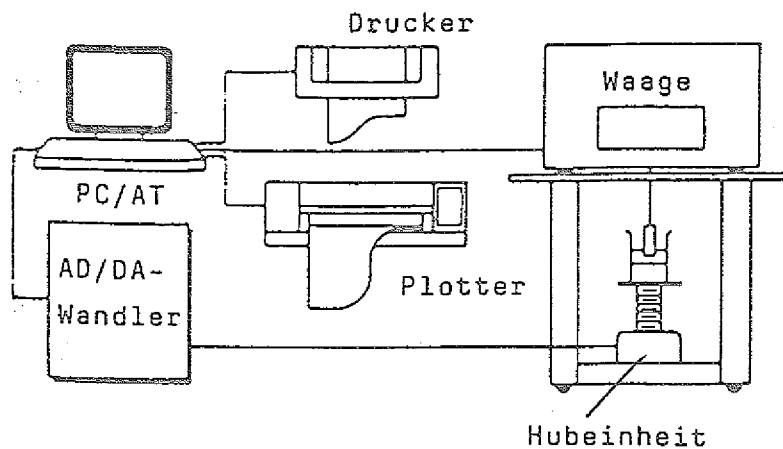


Abb.6: Versuchsaufbau zur Kontaktwinkelmessung nach der dynamischen Wilhelmy-Methode

Langmuir-Blodgett-Technik

Mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik wird die Fähigkeit der Substanzen untersucht, Oberflächenfilme auf Phasen zu bilden, in denen die Substanzen nur äußerst gering löslich sind (123) (124). Dazu wird die Untersuchungssubstanz in gelöster Form auf die Oberfläche der Phase (Subphase) aufgebracht. Die Subphasenoberfläche ist durch eine starre und eine bewegliche Barriere begrenzt. Das Lösungsmittel verdampft und der zurückbleibende Film wird bei der Verkleinerung der Oberfläche durch die Bewegung der Barriere komprimiert. Bewegen sich die Moleküle frei und unabhängig voneinander und liegen die Längsachsen der Moleküle parallel zur Oberfläche, so spricht man von einem "gasförmigen" Film.

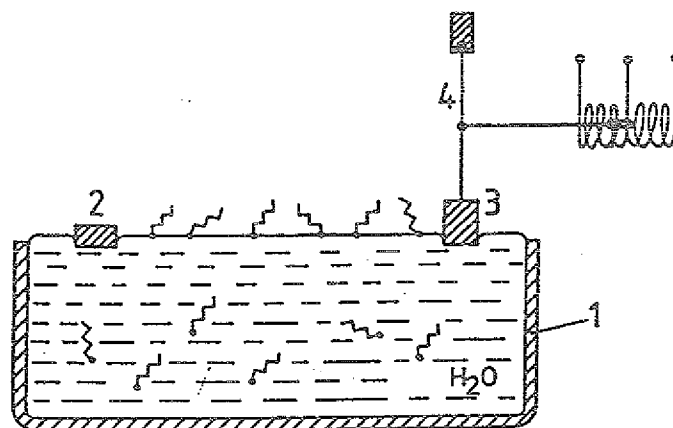


Abb.7: Schematischer Aufbau eines Langmuir-Blodgett-Trogs. 1. Trog, 2. bewegliche Barriere, 3. feste Barriere, 4. induktiver Kraftaufnehmer

Verfügen die Moleküle über einen hydrophilen- und über einen hydrophoben Anteil und orientieren sie sich gemäß der Abb.8, so spricht man von einem "kondensierten" Film. Hat die Subphase die Oberflächenspannung σ_0 und beträgt die Oberflächenspannung der Subphase mit einem Film σ , so definiert man einen Filmdruck π , mit $\pi = \sigma_0 - \sigma$.

Der Filmdruck ist die resultierende Kraft, die an der Barriere pro Längeneinheit angreift bzw. die Kraft, die man auf die Barriere ausüben muß, um sie an einer spontanen Bewegung in Richtung π zu hindern. Durch Aufzeichnen des Filmdrucks π in Abhängigkeit von der Ausdehnung der Subphasenoberfläche (Schub-Flächen-Isotherme) läßt sich die Fähigkeit der Untersuchungssubstanz beschreiben, eine kondensierte, monomolekulare Schicht zu bilden. Die Ausbildung einer solchen Monoschicht äußert sich in einem starken Anstieg des Filmdruckes π bei einer nur geringfügigen Verkleinerung der Subphasenoberfläche. Ist die Subphasenoberfläche und die Anzahl der zugegebenen Moleküle bekannt, so läßt sich der Platzbedarf eines Moleküls errechnen.

Zur Übertragung eines kondensierten Filmes von der Subphasenoberfläche auf die Mineralkörper wurde das Mineral in die Subphase zur Hälfte eingetaucht, bevor das Tensid auf die Subphase aufgebracht wurde. Das Tensid wurde anschließend auf der Subphase gespreitet. Beim Herausziehen der Mineralien haften die hydrophilen Gruppen des Filmes an der Platte und belegten die untere Hälfte der Mineralplatte mit einem monomolekularen Film.

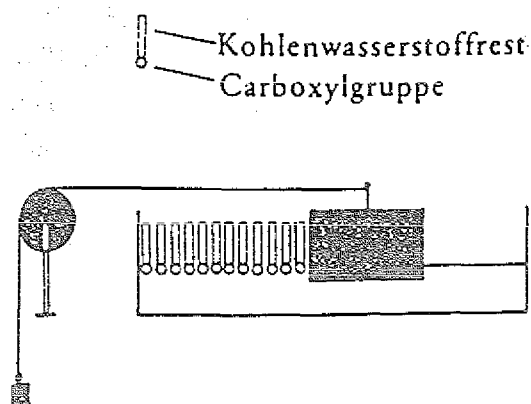


Abb.8: Kondensierte, monomolekulare Schicht eines Tensides in einem Langmuir-Blodgett-Trog (123)

5.0 EXPERIMENTELLE ARBEITEN, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Kontaktwinkel kann durch kleinste Mengen an Verunreinigungen stark beeinflusst werden. Die verwendeten Substanzen wurden deshalb vor jeder Messung sehr sorgfältig gereinigt. Um Fremdionen-, bzw. Weichmachereinflüsse auszuschließen, wurden nur Quarzgefäße, bzw. Gefäße aus weichmacherfreien Kunststoffen verwendet.

5.1 Probenvorbereitung

Destilliertes Wasser

Das verwendete, destillierte Wasser wurde zunächst durch eine zweifache Destillation des Leitungswasser vorgereinigt. Dieses Wasser wurde kurz vor Gebrauch in einer Quarzdestille erneut zweifach destilliert und in einem Ultraschallbad entgast. Zur Qualitätskontrolle wurde die spezifische Leitfähigkeit β und die Oberflächenspannung des Wassers σ_W herangezogen. Die Oberflächenspannung wurde mit einem Lauda Tensiometer mittels der Ringmethode bestimmt. Die Werte sind Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen:

$$\beta_W : 0,78 \text{ (}\mu\text{S/cm)} \pm (0,18 \text{ }\mu\text{S/cm)} \quad \sigma_W : 71,5 \text{ mN/m} \pm 0,2 \text{ mN/m}$$

Elektrolyte

Die verwendeten Elektrolyte verfügten über eine Reinheit >99,99 %. Sie wurden von der Firma Aldrich Chemie bezogen.

Organische Verbindungen

Alle organischen Verbindungen wurden von der Aldrich-Chemie bezogen. Pentan wurde ungereinigt eingesetzt. Octan, Dodecan, Hexadecan und Toluol wurden chromatographisch gereinigt. Als Adsorptionsmittel wurde eine Mischschüttung aus Suprapur 1 (Merck) und Kieselgel (Merck Art 10184) verwendet. Die Säulenlänge betrug 60 cm, die Säulenbreite 4 cm. Die Schüttung wurde mittels eines Vibrators kompaktiert und nach ungefähr 2 l Flüssigkeitsdurchsatz ausgetauscht. Ein Ausschütteln der organischen Phasen mit Schwefelsäure oder Natronlauge führte zu keinem weiteren Reinigungseffekt. Zur Reinheitskontrolle der verwendeten organischen Phasen wurden die Oberflächenspannungen σ der Verbindungen gemessen. Alle organischen Verbindungen wurden von der Aldrich-Chemie bezogen.

$$\begin{array}{ll} \sigma_{\text{Octan}} : 21,4 \text{ mN/m} & \sigma_{\text{Dodecan}} : 25,4 \text{ mN/m} \\ \sigma_{\text{Hexadecan}} : 27,6 \text{ mN/m} & \sigma_{\text{Toluol}} : 27,1 \text{ mN/m} \end{array}$$

Die Oberflächenspannungswerte blieben unter den Meßbedingungen über einen Zeitraum von 1h konstant.

Die gemessenen Oberflächenspannungswerte stimmen mit den Daten gereinigter Phasen von Neumann (44) und von Landold (128) überein. Die Meßergebnisse von Penn und Bowler (51) bestätigen den Wert der Oberflächenspannung von Hexadecan.

Mineralien und Gesteine

Bei den Quarzplatten handelte es sich um ein technisches Produkt mit dem Namen Herasil 1 (Heraeus). Die anderen Mineralkörper wurden entweder aus der Mineraliensammlung der Technischen Universität Clausthal oder von der Firma Krantz (Bonn) bezogen. Es wurden die folgenden Mineralien und Gesteine verwendet:

<u>Mineral/Gestein</u>	<u>Fundort</u>
Quarz	technisches Produkt
Doppelspat	Chihuahua (Mexiko)
Calcit (polykristallin)	Winterberg
Kalkstein	Winterberg
Calcit/Kalktein	Winterberg
Dolomit	Schlern (Dolomiten)
Albit	Tuftane (Norwegen)
Kaolin	Elba (Italien)
Muskovit	Erje (Norwegen)
Muttergestein "Harderode"	Harderode (Deutschland)
Muttergestein "Wickensen"	Wickensen (Deutschland)
Reservoirgestein	Deleni (Rumänien)

Die Mineralkörper wurden unter ausschließlicher Verwendung von Leitungswasser als Sägeschmiermittel in planparallele Platten geschnitten.

Die Benetzbarkeitseigenschaften der Mineralkörper müssen unabhängig von der verwendeten Reinigungsprozedur sein. In der Literatur werden verschiedene Reinigungsprozeduren für Quarz- und Calcitplatten erwähnt (125)(86). Es wurden für Quarz Reinigungen mittels Chromschwefelsäure, Nitriersäure und konzentrierter Wasserstoffperoxidlösung durchgeführt. Die Platten blieben dabei 24 h lang im Reinigungsbad und wurden mehrmals mit destilliertem Wasser abgespült. Abschließend wurden sie in einer dreigliedrigen Reinigungskaskade in destilliertem Wasser von Resten anhaftender Reinigungsflüssigkeit befreit. Die Meßgefäße aus Quarz wurden vor jeder Messung nach der gleichen Vorgehensweise gereinigt. Die Entfernung der Reinigungsmittelreste erfolgte hier jedoch durch vierstündiges Ausdampfen der Gefäßinnenseite mit Dampf des destillierten Wassers in einer Dampfapparatur aus Quarz. Die Güte der Reinigung wurde durch die Größe des Kontaktwinkels θ_A bestimmt, den destilliertes Wasser an den gereinigten Quarzplatten gegenüber Dodecan

ausbildete. An vollständig gesäuberten Quarzplatten wird ein Kontaktwinkel von 0° erwartet (9)(86). Es wurden folgende Werte beobachtet:

$\varnothing_A$ Chromschwefelsäure	$5^\circ\text{-}46^\circ$
$\varnothing_A$ Nitriersäure	0°
$\varnothing_A$ Wasserstoffperoxid	$20^\circ\text{-}39^\circ$

Die an Quarzplatten beobachtete Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Reinigungsprozedur wird auch von Mc Caffery (86) gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser gefunden. Er definiert die Mineralien (Quarz und Calcit) bei einer völligen Wasserbenetzbarkeit als ideal gereinigt ($\varnothing_A = \varnothing_R = 0^\circ$). Eine völlige Wasserbenetzbarkeit wurde an in Nitriersäure gereinigten Quarzplatten gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser beobachtet. Die erhöhten Kontaktwinkelwerte an mit Chromschwefelsäure gereinigten Quarzplatten könnten durch die Sorption mehrwertiger Ionen ausgelöst werden. Wie mit Diphenylcarbazon nachgewiesen wurde, waren nach der Equilibrierung mit destilliertem Wasser noch "Dichromatanionen" an der Quarzoberfläche sorbiert. Wie Messungen im Rahmen dieser Arbeit zeigten, vergrößern sich die Kontaktwinkel an Quarz durch die Sorption mehrwertiger Ionen.

Die Reinigung der Quarzplatten erfolgte deshalb mit Nitriersäure. Die Oberflächen der anderen Mineralien wurden dadurch gesäubert, daß sie unter Anwendung eines speziellen Vakuumprobekalters ohne Klebstoff- oder Harzzusatz poliert wurden. Die Poliergeschwindigkeit betrug 60 Umdrehungen/min. Als Poliermittel wurde eine Aufschlämmung von Al_2O_3 in destilliertem Wasser eingesetzt. Die anfängliche Korngröße des Al_2O_3 von $9\mu\text{m}$ wurde dabei sukzessiv auf $0,3\mu\text{m}$ verringert. Die beidseitig frisch polierten Platten wurden anschließend mehrmals mit destilliertem Wasser abgespült und anhaftendes Poliermittel mit Ultraschall in einem Wasserbad entfernt.

5.2 Messung der Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannungen der beteiligten Phasen müssen gemäß Gleichung {12} für die Berechnung des Kontaktwinkels bekannt sein. Sie wurden mit Hilfe der Ringmethode nach Du Nouy bestimmt. Dabei wurde der durch Ausglühen gereinigte Platinring in die Wasserphase eingetaucht, nachdem die Wasseroberfläche nach einer 30 minütigen Equilibrierungszeit mit einer Kapillare durch Absaugen gereinigt worden war. Anschließend wurde die Wasserphase mit der organischen Phase überschichtet. Nach weiteren 2 Stunden der Equilibrierung wurde mit der Messung begonnen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 5 Messungen bei $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Die Werte blieben über einen Zeitraum von 1 Stunde konstant.

a) Systeme ohne Tensidzusatz

Tab.1: Grenzflächenspannung σ zwischen Kohlenwasserstoff und destilliertem Wasser bei 20°C

Org. Phase	Grenzflächenspannung σ (mN/m)
n-Octan	50.1 ± 0.2
n-Dodecan	50.6 ± 0.2
n-Hexadecan	52.0 ± 0.2
Cyclohexan	50.3 ± 0.3
Toluol	35.5 ± 0.1

Tab.2: Grenzflächenspannung σ zwischen Kohlenwasserstoffgemischen {Vol.%} und destilliertem Wasser bei 20°C

Gemisch	Grenzflächenspannung σ (mN/m)
99% n-Octan / 1% n-Hexadecan	49.7 ± 0.2
50% n-Octan / 50% n-Hexadecan	51.4 ± 0.2
99% Toluol / 1% n-Hexadecan	34.8 ± 0.2
50% Toluol / 50% n-Hexadecan	44.7 ± 0.2

b) Systeme mit Tensidzusatz

Tab.3: Grenzflächenspannung σ zwischen org. Phase und wässrigen SDS-(Na-Dodecylsulfat) Lösungen bei 20°C

Meßsystem	Grenzflächenspannung σ (mN/m)
n-Hexadecan / 0.01mM wässrige SDS Lösung	48.3 ± 0.3
n-Hexadecan / 0.1mM wässrige SDS Lösung	45.0 ± 0.2
n-Hexadecan / 1mM wässrige SDS Lösung	32.4 ± 0.2
Toluol / 0.01mM wässrige SDS Lösung	33.2 ± 0.3
Toluol / 0.1mM wässrige SDS Lösung	30.6 ± 0.3
Toluol / 1mM wässrige SDS Lösung	19.3 ± 0.3

Tab.4: Grenzflächenspannung σ zwischen org. Phase und wässrigen DTAB- (Dodecyltrimethylammoniumbromid) Lösungen bei 20°C

Meßsystem	Grenzflächenspannung σ (mN/m)
n-Hexadecan / 0.01mM wässrige DTAB Lösung	50.2 ± 0.2
n-Hexadecan / 0.1mM wässrige DTAB Lösung	46.7 ± 0.2
n-Hexadecan / 1mM wässrige DTAB Lösung	38.4 ± 0.3
Toluol / 0.01mM wässrige DTAB Lösung	33.7 ± 0.2
Toluol / 0.1mM wässrige DTAB Lösung	32.7 ± 0.2
Toluol / 1mM wässrige DTAB Lösung	25.4 ± 0.2

Tab.5: Grenzflächenspannung σ zwischen org. Phase und 0.1 mM wässrigen Mischensidlösungen bei 20°C (1,7 Vol.% bzw. 3,4 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung und 98,3 Vol.% bzw. 96,6 Vol.% 1 mM SDS-Lösung)

Meßsystem	Grenzflächenspannung σ (mN/m)
n-Hexadecan / 98.3% SDS + 1.7% DTAB	13.8 ± 0.5
n-Hexadecan / 96.6% SDS + 3.4% DTAB	10.7 ± 0.5
Toluol / 98.3% SDS + 1.7% DTAB	14.9 ± 0.4
Toluol / 96.6% SDS + 3.4% DTAB	10.5 ± 0.4

Tab.6: Grenzflächenspannung σ zwischen tensidhaltiger Hexadecanphase und destilliertem Wasser bei 20°C

Organische Phase	Grenzflächenspannung σ (mN/m)
1mM stearylalkoholhaltige n-Hexadecan Lösung	46.1 ± 0.2
1mM stearinsäurehaltige n-Hexadecan Lösung	45.8 ± 0.2

Tab.7: Grenzflächenspannung σ zwischen stearinsäurehaltiger Hexadecanlösung und 1mM wässriger Tensidlösung bei 20°C

Meßsystem	Grenzflächenspannung σ (mN/m)
1mM stearinsäurehaltige n-Hexadecan Lösung / 1mM wässrige SDS Lösung	16.8 ± 0.2
1mM stearinsäurehaltige n-Hexadecan Lösung / 1mM wässrige DTAB Lösung	16.3 ± 0.4

Tab.8: Grenzflächenspannung σ zwischen erdölfraktionshaltiger Toluolphase (50mg Erdölfraktion auf 170ml Toluol) und destilliertem Wasser bei 20°C

Organische Phase	Grenzflächenspannung σ (mN/m)
Rohölhaltige Toluollösung	30.0 ± 0.2
Dispersionsmittelhaltige Toluollösung	28.3 ± 0.2
Erdölharzhaltige Toluollösung	25.6 ± 0.2
Erdölaspaltenhaltige Toluollösung	31.4 ± 0.2

Die gemessenen Grenzflächenspannungswerte zwischen den tensidfreien Phasen stimmen mit den Literaturdaten überein. Die Dodecan/Wasser-Grenzflächenspannung wurde von Janczuk (129) und von Mc Caffery (79) mit 51,1 mN/m angegeben. Landold (128) bestimmte die Octan/Wasser- und die Cyclohexan/Wasser-Grenzflächenspannung zu 51,0 mN/m. Mc Caffery (79) gab 50,8 mN/m für die Grenzflächenspannung Octan/Wasser an. Enthält die organische Phase π -Elektronen, so vergrößern sich die Wechselwirkungen zwischen der organischen Phase und Wasser, wodurch sich die Grenzflächenspannung verkleinert. Die Toluol/Wasser Grenzflächenspannung ist daher kleiner als die Grenzflächenspannungen n-Alkan/Wasser. Die Toluol/Wasser-Grenzflächenspannung wurde von Landold mit 35,7 mN/m angegeben. Aus der Übereinstimmung der gemessenen Grenzflächenspannungen mit den Literaturdaten wird gefolgert, daß die verwendeten Phasen frei von grenzflächenaktiven Kontaminationen sind.

Der Austausch des Hexadecans durch eine 1 mM stearinsäurehaltige Hexadecanlösung verringerte die Grenzflächenspannung Hexadecan/destilliertes Wasser nur von 52,1 mN/m auf 46,1 mN/m (Tab.6) . Mc Caffery (86) bestätigt die geringe Grenzflächenaktivität der Stearinsäure an der Grenzfläche Dodecan/destilliertes Wasser. Er bestimmte die Grenzflächenspannung zu 44,2 mN/m.

Eine Zugabe von SDS bzw. von DTAB zum destillierten Wasser verringert die Grenzflächenspannung Hexadecan/wässrige Tensidlösung stärker als die Grenzflächenspannung Toluol/destilliertes Wasser (Tab.3,4). Gemäß der Gibbsschen Gleichung {10} ist das Gefälle der Kurve $\sigma_{\text{ö/w}} f(\text{Aktivität des Tensids in der Lösung})$ proportional zur Anreicherung des Tensids in der Grenzschicht. Setzt man eine Äquivalenz zwischen Aktivität und Konzentration voraus, so entnimmt man dem größeren Gefälle der Kurven $\sigma_{\text{ö/w}} f(c_{\text{Tensid}})$ an der Grenzfläche Hexadecan/wässrige Tensidlösung, daß sich sowohl SDS als auch DTAB an der Grenzfläche Hexadecan/wässrige Tensidlösung stärker anreichert als an der Grenzfläche Toluol/wässrige Tensidlösung (Abb.9,10).

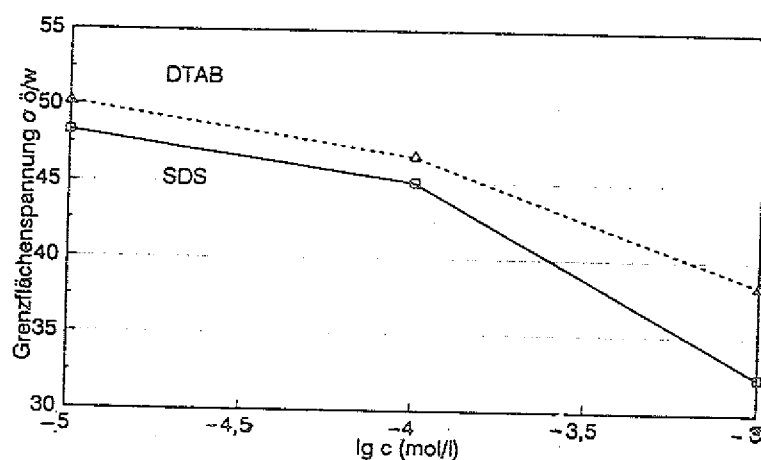


Abb.9: Grenzflächenspannung $\sigma_{\text{ö/w}}$ zwischen Hexadecan/wässrigen Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Art des Tensids in der wässrigen Lösung

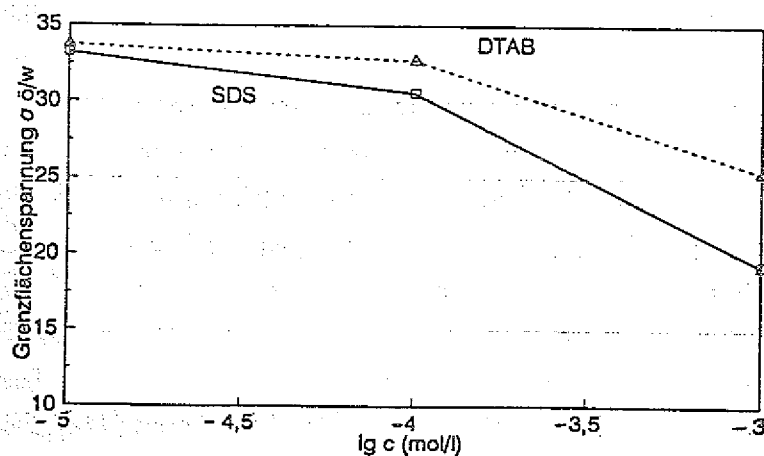


Abb.10: Grenzflächenspannung $\sigma_{\text{ö/w}}$ zwischen Toluol/wässrigen Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Art des Tensids in der wässrigen Lösung

Das Gefälle der Kurve $\sigma_{\delta/w} f(c_{\text{Tensid}})$ nimmt bei beiden Tensiden sowohl gegenüber Hexadecan als auch gegenüber Toluol mit zunehmender Tensidkonzentration zu. Demzufolge steigen an beiden organischen Phasen die Grenzschichtkonzentrationen der Tenside mit zunehmender Konzentration des Tensides in der Lösung an. Die Grenzflächenspannungen Toluol/wässrige Tensidlösung und Hexadecan/wässrige Tensidlösung werden durch SDS stärker erniedrigt als durch eine äquimolare Tensidzugabe von DTAB. Die Grenzflächenaktivität von SDS ist demzufolge an beiden Grenzflächen größer als die von DTAB.

Enthält entweder das destillierte Wasser DTAB oder SDS oder das Hexadecan Stearinsäure, so werden sich die Tenside jeweils an der Grenzfläche Hexadecan/Wasser gegenüber ihren jeweiligen Lösungskonzentrationen anreichern und dadurch die Grenzflächenspannung verringern (Tab.3,4,6).

Enthält sowohl das Hexadecan Stearinsäure als auch das destillierte Wasser DTAB oder SDS (Tab.7), so wird die Grenzflächenspannung stärker erniedrigt als wenn das System Hexadecan/destilliertes Wasser nur in einer Phase ein Tensid enthält.

Wird das Kationtensid DTAB in destilliertem Wasser gelöst, so bildet sich an der Grenzschicht Hexadecan/wässrige DTAB-Lösung ein Tensidfilm aus parallel zueinander angeordneten DTAB-Kationen aus, in dem die Moleküllängsachse des Tensids senkrecht zur Phasengrenzfläche orientiert sind. Die hydrophilen Gruppen sind hydratisiert und zeigen zur wässrigen Phase, während die Alkylgruppen zur organischen Phase orientiert sind. Beim Lösen des Aniontensids SDS in Wasser besteht der Grenzflächenfilm aus parallel zueinander angeordneten Dodecylsulfatanionen. Die Packungsdichte der DTAB-Kationen ist in einem solchen Grenzflächenfilm durch die gegenseitige Abstoßung der hydratisierten Tensidkationen (Tensidanionen) begrenzt.

Enthält das destillierte Wasser DTAB und das Hexadecan Stearinsäure, so sind beide Tenside bestrebt, sich an der Grenzfläche anzureichern. An der Grenzfläche bildet sich deshalb ein Mischtensidfilm aus. Die Stearinsäure ist an der Phasengrenze zu destilliertem Wasser nur zu einem geringen Teil dissoziiert. Durch den Einbau von Stearinsäure in einen Film aus DTAB-Kationen wird die elektrostatische Abstoßung zwischen den hydratisierten DTAB-Kationen verringert, wodurch sich der Filmdruck (Packungsdichte) des Grenzflächenfilms vergrößert. Dies führt zu der beobachteten Absenkung der Grenzflächenspannung gegenüber den Systemen, die nur ein Tensid enthalten. Die Verringerung der Grenzflächenspannung durch Zusatz von nichtionischen Tensiden zu wässrigen Lösungen von ionischen Tensiden ist bekannt (144). Der Einbau eines Stearatmoleküls in einen Grenzflächenfilm schirmt positive Ladungen in einem Grenzflächenfilm stärker ab als negative Ladungen. Die Grenzflächenspannung ist deshalb zwischen der stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und den wässrigen DTAB-

Lösungen geringer als die Grenzflächenspannung zwischen der stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und äquimolaren wässrigen SDS-Lösungen.

Erdöle und Erdölfraktionen enthalten grenzflächenaktive Verbindungen. Die Grenzflächenspannungen zwischen erdöhlhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser (Tab.8) sind deshalb geringer als die Grenzflächenspannung zwischen Toluol und destilliertem Wasser. Die Grenzflächenspannung zwischen der erdölharzhaltigen Toluollösung und destilliertem Wasser ist geringer als die Grenzflächenspannung zwischen den anderen erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destillierten Wasser. Die grenzflächenaktiven Substanzen sind deshalb in der erdölharzhaltigen Toluollösung entweder zahlenmäßig am stärksten angereichert oder aber am stärksten grenzflächenaktiv.

Ghosh (130) beschreibt die Zunahme der Grenzflächenspannung mit steigendem Elektrolytgehalt. Die Grenzflächenspannung wird danach in erster Näherung durch eine 0,1 mol Zugabe eines Elektrolyten zu destilliertem Wasser nur geringfügig vergrößert. Zur Berechnung der Kontaktwinkel wurden deshalb die Grenzflächenspannungswerte der elektrolytfreien Systeme verwendet.

5.3 Kontaktwinkelmessung

Die gesäuberten Meßgefäße wurden mit 170 ml der wässrigen Phase gefüllt und abgedeckt. Nach 30 Minuten wurde die Oberfläche mit Hilfe einer Kapillare durch Absaugen gereinigt und die zu vermessende Platte in die wässrige Phase gegeben. Die Oberfläche wurde nach einer Stunde erneut durch kurzes Absaugen gereinigt, bevor die wässrige Phase tropfenweise mit 170 ml der organischen Phase überschichtet wurde. Das sogenannte Öl/Wasser-System wurde anschließend 18 Stunden unter Lichtausschluß zur Equilibrierung stehengelassen. Die Platte wurde mit dem induktiven Kraftaufnehmer verbunden und in die Nähe der Öl/Wasser-Grenzfläche positioniert. Kraft und Weg wurden zu Null gesetzt (Abb.11). Die Messung begann mit dem Aufzeichnen der Kraft/Weg-Kurve in der "receding" Fahrweise. Durch Absenken des Meßgefäßes wurde die Platte aus der wässrigen Phase in die organische Phase eingetaucht. Hierdurch konnten näherungsweise die Verhältnisse des Einmigrierens von Erdöl in die wassergesättigten Lagerstättenporen simuliert werden. Die Kraft nimmt wegen der Abnahme des Auftriebs zu. Die beim beginnenden Eintauchen der Platte anfängliche Verringerung des "receding" Kontaktwinkels führt solange zu einer zusätzlichen Kraftzunahme bis der "receding" Winkel erreicht ist (Kanteneffekt). Nach dem Erreichen des "receding" Winkels ist der Kraftanstieg linear, solange der Kontaktwinkel entlang der Platte konstant ist. Das vollständige Eintauchen der Platte in die organische Phase äußert sich in einem plötzlichen Abriß des Flüssigkeitsmeniskus von der Platte, wodurch die Kraft im Fall einer Wasserbenetzbarkeit sprunghaft abnimmt.

Im Fall einer Ölbenetzbarkeit nimmt die Kraft an dieser Stelle zu (Abb.12). Aus der Größe der Kraftdifferenz wurde der Kontaktwinkel $\varnothing_{R1}$ nach der Gleichung {12} berechnet. Um nur die von der Größe des Kontaktwinkels abhängige Kraftdifferenz zu erhalten, werden die auftriebsbedingten Veränderungen der Kraftdifferenz eliminiert. Dies geschieht dadurch, daß die Kraftdifferenz an der Stelle gemessen wird, an der sich die Plattenunterhälfte in Höhe der Öl/Wasser-Grenzfläche befindet. Die Abwärtsbewegung des Meßgefäßes wurde gestoppt, wenn sich die gesamte Platte 1 Minute lang in der organischen Phase befand. Die Kraft blieb solange konstant. Die Platte wurde anschließend entweder wieder der Öl/Wasser Grenzfläche zugeführt oder verblieb verschieden lange Zeiträume in der organischen Phase, bevor der Eintauchvorgang in die wässrige Phase begann. Die Platten, die gleich wieder durch eine Aufwärtsbewegung des Meßgefäßes der Öl/Wasser Grenzfläche zugeführt wurden, werden in der Folge als "unkonditioniert" bezeichnet. Durch einen verlängerten Aufenthalt der Platte in der organischen Phase (Konditionierung) wurde der Einfluß abgeschätzt, den eine längere Kontaktzeit des idealisierten Erdöles auf die Benetzbarkeit des Probenmaterials ausübt. Beim Durchqueren der Phasengrenze wurde über die Größe der durch den Meniskusansprung bedingten Kraftdifferenz der "advancing"

Kontaktwinkel $\varnothing_{A1}$ errechnet. Dieser Kontaktwinkel ist für die Abschätzung der Benetzbarkeitsverhältnisse beim Wasserfluten der Lagerstätte bedeutsam. Die Standardgeschwindigkeit der Ein- und Austauschgeschwindigkeit während des Zyklus betrug 1,7 mm/min. Die Konditionierungszeit war in der Regel 72 Stunden.

Um den Einfluß der Konditionierung auf den "receding" Winkel zu untersuchen, wurde ein 2. Meßzyklus angeschlossen. Durch eine erneute Absenkung des Meßgefäßes wurde die Platte dabei wieder vollständig in die organische Phase eingetaucht und $\varnothing_{R2}$ errechnet. Die unteren Plattenteile verbleiben, meßtechnisch bedingt, bei einer kurzfristigen Kontaktierung geringfügig länger in der wässrigen Phase als die oberen Plattenteile. Der zeitliche Unterschied ist von der Plattenlänge abhängig. Die Plattenoberkante befand sich 10 s in der wässrigen Phase. Anschließend wurde die Platte ohne eine Konditionierung wieder in die wässrige Phase eingetaucht, wobei $\varnothing_{A2}$ berechnet wurde. Die Differenz zwischen $\varnothing_{A2}$ und $\varnothing_{A1}$ beschreibt den Einfluß, den ein kurzzeitiger Wasserkontakt auf die Benetzbarkeit der konditionierten Platte ausübt. Die konditionierte Platte blieb daraufhin den gleichen Zeitraum in der wässrigen Phase, mit der sie in der organischen Phase konditioniert worden war (in der Regel 72 Stunden).

Abschließend wurde ein 3. Meßzyklus gefahren, um weitere Aussagen über die Reversibilität der Konditionierung zu treffen. Ist der $\varnothing_{A,i}$ - oder der $\varnothing_{R,i}$ -Winkel $\leq 30^\circ$, so wird die Platte als stark wasserbenetzbar bezeichnet. Liegen die Winkel zwischen 50° und 90° , so wird die Platte als schwach wasserbenetzbar bezeichnet.

Weiterhin wurden die Platten bzgl. ihrer Oberflächenrauigkeit mittels eines Perthometers (Mahr-Perthen-S6P) charakterisiert. In einem Perthometer wird das von einer Tastspitze erfaßte Oberflächenprofil in analoge, elektrische Meßsignale induktiv umgewandelt und aus dem Rauigkeitsprofil der arithmetische Mittelwert R_A aller Abweichungen des Rauigkeitsprofils von der Mittellinie erfaßt. Der auch als mittlere Rauigkeit der Oberfläche bezeichnete Wert R_A war an den Platten kleiner $1\mu\text{m}$. Es wurden in der Regel die Kontaktwinkel aufgezeichnet, wenn die Reproduzierbarkeit innerhalb von $\pm 3^\circ$ lag.

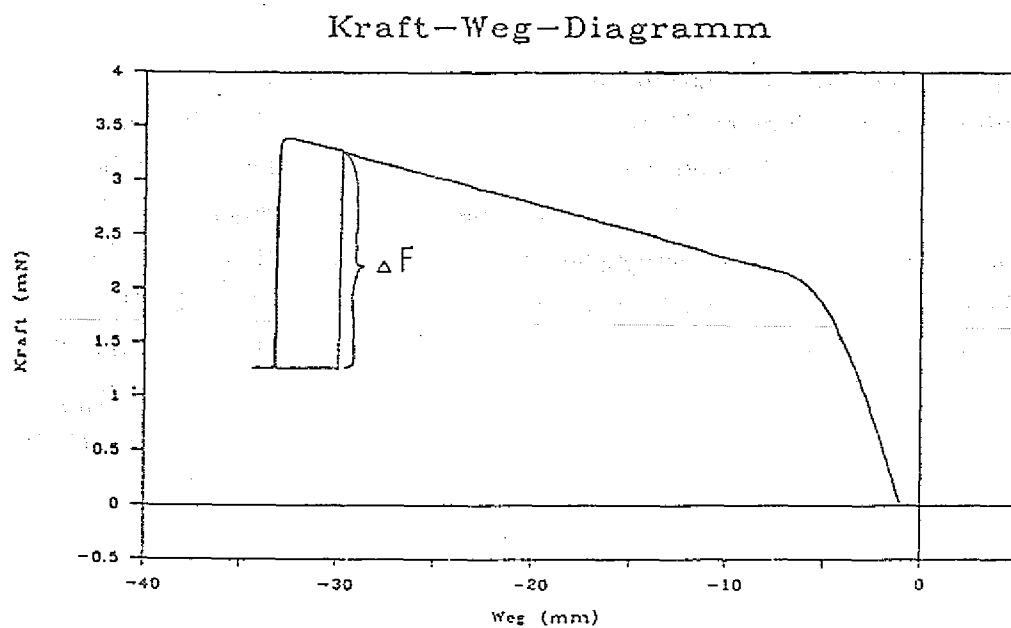


Abb.11: Originales Kraft-Weg-Diagramm an einem wasserbenetzbaren Probekörper

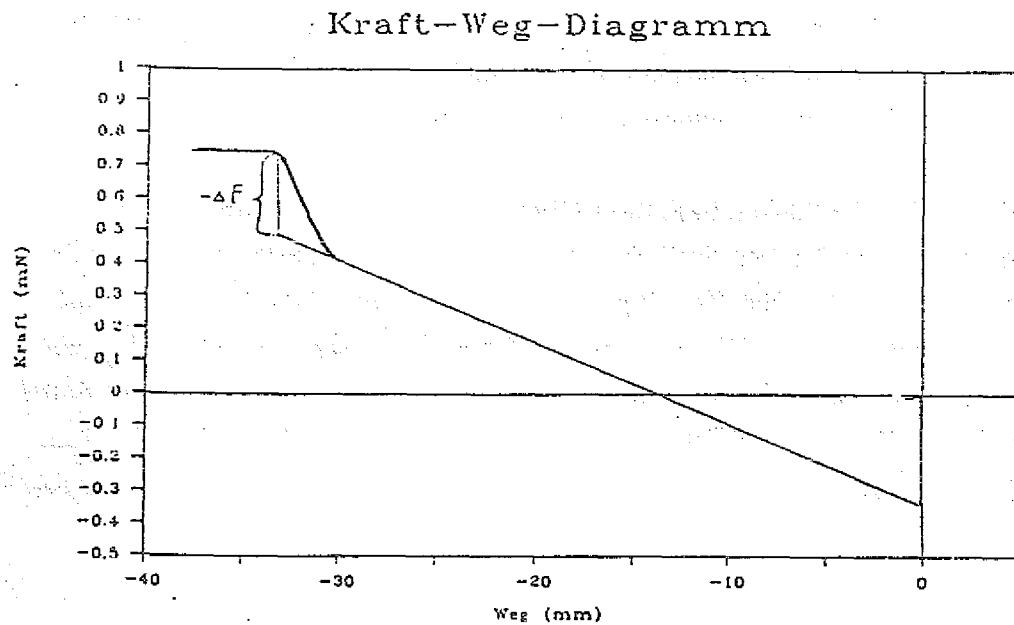


Abb.12: Originales Kraft-Weg-Diagramm an einem ölbenetzbaren Probekörper

5.3.1 Kontaktwinkelmessungen in Systemen ohne Tensidzusatz

Als Modellformationswasser wurde jeweils destilliertes Wasser verwendet.

5.3.1.1 Kontaktwinkelmessungen an Quarz

Die Erdölphase wurde durch einen Kohlenwasserstoff simuliert. n-Octan, n-Dodecan bzw. n-Hexadecan dienten als Modellsubstanzen für ein paraffinisches Rohöl. Cyclohexan wurde stellvertretend für ein naphthenisches- und Toluol für ein aromatisches Rohöl verwendet.

Tab.9: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Octan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
0°	---/20°C	0°	-	-	-	-
0°	72h/20°C	29°	0°	26°	0°	26°
0°	72h/80°C	21°	0°	18°	0°	16°
0°	145h/80°C	17°	0°	14°	0°	11°

Unkonditionierter Quarz ist gegenüber Octan/destilliertes Wasser völlig wasserbenetzbar. Eine 72stündige Konditionierung bei 20°C hydrophobiert den Quarz nur geringfügig. Auch nach der Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C bleibt Quarz gegenüber Octan und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar mit $\phi_{A,R}$ -Winkeln $< 30^\circ$. Der ϕ_{A1} -Winkel ist nach Konditionierung bei 80°C kleiner als nach Konditionierung bei 20°C.

Tab.10: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Dodecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
0°	---/20°C	0°	-	-	-	-
0°	14h/20°C	15°	0°	12°	-	-
0°	72h/20°C	28°	0°	28°	-	-
0°	72h/20°C	32°	0°	32°	0°	29°
0°	145h/20°C	36°	0°	35°	-	-
0°	72h/80°C	51°	42°	51°	40°	49°
0°	72h/110°C	96°	86°	94°	84°	93°

Unkonditionierter Quarz ist auch gegenüber Dodecan/destilliertes Wasser völlig wasserbenetzbar. Nach einer 72stündigen Konditionierungszeit der Platten bei 20°C steigt der ϕ_{A1} -Winkel auf 28° bzw. 32° an. Der "receding" Winkel bleibt bei 0°. Die

Verlängerung der Konditionierungszeit auf 145 h führt nur zu einem geringen weiteren Anstieg des ϕ_{A1} -Winkels. Die Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C bewirkte hingegen einen starken Anstieg des ϕ_{A1} - und ϕ_{R2} -Winkels. Die "advancing"- und "receding" Winkel wurden an den konditionierten Platten durch einen kurzzeitigen Wasserkontakt nicht verändert. Nach einer 72stündigen Konditionierung von Quarz bei 110°C wird an den Quarzplatten gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser bzgl. des ϕ_{A1} -Winkels eine Ölbenetzbarkeit festgestellt. Der "receding" Winkel steigt auf 86° an.

Tab.11: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
0°	---/20°C	0°	-	-	-	-
0°	19h/20°C	22°	0°	22°	3°	18°
0°	72h/20°C	27°	12°	27°	12°	22°
0°	72h/20°C	26°	12°	26°	12°	23°
0°	72h/20°C	27°	12°	27°	12°	24°
0°	72h/20°C	26°	10°	25°	10°	23°
0°	30d/20°C	29°	14°	28°	14°	26°
0°	72h/50°C	41°	20°	37°	11°	30°
0°	72h/80°C	58°	53°	57°	52°	56°
0°	72h/80°C	57°	55°	58°	54°	56°
0°	72h/110°C	105°	101°	105°	100°	105°

Die unkonditionierten Quarzplatten sind gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser völlig wasserbenetzbar. Die Wasserbenetzbarkeit von Quarz sinkt mit zunehmender Konditionierungszeit. Die Platten bleiben auch nach der Konditionierung wasserbenetzbar. Die Erhöhung der Konditionierungstemperatur führt zu einem starken Anstieg des ϕ_{A1} - und ϕ_{R2} -Winkels. Nach einer 72stündigen Konditionierung bei 110°C zeigt Quarz gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser ein ölbenetzbares Verhalten. Die Erhöhung der Konditionierungstemperatur verkleinert die Kontaktwinkelhysterese. Die kurz bzw. die 72stündige Kontaktierung der konditionierten Platten mit destilliertem Wasser führt nur zu einer geringen Abnahme des "advancing"- und "receding" Winkels.

Tab.12: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Cyclohexan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
0°	18h/20°C	12°	0°	9°	0°	0°
0°	72h/20°C	29°	0°	24°	0°	20°
0°	72h/50°C	30°	0°	25°	0°	20°

Der 18 Stunden lang in Cyclohexan konditionierte Quarz ist gegenüber Cyclohexan und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar. Durch eine Verlängerung der Konditionierungszeit auf 72 Stunden vergrößert sich der ϕ_{A1} -Winkel. Die Erhöhung der Konditionierungstemperatur von 20°C auf 50°C beeinflusst den ϕ_{A1} -Winkel nicht. Die Platten bleiben gegenüber Cyclohexan und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar. Eine erneute Wasserkontaktierung der konditionierten Platten verringert die "advancing" Winkel. Eine Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C war siedepunktsbedingt nicht möglich. Auf das weitere Vermessen cyclohexanhaltiger Systeme wurde deshalb verzichtet.

Tab.13: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
0°	--/20°C	18°	-	-	-	-
0°	--/20°C	16°	-	-	-	-
0°	1h/20°C	21°	-	-	-	-
0°	22h/20°C	29°	0°	18°	0°	15°
0°	72h/20°C	39°	27°	39°	25°	39°
0°	32d/20°C	36°	-	-	-	-
0°	72h/80°C	37°	17°	36°	13°	33°
0°	72h/80°C	39°	15°	36°	12°	31°

Unkonditionierter Quarz ist gegenüber Toluol/destilliertes Wasser stark wasserbenetzbar. Der ϕ_{A1} -Winkel steigt bis zu einer Konditionierungszeit von 72 Stunden auf 39° an. Durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C wird der ϕ_{A1} -Winkel nicht vergrößert. Der "receding" Winkel verringert sich durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur geringfügig.

An unkonditioniertem Quarz sind die Kontaktwinkel gegenüber n-Alkanen und destilliertem Wasser von der Kettenlänge der n-Alkane unabhängig. Die gefundene völlige Wasserbenetzbarkeit der unkonditionierten Quarzplatten gegenüber den n-Alkanen und destilliertem Wasser befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Treiber (3) und Mc Caffery (86). Enthält das Meßsystem Toluol als organische Phase, so beträgt der θ_{A1} -Winkel an unkonditioniertem Quarz 18° . Toluol wird durch Quarz leichter polarisiert als die n-Alkane, wodurch die sorptive Bindung verstärkt wird.

Mit zunehmender Konditionierungszeit nimmt der θ_{A1} -Winkel an Quarz gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser bzw. Toluol und destilliertem Wasser zu (Abb.13).

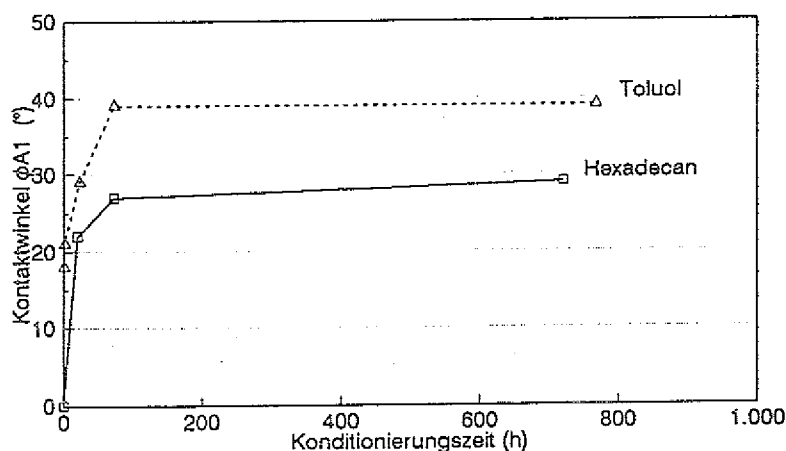


Abb.13: Kontaktwinkel θ_{A1} an bei 20°C konditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser und Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Konditionierungszeit

Der Anstieg des Kontaktwinkels θ_{A1} ist nach einer 72stündigen Konditionierung größtenteils abgeschlossen. Mc Caffery (79) bestätigt das Fehlen einer "längerfristigen" Equilibrierungszeit an Quarz gegenüber Tetradecan und destilliertem Wasser. Er beobachtete gegenüber diesen Flüssigkeiten einen Kontaktwinkelwert von 30° . Dieser Winkel steht in Übereinstimmung mit den gemessenen Kontaktwinkeln von 27° gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser. Munkerud und Hjelmeland (77) berichten von höheren Kontaktwinkel an Quarz ($\theta_A = 44^\circ$, $\theta_R = 14^\circ$) gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser. Diese gegenüber den eigenen Ergebnissen erhöhten Winkel werden jedoch von den Autoren auf die Verwendung von kontaminierten Dodecanphasen zurückgeführt. In (76) erwähnt die gleiche Arbeitsgruppe einen Kontaktwinkel gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser von $\theta_A = 55^\circ$ an Quarz. Der hohe Wert wird ebenfalls auf kontaminierte Phasen zurückgeführt.

Der Kontaktwinkel, der an in Toluol 72stündig konditioniertem Quarz gegenüber Toluol und destilliertem Wasser gemessen wurde ($\theta_{A1} = 39^\circ$), steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Collins (78). Er beobachtete gegenüber Toluol und destilliertem Wasser einen vergleichbar großen Kontaktwinkel von 35° . Die selbst nach einer 2000stündigen Konditionierung von Treiber (9) erwähnte völlige Wasserbenetzbarkeit von Quarz gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen und destilliertem Wasser wurde nicht beobachtet.

Wird Quarz statt in einem n-Alkan in Toluol 72 Stunden bei 20°C konditioniert und der θ_{A1} -Winkel statt gegenüber dem Alkan der Konditionierungsphase und destilliertem Wasser gegenüber Toluol und destilliertem Wasser bestimmt, dann ist der θ_{A1} -Winkel an in Toluol konditioniertem Quarz größer (Abb.14).

Der größere θ_{A1} -Winkel von Quarz gegenüber Toluol und destilliertem Wasser wird auf eine stärkere sorptive Bindung zurückgeführt, die in der im Vergleich zu den n-Alkanen erhöhten Polarisierbarkeit von Toluol begründet ist. Die Größe des Kontaktwinkels ist hingegen davon unabhängig, ob die Konditionierung in einem n-Alkan oder in einem Cycloalkan durchgeführt wird.

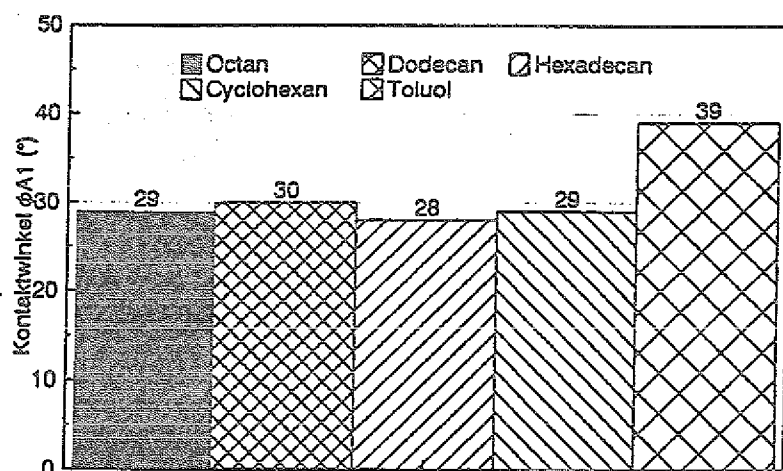


Abb.14: Kontaktwinkel θ_{A1} an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber der Konditionierungsphase/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Konditionierungsphase

Die Umnetzspannungen ($\sigma_{\text{ö/w}} \cdot \cos \theta_{\text{ö/w}}$) sind an in n-Alkanen konditionierten Quarzplatten gegenüber der Konditionierungsphase und destilliertem Wasser nahezu gleich groß (Abb.15). Sie sind größer als nach einer Konditionierung in Toluol. Dies ist auf die größere Grenzflächenspannung und die stärkere sorptive Bindung zwischen Quarz und Toluol zurückzuführen.

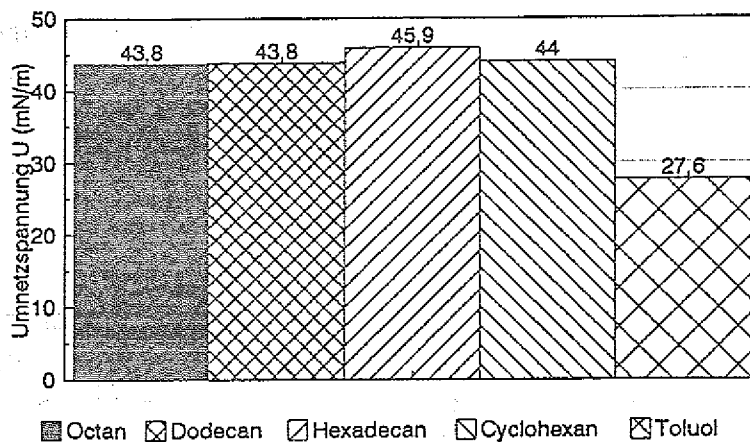


Abb.15: Umspannungen U an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber einer organischen Phase/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Art der organischen Phase

Trabelsi (145) stellte in kalorimetrischen Untersuchungen an Quarz fest, daß die Größe der Benetzungsspannung in der Reihenfolge Wasser >> Toluol > Alkane abnimmt. Er bestätigt damit kalorimetrisch die kleinere Umspannung von Quarz gegenüber Toluol/destilliertes Wasser im Vergleich zu Alkan/destilliertes Wasser. Die größere Benetzungsspannung von destilliertem Wasser im Vergleich zu den organischen Phasen weist auf eine präferentielle Sorption des destillierten Wassers im Vergleich zu den organischen Phasen hin. Die beobachtete Wasserbenetzbarkeit von Quarz ist dadurch verständlich und über spezifische Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) zwischen Quarz und Wasser erklärbar. Die Erklärung makroskopischer Benetzbarkeitsverhältnisse durch eine molekulare Betrachtung ist jedoch nur beschränkt möglich, da sich makroskopische- und mikroskopische Benetzbarkeitsverhältnisse voneinander unterscheiden können. So kann makroskopisch ein endlicher Kontaktwinkel gemessen werden, obwohl der Festkörper mikroskopisch völlig von Wasser benetzbar ist (29).

Eine kurzzeitige Kontaktierung der bei 20°C konditionierten Platten mit destilliertem Wasser führt an Quarz gegenüber Cyclohexan/destilliertes Wasser und Octan/destilliertes Wasser zu einer deutlichen Abnahme der "advancing"-Winkel, während sich die "advancing"-Winkel gegenüber Dodecan bzw. Hexadecan/destilliertes Wasser erst nach einer dreitägigen Wasserkontaktierung verringern (Abb.16).

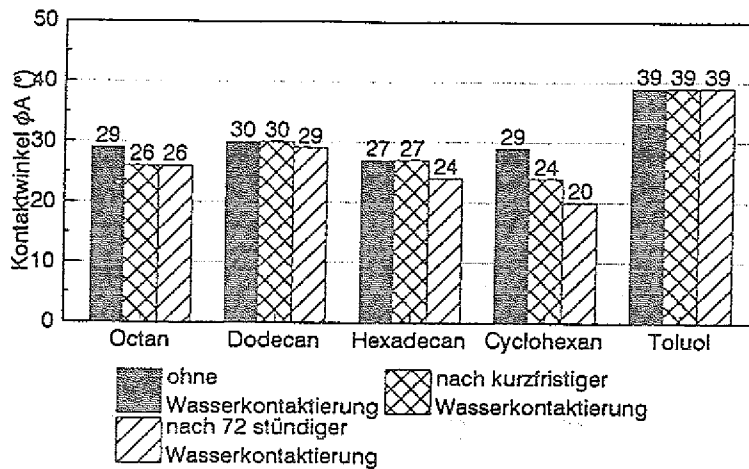


Abb.16: Kontaktwinkel ϕ_A an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber der Konditionierungsphase/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Konditionierungsphase und der Kontaktdauer mit destilliertem Wasser

Das bei einem langkettigen Molekül stärker ausgeprägte Vermögen zu einer Mehrfachadsorption verstärkt die sorptive Bindung zwischen Dodecan bzw. Hexadecan und Quarz im Vergleich zu Cyclohexan bzw. Octan und Quarz. Israelachvili (81) weist in seinen Experimenten die präferentielle Adsorption langkettiger Moleküle nach.

Nach einer Konditionierung bei erhöhter Temperatur bleiben die ϕ_{A1} -Winkel an Quarz gegenüber der organischen Konditionierungsphase und destilliertem Wasser nahezu unverändert, wenn die Konditionierung in Octan, Cyclohexan oder Toluol stattfindet (Abb.17).

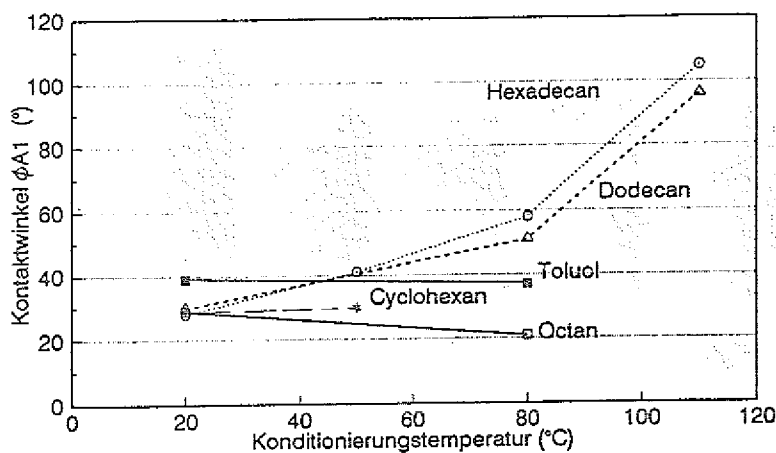


Abb.17: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an bei 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber der Konditionierungsphase/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Konditionierungsphase und der Konditionierungstemperatur

Bei einer Konditionierung in Dodecan bzw. in Hexadecan führt der Temperaturanstieg zu einem starken Anstieg der ϕ_{A1} - und ϕ_{R2} -Winkel. Der Anstieg ist umso größer, je höher die Konditionierungstemperatur ist.

Morrow (83) stellte eine Abnahme der Wasserbenetzbarkeit mit zunehmender Konditionierungstemperatur an Bohrkernen fest. Marshall (131) sowie Mills (132) berichten von erhöhten Sorptionen organischer Verbindungen an Quarz, der bei erhöhten Temperaturen konditioniert worden war. Der Anstieg der ϕ_{A1} -Winkel mit zunehmender Konditionierungstemperatur wird verständlich, wenn man wie Neumann (41) der Argumentation folgt, daß der ϕ_A -Winkel die Oberflächenbereiche mit einer kleinen Festkörperoberflächenspannung charakterisiert. n-Alkane sind Substanzen mit einer kleinen Festkörperoberflächenspannung. Quarz gilt als Festkörper mit einer großen Festkörperoberflächenspannung (hochenergetischer Festkörper). Die Sorption der langkettigen Moleküle (Dodecan, Hexadecan) an Quarz führt dazu, daß in den Sorptionsbereichen die Festkörperoberflächenspannung von Quarz stark erniedrigt wird. Die ϕ_{A1} -Winkel steigen deshalb an. Quarzplatten werden durch eine 72stündige Konditionierung bei 110°C in Dodecan und Hexadecan bzgl. des "advancing" Winkels gegenüber der Konditionierungsphase und destilliertem Wasser ölbenetzbar. Der ϕ_{R2} -Winkel vergrößert sich im dodecanhaltigen System auf 86°, im hexadecanhaltigen System auf 101°. "Receding" Winkel charakterisieren die Oberflächenbereiche mit einer großen Festkörperoberflächenspannung (133). Sorbatfreier Quarz ist daher bzgl. des "receding" Winkels völlig wasserbenetzbar. Durch die mit ansteigender Temperatur verstärkte Sorption der langkettigen n-Alkane wird die Quarzoberfläche zunehmend von einer

Sorbatschicht abgeschirmt, die über eine kleine Festkörperoberflächenspannung verfügt. Der "receding" Winkel wird deshalb vergrößert. Das Abschirmen der Quarzoberfläche durch Sorbat sollte durch die Sorption der längerkettigen Hexadecanmoleküle in einem stärkeren Ausmaß geschehen als durch die kürzeren Dodecanmoleküle. Der erwartete größere Θ_{R2} -Winkel an in Hexadecan konditioniertem Quarz wurde beobachtet. Die Kontaktwinkelhysterese wird als ein Maß für den Unterschied in den Festkörperoberflächenspannungswerten einzelner Oberflächenbereiche angesehen. Die Größe der Hysterese wird daher auch mit der chemischen Heterogenität der Sorbatoberfläche korreliert. Die für den Öl/Wasser-Meniskus detektierbaren Unterschiede in der Größe der Festkörperoberflächenspannungswerte zwischen Quarz und n-Alkan werden bei der Sorption von Hexadecan an Quarz durch die stärkere Abschirmung der Quarzoberfläche in einem größeren Maße verringert als bei der Sorption von Dodecan. Die Kontaktwinkelhysterese an in Hexadecan konditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser ist deshalb geringer als an in Dodecan konditioniertem Quarz gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser.

Morrow (83) erklärt die Abnahme der Wasserbenetzbarkeit mit zunehmender Konditionierungstemperatur unter Anwendung des mikroskopischen Ansatzes nach dem Modell von Frumkin-Derjaguin und de Gennes. "Der Unterschied in den freien Enthalpien zwischen der Sorption eines langkettigen, organischen Moleküls und Wasser an Quarz wird durch die Temperaturerhöhung über den Anstieg des Entropietherms verringert. Die langkettigen Moleküle nähern sich daher im statistischen Mittel der Quarzoberfläche stärker als die kurzkettigen Moleküle und verringern dadurch in stärkerem Maße die Schichtdicke des den Quarz umgebenden Wasserfilms. Die Unterschreitung der kritischen Wasserfilmdicke wird dadurch wahrscheinlicher, so daß es bei langkettigen Molekülen eher zu einem Riß des Wasserfilmes kommt, wodurch die Sorption der organischen Moleküle stark erleichtert wird". Israelachvili (134) zeigt, daß die anziehend wirkenden van der Waals'schen Kräfte stark wachsen, wenn sich große Moleküle näher als 10 nm an die Porenwand nähern. Experimentelle Bestätigungen für die Annahmen Morrows gibt es bisher nicht.

Die kurzzeitige Kontaktierung der bei 80°C und 110°C in Dodecan und Hexadecan konditionierten Quarzplatten mit destilliertem Wasser verringert die "advancing" Winkel gegenüber den Konditionierungsphasen und destilliertem Wasser nur geringfügig. Dies weist auf eine nicht spontan ablaufende Reversibilität der n-Alkan Sorption hin.

Da Erdöl ein Gemisch aus einer Vielzahl von Komponenten ist, wurden auch Kontaktwinkelmessungen an Quarz gegenüber Mischungen aus Kohlenwasserstoffen und destilliertem Wasser durchgeführt.

Tab.14: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Kohlenwasserstoffgemischen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches in Vol.% und den Konditionierungsbedingungen
C-8 : n-Octan C-16: n-Hexadecan

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
99% C-8 / 1% C-16	0°	-/-20°C	0°	-	-	-	-
50% C-8 / 50% C-16	0°	-/-20°C	0°	-	-	-	-
99% Toluol / 1% C-16	0°	-/-20°C	35°	-	-	-	-
50% Toluol / 50% C-16	0°	-/-20°C	25°	-	-	-	-
99% C-8 / 1% C-16	0°	72h/80°C	40°	28°	40°	23°	34°
50% C-8 / 50% C-16	0°	72h/80°C	53°	50°	53°	39°	43°
99% Toluol / 1% C-16	0°	72h/80°C	41°	11°	37°	-	-
50% Toluol / 50% C-16	0°	72h/80°C	48°	32°	42°	30°	41°

Die unkonditionierten Quarzplatten zeigen gegenüber den Octan/Hexadecan-Mischungen und destilliertem Wasser ein völlig wasserbenetzbares Verhalten. Nach einer 72stündigen Konditionierung bei 80°C steigt der ϕ_{A1} -und der ϕ_{R2} -Winkel gegenüber der Konditionierungsphase und destilliertem Wasser umso stärker an, je größer der Anteil des Hexadecans in der Mischung ist (Abb.18).

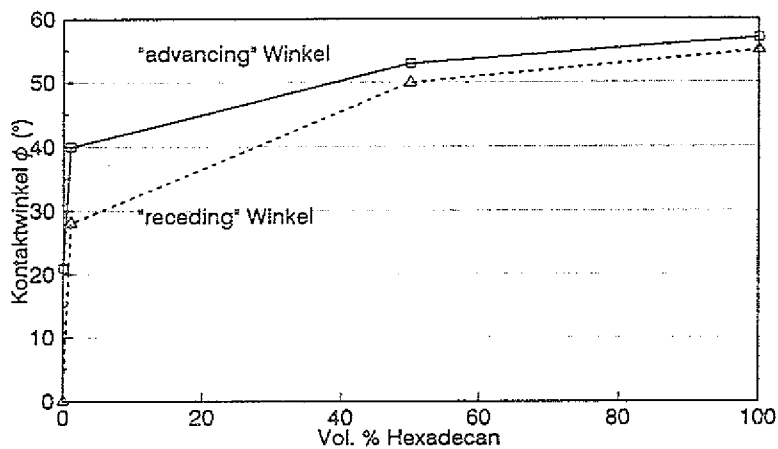


Abb.18: Kontaktwinkel ϕ an bei 80°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Octan/Hexadecan-Mischungen und destilliertem Wasser in Abhängigkeit vom Vol. % Hexadecan in der Mischung

Wird Quarz statt in Octan oder Hexadecan in Octan/Hexadecanmischungen 72 Stunden bei 80°C konditioniert und werden die ϕ_{A1} -Winkel statt gegenüber den Mischungskomponenten und destilliertem Wasser gegenüber den Octan/Hexadecan-Mischungen und destilliertem Wasser bestimmt, so liegen diese zwischen den Kontaktwinkeln von Quarz, der in den Mischungskomponenten konditioniert worden war. Dabei erhöht sich der ϕ_{A1} -Winkel bereits bei einer nur 1 Vol.% Zugabe von Hexadecan zu Octan von ca. 20° auf 40°. Bei einem Mischungsverhältnis Hexadecan/Octan 1:1 wird mit 53° fast der ϕ_{A1} -Winkel von Hexadecan/destilliertes Wasser erreicht ($\phi_{A1} = 57^\circ$). Dies weist auf eine präferentielle Sorption des langkettigen Hexadecanmoleküls gegenüber dem kürzerkettigen Octanmolekül hin. Kern und Findenegg (146) berichten von einer präferentiellen Sorption von n-Hexadecan gegenüber Cyclohexan an Graphit, während Findenegg (147) eine präferentielle Sorption eines langkettigen n-Alkanes (Docosane) gegenüber n-Heptan an Graphit bemerkt. Eine präferentielle Sorption von Hexadecan gegenüber Cyclohexan wurde von Kern und Findenegg (145) auch an kristallinem TiO_2 beobachtet. Sie erklären dies mit der Eigenschaft höherer n-Alkane, sich an kristallographisch glatten Oberflächen in der Nähe ihres Schmelzpunktes orientiert anzulagern. Die Versuchsergebnisse lassen vermuten, daß eine solch orientierte Anlagerung auch an Quarz stattfindet. Israelachvili (81) bestätigt in seinen Experimenten ein präferentielles Sorptionsverhalten längererkettiger Moleküle an Glimmer.

Eine lineare Zunahme der Kontaktwinkel mit steigendem Vol. %-Gehalt von Hexadecan in Toluol/Hexadecan Mischungen wird hingegen an Quarz bei Konditionierungen in

Hexadecan/Toluol-Mischungen gegenüber den Konditionierungsphasen und destilliertem Wasser festgestellt (Abb.19).

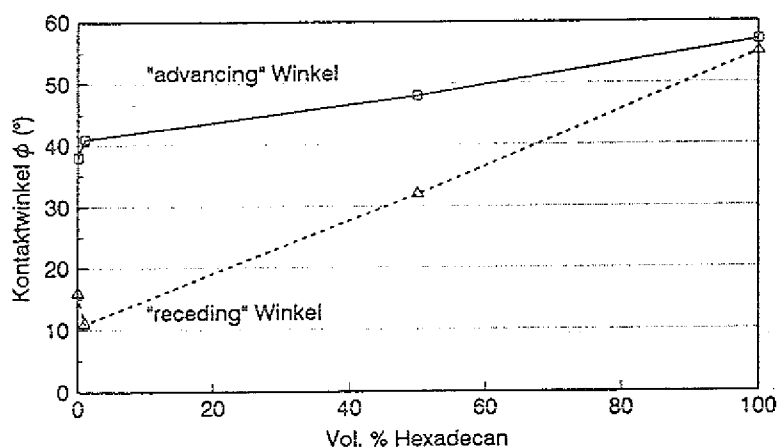


Abb.19: Kontaktwinkel ϕ an bei 80°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Toluol/Hexadecan Mischungen und destilliertem Wasser in Abhängigkeit vom Vol.% Hexadecan in der Mischung

Der ϕ_{A1} -Winkel bleibt nahezu unverändert, wenn Quarz statt in Toluol in einer Hexadecan/Toluol-Mischung mit einem Hexadecangehalt von 1 Vol.% konditioniert wird und der Kontaktwinkel gegenüber der Konditionierungsphase und destilliertem Wasser gemessen wird. Die Konditionierung in einer Mischung von Hexadecan/Toluol im Verhältnis 1:1 führt zu einem ϕ_{A1} -Winkel von 48° gegenüber der organischen Mischphase und destilliertem Wasser. Dieser Wert entspricht dem arithmetrischen Mittelwert der ϕ_{A1} -Winkel an Quarz, wenn dieser in den Mischungskomponenten konditioniert wird und die Kontaktwinkel gegenüber den Mischungskomponenten und destilliertem Wasser bestimmt werden ($\phi_{A1-Toluol}=39^\circ$; $\phi_{A1-Hexadecan}=57^\circ$). Demzufolge wird eine präferentielle Sorption von Hexadecan im Vergleich zu Toluol nicht festgestellt. Auch die ϕ_{R2} -Winkel von Quarz gegenüber den Toluol/Hexadecan-Mischungen und destilliertem Wasser liegen zwischen den Winkeln, die gemessen werden wenn Quarz in den Mischungskomponenten konditioniert wird und die Kontaktwinkel gegenüber den Mischungskomponenten und destilliertem Wasser bestimmt werden. Bei einem Gehalt von 50 Vol.% Hexadecan in der Mischung ist der ϕ_{A1} -Winkel an Quarz gegenüber der Hexadecan/Octan-Mischung und destilliertem Wasser größer als gegenüber der Toluol/Hexadecan-Mischung und destilliertem Wasser. Die "advancing" Kontaktwinkel an Quarz, der in Toluol/Hexadecan-Mischungen konditioniert wird, verringern sich durch eine kurzzeitige Wasserkontaktierung. In Anwesenheit von Toluol desorbiert demzufolge das Hexadecan bei einem Wasserkontakt

von Quarz. Im Unterschied dazu bleiben die "advancing" Kontaktwinkel an den in den Octan/Hexadecan-Mischungen konditionierten Platten durch einen kurzzeitigen Wasserkontakt ebenso nahezu unverändert, als wenn Quarz nur in Hexadecan konditioniert wird.

Die Gesteine in Erdölreservoirs besitzen raue Oberflächen. Um den rauigkeitsbedingten Einfluß auf die Benetzbarkeit zu erfassen, wurden die Oberflächen der Quarzplatten mit Carborundpolituren unterschiedlicher Korngröße aufgeraut und vermessen. Da der ϕ_{A1} -Winkel an polierten Quarzplatten gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser ohne eine Konditionierung 0° beträgt und nach einer 72stündigen Konditionierung bei 20°C nur auf ca. 26° (Tab.11) ansteigt, sind rauigkeitsbedingte Kontaktwinkelabnahmen nur schwer detektierbar. Es wurde daher nur die Abhängigkeit der Kontaktwinkel gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser an Quarz untersucht, nachdem der Quarz 72 Stunden bei 80°C in Hexadecan konditioniert worden war.

Tab.15: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Rauigkeit der Quarzplatten

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Rauhigkeit:							
$0.02\mu\text{m}$	0°	72h/ 80°C	60°	55°	59°	53°	56°
$0.23\mu\text{m}$	0°	72h/ 80°C	62°	56°	58°	54°	56°
$0.23\mu\text{m}$	0°	72h/ 80°C	62°	57°	58°	53°	56°
$0.50\mu\text{m}$	0°	72h/ 80°C	60°	56°	58°	55°	56°
$3.50\mu\text{m}$	0°	72h/ 80°C	60°	56°	57°	54°	56°
$3.50\mu\text{m}$	0°	72h/ 80°C	60°	57°	58°	54°	57°
$3.73\mu\text{m}$	0°	72h/ 80°C	60°	57°	59°	54°	58°

Die Kontaktwinkel erweisen sich gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser nach der 72stündigen Konditionierung der Platten in Hexadecan bei 80°C als von der Rauigkeit der Quarzoberfläche unabhängig (Abb.20).

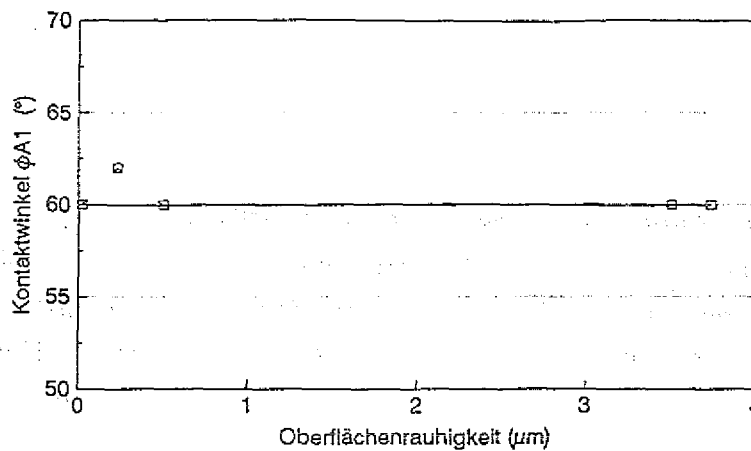


Abb.20: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an bei 80°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Rauigkeit der Quarzoberfläche

Formationswässer enthalten Elektrolyte. Neben Na^+ sind häufig anzutreffende Kationen Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} . Als Anionen sind u.a. hauptsächlich Cl^- und SO_4^{2-} vorhanden. Der Einfluß der Elektrolyte auf das Benetzbarkeitsverhalten von Quarz wurde untersucht, indem destilliertes Wasser durch 0.1 M Elektrolytlösungen ausgetauscht wurde.

Tab.16: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Hexadecan/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konditionierungszeit und der Art der Elektrolyte

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt							
NaCl	0°	--/20°C	20°	-	-	-	-
NaCl	0°	72h/20°C	27°	13°	26°	8°	23°
Na2SO4	0°	--/20°C	13°	-	-	-	-
Na2SO4	0°	72h/20°C	29°	19°	29°	-	-
CaCl2	0°	--/20°C	13°	-	-	-	-
CaCl2	0°	72h/20°C	39°	13°	27°	13°	25°
MgSO4	44°	72h/20°C	75°	63°	69°	60°	64°
AlCl3	0°	--/20°C	34°	-	-	-	-
AlCl3	0°	72h/20°C	42°	18°	42°	16°	42°
Fe(NO3)3	0°	72h/20°C	55°	21°	28°	20°	22°
CaCl2	0°	72h/80°C	54°	50°	53°	49°	52°
AlCl3	0°	72h/80°C	65°	50°	63°	50°	58°

Erfolgt die Equilibrierung von Quarz statt in destilliertem Wasser in 0,1 M Elektrolytlösungen, so vergrößern sich die θ_{A1} -Winkel durch die Elektrolytzugabe an unconditionierten Quarzplatten gegenüber Hexadecan und der Equilibrierungsphase, so daß in elektrolythaltigen Systemen Kontaktwinkelhysteresen auftreten (Abb.21). Die unconditionierten Quarzplatten bleiben stark wasserbenetzbar.

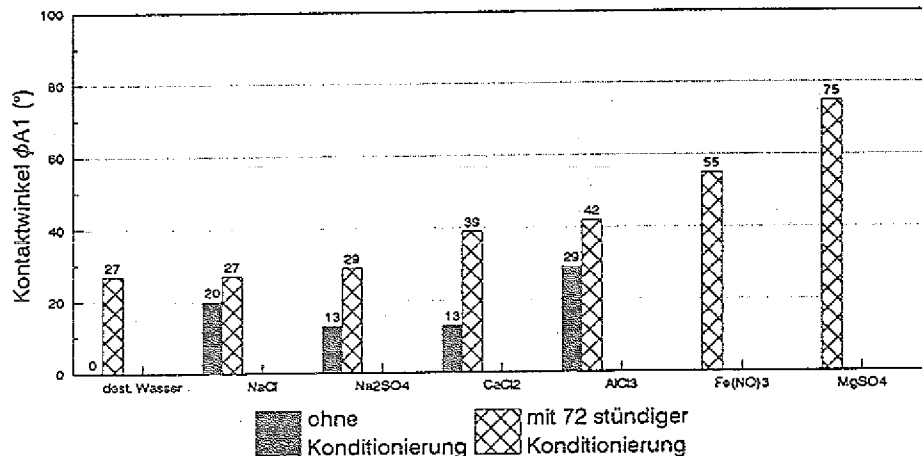


Abb.21: Kontaktwinkel θ_{A1} an unconditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Hexadecan/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten

An den in den 0,1 M Elektrolytlösungen equilibrierten und bei 20°C und 72 Stunden in Hexadecan konditionierten Quarzplatten steigen die Kontaktwinkel gegenüber Hexadecan und 0,1 M Elektrolytlösungen mit Ausnahme bei MgSO₄ mit zunehmender Wertigkeit des Elektrolytkations an (Abb.21). Auch Anderson (88) und Buckley (118) berichten von einem hydrophobierenden Einfluß höherwertiger Metallkationen. Die θ_{A1} -Winkel bleiben durch die Zugabe von NaCl zum destillierten Wasser unverändert bzw. werden durch eine Na₂SO₄-Zugabe nur von 27° auf 29° erhöht, während der θ_{A1} -Winkel nach einer CaCl₂- bzw. AlCl₃-Zugabe auf 39° bzw. 42° vergrößert wird. Mc Caffery (79) erwähnt einen θ_{A1} -Winkel von 40° an einer Quarzplatte gegenüber Dodecan und einer NaCl-Lösung. Die θ_{R2} -Winkel werden an Quarz gegenüber Hexadecan und 0,1 M Elektrolytlösungen durch die Art des Elektrolyten unspezifisch vergrößert.

Tab.17: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Toluol/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konditionierungszeit und der Art des Elektrolyten

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt							
NaCl	0°	--/20°C	20°	-	-	-	-
NaCl	0°	72h/20°C	21°	0°	21°	0°	21°
CaCl ₂	0°	--/20°C	14°	-	-	-	-
CaCl ₂	0°	--/20°C	15°	-	-	-	-
CaCl ₂	0°	72h/20°C	36°	0°	31°	0°	26°
MgSO ₄	44°	--/20°C	44°	-	-	-	-
MgSO ₄	46°	--/20°C	49°	-	-	-	-
MgSO ₄	46°	72h/20°C	77°	63°	74°	58°	65°
AlCl ₃	0°	--/20°C	55°	-	-	-	-
AlCl ₃	0°	--/20°C	57°	-	-	-	-
AlCl ₃	0°	72h/20°C	56°	16°	56°	15°	56°
AlCl ₃	0°	72h/20°C	53°	18°	53°	16°	53°
FeCl ₃	0°	--/20°C	22°	-	-	-	-
FeCl ₃	0°	--/20°C	24°	-	-	-	-
FeCl ₃	0°	72h/20°C	47°	12°	46°	11°	12°
Fe(NO ₃) ₃	0°	72h/20°C	83°	23°	68°	14°	57°
CaCl ₂	0°	72h/80°C	25°	7°	25°	0°	25°
MgSO ₄	44°	72h/80°C	71°	58°	44°	35°	36°
AlCl ₃	0°	72h/80°C	72°	18°	72°	14°	70°

Wird Quarz statt in destilliertem Wasser in 0,1 M Elektrolytlösungen equilibriert und der Kontaktwinkel an unkonditioniertem Quarz statt gegenüber Toluol und destilliertem Wasser gegenüber Toluol und 0,1 M Elektrolytlösungen bestimmt, so wird festgestellt, daß die Benetzbarkeit von unkonditioniertem Quarz durch die Elektrolyte NaCl, CaCl₂ bzw. FeCl₃ nur wenig verändert wird. Eine AlCl₃-und MgSO₄-Zugabe zum destillierten Wasser führt hingegen zu einem starken Anstieg des ϕ_{A1} -Winkels (Abb.22).

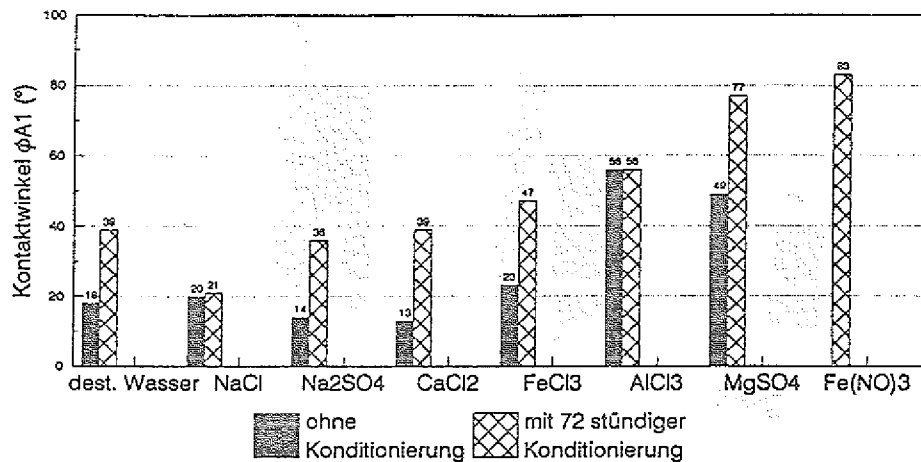


Abb.22: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Toluol/destilliertes Wasser bzw. Toluol/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten

Durch Zugaben von NaCl, Na₂SO₄ bzw. CaCl₂ werden die ϕ_{A1} -Winkel an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Toluol und der Equilibrierungsphase nur gering verändert. Die Zugabe von Elektrolyten mit höhergeladenen Kationen führt zu einem starken Anstieg der ϕ_{A1} -Winkel.

Die nach einer Konditionierung bei 20°C festgestellten elektrolytbedingten Vergrößerungen der ϕ_{A1} -Winkel an Quarz gegenüber Hexadecan und der Equilibrierungsphase werden durch eine 72 stündige Konditionierung von Quarz in Hexadecan bei 80°C stark verringert (Abb.23).

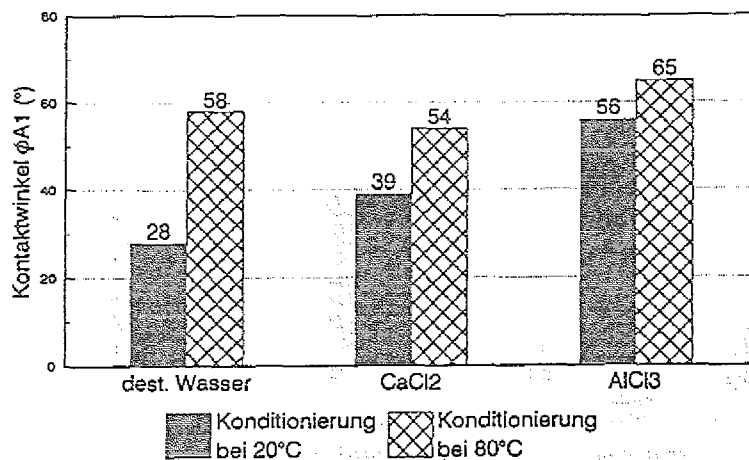


Abb.23: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an bei 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Hexadecan/ 0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konditionierungstemperatur und der Art des Elektrolyten

Durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur von 20°C auf 80°C steigt der ϕ_{R2} -Winkel auch in den elektrolythaltigen Systemen gegenüber Hexadecan und der Equilibrierungsphase an, wenn die Konditionierung in Hexadecan erfolgt. Die Größe des ϕ_{R2} -Winkels bleibt durch eine Elektrolytzugabe weitgehend unbeeinflusst (Abb.24).

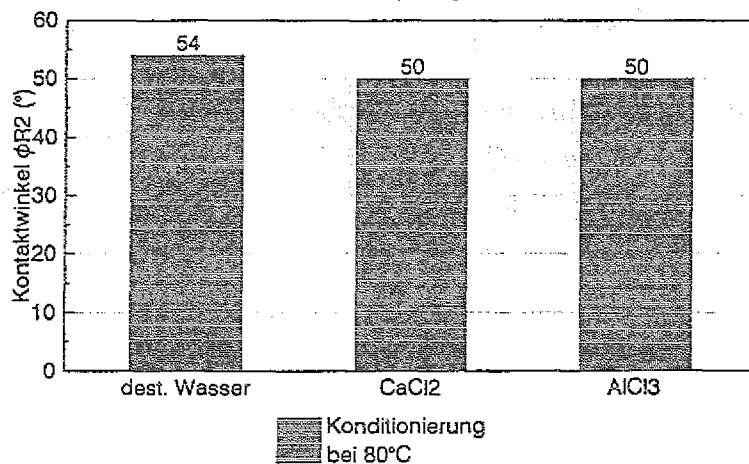


Abb.24: Kontaktwinkel ϕ_{R2} an bei 80°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Hexadecan/ 0,1 M wässrigen Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten

Im Unterschied dazu zeigt sich gegenüber Toluol/Equilibrierungsphase die nach einer Konditionierung bei 20°C festgestellte Abhängigkeit der Kontaktwinkel von der Art des Elektrolyten auch nach einer Konditionierung des Quarzes bei 80°C (Abb.25).

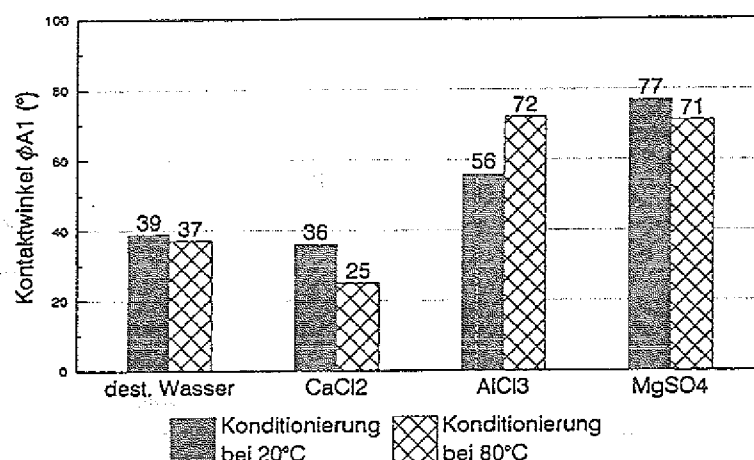


Abb.25: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an bei 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber Toluol/destilliertes Wasser bzw. Toluol/ 0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konditionierungstemperatur und der Art des Elektrolyten

Mit Ausnahme des MgSO_4 -haltigen Systems werden die ϕ_{R2} -Winkel auch gegenüber Toluol und elektrolythaltigen, wässrigen Lösungen nicht erhöht, wenn die Konditionierungstemperatur in Toluol von 20°C auf 80°C erhöht wird. Die bei 80°C in Toluol konditionierten Platten verfügen in Analogie zu den elektrolytfreien Systemen über eine größere Kontaktwinkelhysterese als die bei 80°C in Hexadecan konditionierten Platten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Wasserbenetzbarkeit von Quarz gegenüber Hexadecan und Toluol durch Zugaben mehrwertiger Kationen in der Regel verringert wird.

Ein außergewöhnlich starker Anstieg der Kontaktwinkelwerte gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und der wässrigen Equilibrierungsphase erfolgt in Anwesenheit von MgSO_4 .

Die von Treiber (9) erwähnte Umnetzung der Meßsysteme durch Spuren von Metallionen wurde hingegen nicht beobachtet.

Die Benetzbarkeit von Quarz wird gegenüber Hexadecan und der Equilibrierungsphase stärker durch die Konditionierungstemperatur bestimmt als durch die Elektrolytzusammensetzung der wässrigen Phase. Gegenüber Toluol/wässrige Phase bestimmt hingegen die Elektrolytzusammensetzung des Formationswassers den Grad der Benetzbarkeit von Quarz stärker als die Konditionierungstemperatur.

Die Ursachen für die hydrophobierende Wirkung mehrwertiger Elektrolytkationen sind unbekannt. Morrow (135) führt die hydrophobierende Wirkung der Elektrolyte auf eine

Veränderung der elektrostatischen Anteile der "long range forces" zurück. Hierdurch könnten sowohl die mikroskopischen als auch makroskopischen Benetzbarkeitsverhältnisse verändert werden.

5.3.1.2. Kontaktwinkelmessungen an Calcit und Kalkstein

Zur Untersuchung der Benetzbarkeitsverhältnisse von Erdölreservoirgesteinen, die überwiegend aus Kalkstein aufgebaut sind, wurde die Benetzbarkeit verschiedener Calcitmaterien bestimmt.

Die Doppelspatplatten wurden nach ihrer Reinigung 18 Stunden lang in der wässrigen Phase konditioniert und bezüglich ihrer Benetzbarkeit vermessen. An den calcitischen Materialien wurde eine etwas größere Streuung der Meßwerte beobachtet ($\pm 5^\circ$) als an den anderen Mineralien ($\pm 2^\circ$).

Tab.18: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Doppelspat gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	-/20°C	10°	-	-	-	-
	0°	29h/20°C	29°	2°	12°	-	-
	0°	72h/20°C	66°	11°	34°	0°	0°
	0°	72h/20°C	55°	11°	23°	-	-
	0°	72h/20°C	73°	30°	48°	16°	13°

Der unkonditionierte Doppelspat ist gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser stark wasserbenetzbar ($\phi_{A1} = 10^\circ$). Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Hjelmeland und Selle (76) ($\phi_A = 20^\circ$) und Mc Caffery (86) überein ($\phi_A = 0^\circ$), die Kontaktwinkel an Doppelspat gegenüber Dodecan und destilliertem Wasser bestimmten. Der ϕ_{A1} -Winkel steigt mit zunehmender Konditionierungszeit stark an, während der "receding" Winkel nur geringfügig ansteigt. In Hexadecan konditionierter Doppelspat zeigt demzufolge eine große Kontaktwinkelhysterese. Nach einer 72stündigen Konditionierung steigt der ϕ_{A1} -Winkel auf einen mittleren Wert von 65° an. Der ϕ_{A1} -Winkel wird an konditioniertem Doppelspat durch einen kurzzeitigen Wasserkontakt stark verkleinert (Abb.26). Nach einem solchen Kontakt wird ein erneutes stark wasserbenetzbares Verhalten beobachtet. Das während der Konditionierung sorbierte Hexadecan wird offenbar wieder desorbiert. Von einer reversibel ablaufenden Sorption paraffinischer Verbindungen an calcitischen Materialien (Marmor) berichtet auch Lowe (80).

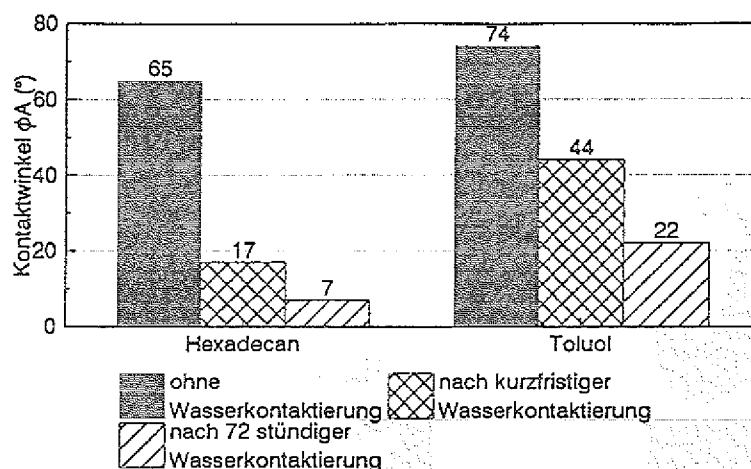


Abb.26: Kontaktwinkel ϕ_A an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Doppelspat gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Kontaktdauer mit destilliertem Wasser

Tab.19: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Doppelspat gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	--/20°C	22°-60°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	83°	20°	55°	-	-
	0°	72h/20°C	73°	7°	47°	0°	28°
	0°	72h/20°C	66°	18°	41°	0°	16°

Gegenüber Toluol und destilliertem Wasser ist unkonditionierter Doppelspat wasserbenetzbar. Mc Caffery (86) berichtet von einem völlig wasserbenetzbaren Verhalten an unkonditioniertem Doppelspat gegenüber Benzol und destilliertem Wasser.

Der ϕ_{A1} -Winkel steigt bereits bei sehr kurzen Konditionierungszeiten stark an. Dabei war der Kontaktwinkel im obersten Plattenteil mit 60° deutlich größer als der Winkel von 22° im untersten Plattenteil. Dies ist auf die meßtechnisch bedingte, etwas längere Verweilzeit der Plattenoberhälfte im Toluol zurückzuführen. Der "receding" Winkel nimmt durch die Konditionierung nur geringfügig zu. Die konditionierten Doppelspatplatten werden durch die Konditionierung schwach wasserbenetzbar und zeigen ebenso wie die in Hexadecan konditionierten Platten eine große Kontaktwinkelhysterese. Doppelspat wäre damit gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser nach einer Konditionierung in den organischen Phasen deutlich

weniger stark wasserbenetzbar als Quarz. Mc Caffery (86) beobachtete hingegen auch an konditionierten Doppelspatplatten gegenüber Dodecan bzw. Benzol und destilliertem Wasser ein völlig wasserbenetzbares Verhalten.

Trägt man die aus den gemessenen Werten bestimmten Umnetzspannungen von Doppelspat im Vergleich zu Quarz auf, so sind diese kleiner als bei Quarz (Abb.27).

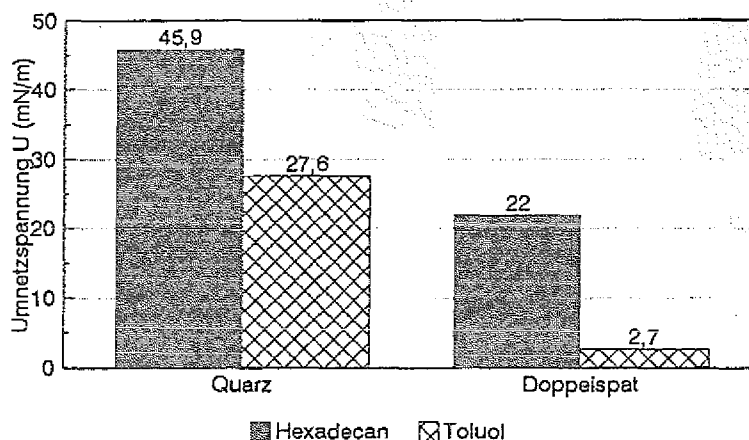


Abb.27: Umnetzungsspannungen U an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz und Doppelspat gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser

Geht man davon aus, und die gemessenen Kontaktwinkel bestätigen diese Annahme, daß die Benetzbarkeitsverhältnisse an Doppelspat gegenüber beiden organischen Phasen mit denen an polykristallinem Calcit vergleichbar sind, so steht die kleinere Umnetzspannung des in Hexadecan konditionierten Doppelspates gegenüber in Hexadecan konditioniertem Quarz im Einklang mit den kalorimetrischen Ergebnissen von Trabelsi (145). Er fand, daß die Benetzungsspannung von Wasser gegenüber Decan an Calcit nur 2,23 mal größer ist, während an Quarz die Benetzungsspannung des Wassers gegenüber der Benetzungsspannung von Decan 4,6 mal größer ist als die von Wasser.

Trabelsi berichtet weiterhin, daß die Benetzungsspannung von Toluol an Calcit größer ist als die von Wasser an Calcit. Danach würde sich Calcit gegenüber Toluol und destilliertem Wasser ölbenetzbar verhalten. In den durchgeführten Messungen zeigte polykristalliner Calcit in 2 von 6 Messungen ein solch ölbenetzbares Verhalten ($\theta_{A1} = 91^\circ$). In den anderen 4 Messungen war Calcit nur schwach wasserbenetzbar. Es wird daher in Analogie zum polykristallinen Calcit auch beim Doppelspat von einem konditionierungsbedingten Anstieg des Kontaktwinkels gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser ausgegangen.

Die nach einer Konditionierung in Toluol gemessenen θ_{A1} -Winkel zwischen 66° und 83° befinden sich auch in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Collins (78), der an

Kalkstein einen Kontaktwinkel von 80° gegenüber Toluol und destilliertem Wasser beobachtete.

Folgt man den Ergebnissen von Morrow (87), daß die Kontaktwinkel zwischen Dolomit und Calcit "generell ähnlich" sind, so steht der nach der Konditionierung festgestellte große ϕ_{A1} -Winkel auch mit dem Meßergebnis von Lowe (80) in Einklang. Er zeigte, daß Marmorplatten gegenüber einem leichten Paraffinöl und destilliertem Wasser ölbenetzbar sind, nachdem sie 59 Tage in dem Paraffinöl konditioniert worden waren. Ein kurzzeitiger Kontakt von in Toluol konditioniertem Doppelspat mit destilliertem Wasser führt in Analogie zu in Hexadecan konditioniertem Doppelspat zu einer starken Abnahme des "advancing" Winkels (Abb.26,37). Das während der Konditionierung sorbierte Toluol wird durch die Wasserkontaktierung in Analogie zum Hexadecan wieder desorbiert. Die Reversibilität der Sorption von Hexadecan und Toluol an Doppelspat steht im Gegensatz zu dem nahezu irreversiblen Sorptionsverhalten der Verbindungen an Quarz (Abb.16).

Die Benetzbarkeitsverhältnisse, die sich nach einem Austausch des destillierten Wassers durch eine 0,1 M $MgSO_4$ -Lösung einstellen, beschreiben Tab.20 und Tab.21.

Tab.20: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Doppelspat gegenüber Hexadecan/0,1 M wässrigen $MgSO_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
Elektrolyt:							
MgSO ₄	50°	--/20°C	60°	-	-	-	-
MgSO ₄	50°	72h/20°C	85°	55°	81°	56°	63°

Tab.21: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Doppelspat gegenüber Toluol/0,1 M wässrigen $MgSO_4$ -Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
Elektrolyt							
MgSO ₄	48°	--/20°C	60°	-	-	-	-
MgSO ₄	49°	72h/20°C	99°	64°	97°	60°	78°

Unkonditionierter Doppelspat ist gegenüber Hexadecan und Toluol schwach wasserbenetzbar, wenn er statt in destilliertem Wasser in 0,1 M $MgSO_4$ -Lösungen equilibriert wird und die Kontaktwinkel statt gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und 0,1 M $MgSO_4$ -Lösungen

bestimmt werden (Abb.28). Die Größe des $\varnothing_{A1}$ -Winkels ist von der organischen Phase unabhängig.

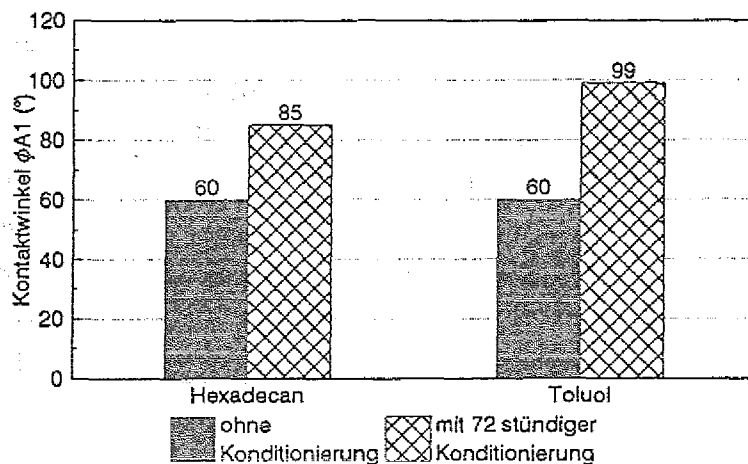


Abb.28: Kontaktwinkel $\varnothing_{A1}$ an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Doppelspat gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser

Der Doppelspat ist nach einer 72stündigen Konditionierung in Toluol gegenüber Toluol und 0,1 M MgSO_4 -Lösungen ölbenetzbar ($\varnothing_{A1}=99^\circ$), während er nach einer Konditionierung in Hexadecan gegenüber Hexadecan und 0,1 M MgSO_4 -Lösungen schwach wasserbenetzbar bleibt ($\varnothing_{A1}=85$). Durch eine kurzzeitige Kontaktierung mit der Elektrolytlösung wird Doppelspat nur geringfügig hydrophilisiert.

Die Kontaktwinkel $\varnothing_{A1}$ werden sowohl an unkonditioniertem als auch an konditioniertem Doppelspat durch die MgSO_4 -Zugaben zu destilliertem Wasser gegenüber beiden organischen Phasen in Analogie zu Quarz stark vergrößert (Abb.29,Abb.30). Die Kontaktwinkelhysteresen werden durch die Zugabe von MgSO_4 zum destillierten Wasser stark verringert.

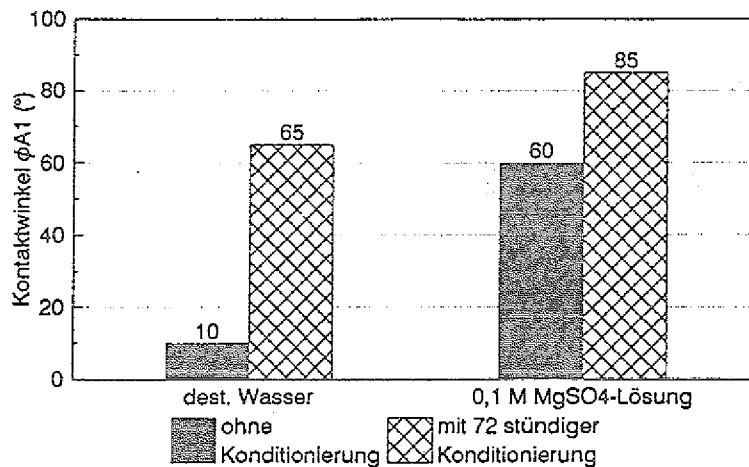


Abb.29: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Doppelspat gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Hexadecan/0,1 M wässrigen $MgSO_4$ -Lösungen

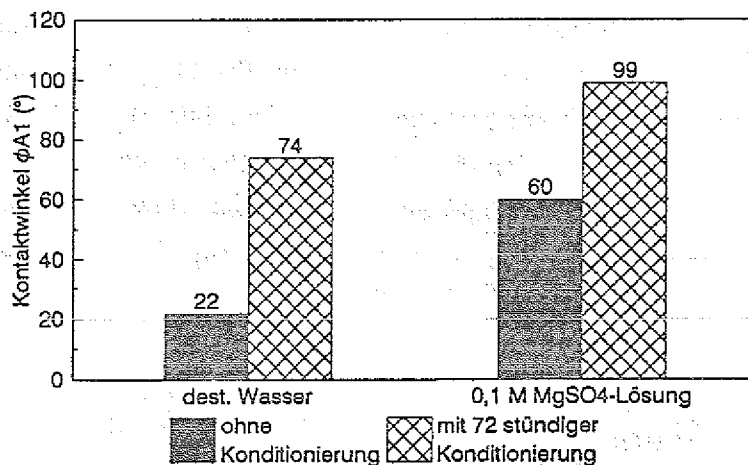


Abb.30: Kontaktwinkel ϕ_{A1} unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Doppelspat gegenüber Toluol/destilliertes Wasser bzw. Toluol/0,1 M wässrigen $MgSO_4$ -Lösungen

Die frisch polierten Doppelspatplatten wurden mit grobkörnigem Poliermittel (Karborund) aufgeraut und durch mehrfaches Spülen mit destilliertem Wasser vom Carborund befreit. Die Carborundreste wurden im Ultraschallbad vom Doppelspat abgelöst. Anschließend wurden die Platten 18 Stunden in destilliertem Wasser konditioniert und vermessen (Tab.22 und 23).

Tab.22: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an aufgerauhtem Doppelspat gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}
0°	-/-20°C	12°	-	-
0°	72h/20°C	126°	38°	43°

Tab.23: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an aufgerauhtem Doppelspat gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}
23°	-/-20°C	28°	-	-
23°	72h/20°C	106°	28°	78°

Der unkonditionierte und aufgerauhte Doppelspat ist gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar. Die ϕ_{A1} -Winkel steigen nach 72stündiger Konditionierungszeit auf 126° bzw. auf 106° an. Die "receding" Winkel vergrößern sich nur geringfügig, so daß die aufgerauhten Platten gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser über eine größere Kontaktwinkelhysterese verfügen als nicht aufgerauhte Platten. Durch eine kurzfristige Wasserkontaktierung wurden die konditionierten und aufgerauhten Platten gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser erneut wasserbenetzbar.

Im Hinblick auf die in Erdölreservoirien vorkommenden verschiedenen Calcitmodifikationen wurden Platten aus polykristallinem Calcit in ihrem Benetzbarkeitsverhalten bestimmt.

Tab.24: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an polykristallinem Calcit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}
	0°	--/20°C	0°	-	-
	0°	--/20°C	10°	-	-
	0°	72h/20°C	82°	20°	24°
	0°	72h/20°C	77°	13°	18°

Die unkonditionierten Calcitplatten sind in erster Näherung in Analogie zum Doppelspat gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar ($\phi_{A1}=0^{\circ}$ - 10°). Die 72stündige Konditionierung in Hexadecan verringert die Wasserbenetzbarkeit von Calcit bzgl. ϕ_{A1} stark, während der "receding" Winkel in Analogie zum Doppelspat nur geringfügig ansteigt. Die ϕ_{A1} -Winkel liegen zwischen 77° und 82° . Sie sind damit geringfügig größer als die entsprechenden Grenzwerte beim Doppelspat. Eine kurzzeitige Wasserkontaktierung der konditionierten Platten verringert die "advancing" Kontaktwinkel analog zum Doppelspat gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser stark, was auf eine starke Reversibilität der Hexadecansorption hinweist (Abb.31).

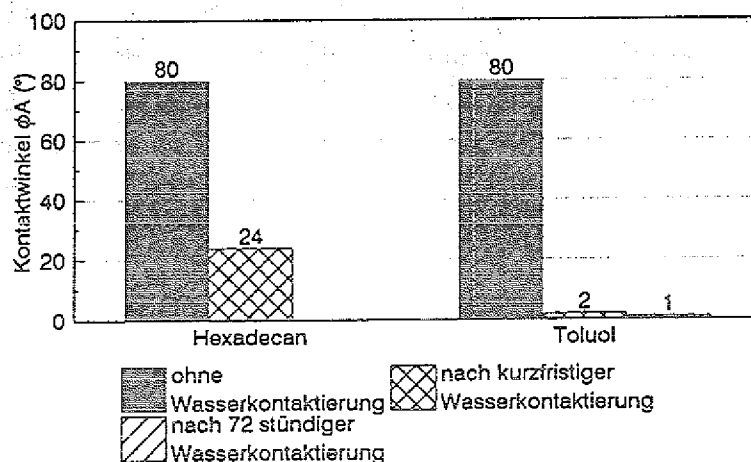


Abb.31: Kontaktwinkel ϕ_A an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem, polykristallinem Calcit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Kontaktdauer mit destilliertem Wasser

Tab.25: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an polykristallinem Calcit gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	./20°C	0°-47°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	88°	0°	7°	0°	4°
	0°	72h/20°C	67°	0°	0°	0°	0°
	0°	72h/20°C	86°	18°	0°	0°	0°

Gegenüber Toluol und destilliertem Wasser ist unkonditionierter, polykristalliner Calcit völlig wasserbenetzbar. Ebenso wie beim Doppelspat steigt der ϕ_{A1} -Winkel bereits nach kurzen Konditionierungszeiten stark an. Dabei ist der Kontaktwinkel im obersten Plattenteil mit 47° deutlich größer als der Winkel von 0° im untersten Plattenteil, was in Analogie zum Doppelspat erneut auf die geringfügig längere Aufenthaltsdauer des oberen Plattenteils in der Toluolphase zurückzuführen ist. Nach einer 72stündigen Konditionierung des Calcits in Toluol wurden stark streuende ϕ_{A1} -Winkel zwischen 67° und 91° festgestellt.

Die Umnetzspannungen, die an den bei 20°C konditionierten Calcitplatten bei ihrer Belegung mit destilliertem Wasser gemessen wurden, sind kleiner als beim Quarz (Abb.32). Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit den bereits beim Doppelspat diskutierten kalorimetrischen Ergebnissen von Trabelsi (145). Die im Vergleich zu Quarz am Doppelspat beobachtete geringere Wasserbenetzbarkeit gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser wird demzufolge auch an konditioniertem, polykristallinem Calcit festgestellt.

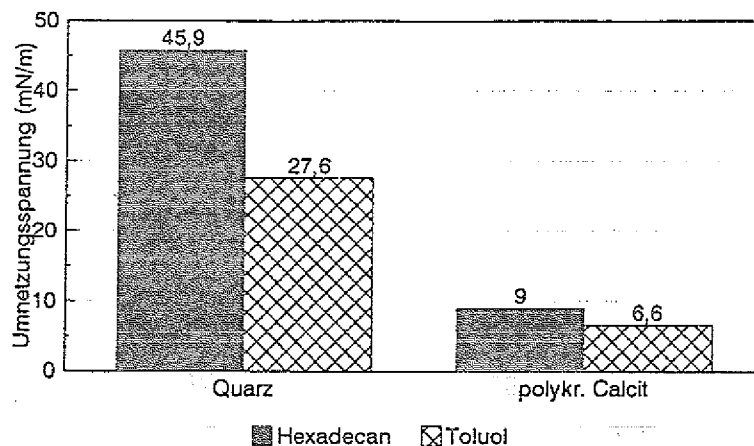


Abb.32: Umnetzungsspannungen U an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz und polykristallinem Calcit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser

Der "receding" Winkel wird durch die Konditionierung an polykristallinem Calcit gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser nur unwesentlich vergrößert, so daß sowohl die Konditionierung in Hexadecan als auch in Toluol die Kontaktwinkelhysterese vergrößert. Eine kurzzeitige Kontaktierung der konditionierten Platten mit destilliertem Wasser (Abb.37) führt in Analogie zum Doppelspat zu einer starken Abnahme des "advancing" Winkels gegenüber Toluol und destilliertem Wasser. Das während der Konditionierung an polykristallinem Calcit sorbierte Toluol wird dementsprechend bei einem kurzfristigen Wasserkontakt bereits vollständig desorbiert.

Tab.26 und Tab.27 beschreiben die Kontaktwinkel an polykristallinem Calcit gegenüber 0,1 mol Elektrolytlösungen und Hexadecan bzw. Toluol.

Tab.26: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an polykristallinem Calcit gegenüber Hexadecan/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt							
NaCl	0°	72h/20°C	71°	32°	33°	32°	33°
MgSO ₄	63°	--/20°C	65°	-	-	-	-
MgSO ₄	65°	--/20°C	65°	-	-	-	-
MgSO ₄	65°	72h/20°C	95°	70°	74°	73°	74°
AlCl ₃	0°	--/20°C	0°	-	-	-	-
AlCl ₃	0°	72h/20°C	15°	15°	15°	-	-

Tab.27: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an polykristallinem Calcit gegenüber Toluol/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt							
NaCl	0°	-/-20°C	17°	-	-	-	-
NaCl	0°	72h/20°C	81°	20°	54°	20°	28°
CaCl ₂	0°	-/-20°C	14°	-	-	-	-
CaCl ₂	0°	72h/20°C	73°	10°	36°	8°	8°
MgSO ₄	60°	-/-20°C	61°	-	-	-	-
MgSO ₄	60°	72h/20°C	109°	54°	70°	54°	66°
AlCl ₃	0°	-/-20°C	0°	-	-	-	-
AlCl ₃	0°	72h/20°C	71°	0°	0°	0°	0°

Unkonditionierter polykristalliner Calcit, der in den 0,1 M Elektrolytlösungen equilibriert wurde, zeigt gegenüber beiden organischen Phasen und der jeweiligen Equilibrierungsphase ein stark wasserbenetzbares Verhalten (Abb.33,34). Auffallend sind die ebenfalls bei Quarz und Doppelspat beobachteten hohen Kontaktwinkel an Calcit, der in 0,1 M MgSO₄-Lösungen equilibriert wurde.

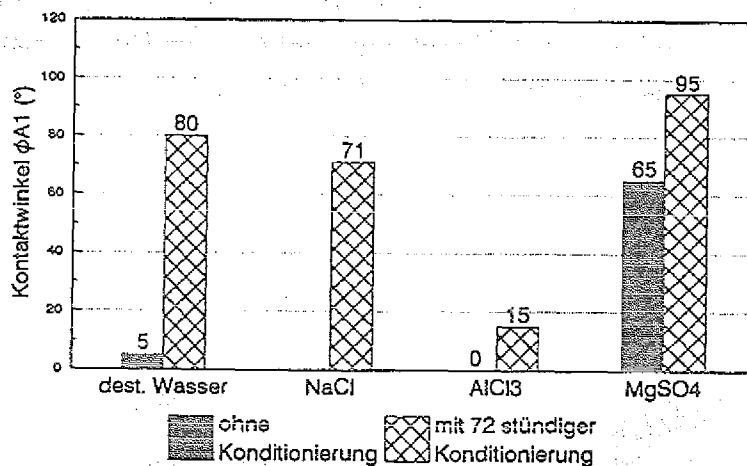


Abb.33: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem polykristallinem Calcit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Hexadecan/ 0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten

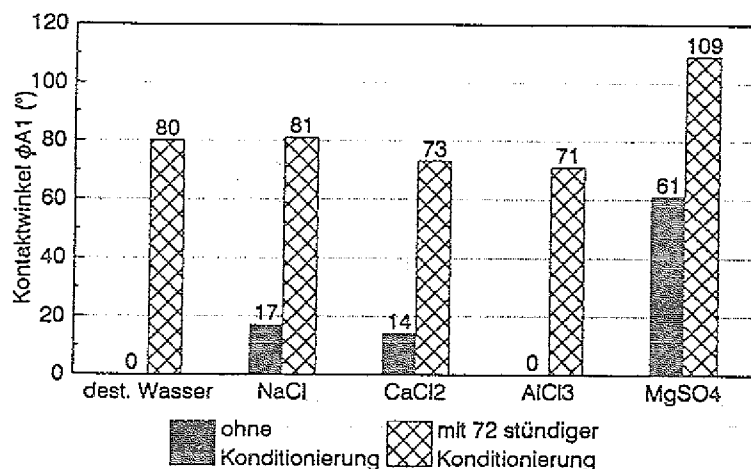


Abb.34: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem polykristallinem Calcit gegenüber Toluol/destilliertes Wasser bzw. Toluol/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten

Die "advancing" Winkel nehmen, mit Ausnahme in den MgSO₄-haltigen Systemen, im Unterschied zu Quarz gegenüber Hexadecan und der Equilibrierungsphase ab, wenn konditionierter Calcit statt in destilliertem Wasser in 0,1 M Elektrolytlösungen equilibriert wird (Abb.33). Erfolgt die Konditionierung in Toluol, so bleibt die Benetzbarkeit mit Ausnahme von MgSO₄-haltigen Systemen ebenfalls im Unterschied zu Quarz gegenüber Toluol und der Equilibrierungsphase in erster Näherung unverändert, wenn die Equilibrierung statt in destilliertem Wasser in 0,1 M Elektrolytlösungen erfolgt (Abb.34). Die im Vergleich zu Quarz durch Elektrolytzugaben bedingten geringeren Kontaktwinkelveränderungen am polykristallinen Calcit könnten darauf zurückgeführt werden, daß sich im Fall von Calcit auf Grund der Eigenlöslichkeit von Calcit in destilliertem Wasser auch ohne eine externe Elektrolytzugabe in der Equilibrierungsphase mehrwertige Ionen befinden. Die auf Grund der Eigenlöslichkeit des Calcits in der Equilibrierungsphase vorhandenen Ca²⁺ Ionen erklären jedoch nicht die deutlich geringere Hydrophilie des Calcits gegenüber Quarz. So ist Quarz, der in einer 0,1 M CaCl₂-Lösung equilibriert wurde (Abb.21,22), gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und der 0,1 M CaCl₂-Lösung deutlich wasserbenetzbarer als in destilliertem Wasser equilibrierter Calcit gegenüber beiden organischen Phasen und dem auf Grund der Eigenlöslichkeit geringfügig CaCl₂-haltigen destillierten Wasser. Wie ein Vergleich der Kontaktwinkel zeigt (Abb.21,22 mit Abb.31,32), ist Quarz gegenüber beiden organischen Phasen und den Equilibrierungsphasen auch wasserbenetzbarer als polykristalliner Calcit, wenn beide Mineralien statt in destilliertem Wasser in elektrolythaltigen Wasserphasen equilibriert wurden.

Die erneute Kontaktierung der konditionierten Platten mit destilliertem Wasser verringerte die "advancing"-Winkel an polykristallinem Calcit gegenüber beiden organischen Phasen und 0,1 M Elektrolytlösungen.

Weiterhin wurden Gesteinsplatten vermessen, deren eine Hälfte aus Calcit bestand, während die andere Hälfte aus Kalkstein war. Die Platten wurden aus einer Gesteinsdruse herausgeschnitten, um in einer Messung materialbedingte Benetzbarkeitsunterschiede direkt quantifizieren zu können.

Tab.28: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Calcit/Kalkstein gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	–/20°C	10°/23°	-	-	-	-
	0°	–/20°C	10°/23°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	86°/86°	17°/17°	47°/56°	16°/16°	22°/35°
	0°	72h/80°C	118°/118°	48°/48°	67°/85°	47°/47°	51°/60°

An unkonditionierten Platten ist gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser ein materialbedingter Benetzbarkeitsunterschied feststellbar. Der Kalkstein zeigt einen geringfügig höheren ϕ_{A1} -Wert als Calcit (Abb.35). Beide Materialien sind gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar.

Nach einer 72stündigen Konditionierung beträgt der ϕ_{A1} -Winkel materialunabhängig 86°. Der ϕ_{R2} -Winkel ist ebenfalls materialunabhängig und bleibt mit 17° gering. Die Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C führt gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser zu einer Ölbenetzbarkeit der Platten, deren Größe unabhängig davon ist, ob die Platte aus Calcit oder Kalkstein aufgebaut ist ($\phi_{A1}=118^\circ$).

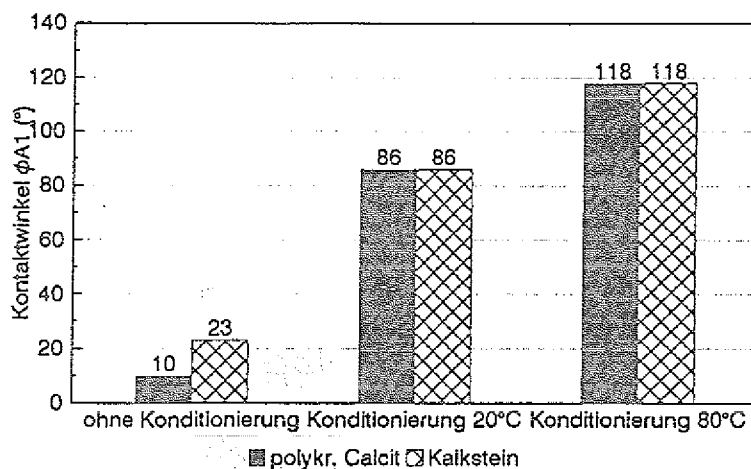


Abb.35: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem und an 72stündig konditioniertem polykristallinem Calcit und Kalkstein gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

Der ϕ_{R2} -Winkel steigt durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur in Analogie zu Quarz sowohl an Calcit als auch an Kalkstein gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser auf 48° an. Die kurzzeitige Kontaktierung mit destilliertem Wasser hydrophilisiert die calcithaltigen Plattenhälften in stärkerem Ausmaß als die kalksteinhaltigen Plattenhälften.

Tab.29: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Calcit/Kalkstein gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	--/20°C	20°/36°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	94°/108°	0°	68°/73°	0°	$0^\circ/50^\circ$

An unkonditionierten Platten ist der ϕ_{A1} -Winkel gegenüber Toluol und destilliertem Wasser an der kalksteinhaltigen Plattenhälfte um 16° gegenüber der calcithaltigen Hälfte erhöht (Abb.36). Ein materialbedingter Benetzbarkeitsunterschied wird im Unterschied zu den hexadecanhaltigen Systemen bzgl. des ϕ_{A1} -Winkels auch an Platten gegenüber Toluol und destilliertem Wasser festgestellt, die 72 Stunden bei 20°C in Toluol konditioniert worden waren ($\phi_{A1} \text{ Calcit} = 94^\circ, \phi_{A1} \text{ Kalkstein} = 108^\circ$). Collins (78) berichtet von einem Kontaktwinkel an einem Kalkstein von 80° gegenüber Toluol und destilliertem Wasser, ohne jedoch auf die Konditionierungszeit einzugehen. Da der

"receding" Winkel durch die Konditionierung bei 20°C unverändert bei 0° verblieb, zeigen die konditionierten Calcit/Kalksteinplatten große Kontaktwinkelhysteresen.

Ein 72stündiger Aufenthalt der konditionierten Platten in destilliertem Wasser führte auf der calcithaltigen Plattenhälfte wieder zu einer völligen Wasserbenetzbarkeit gegenüber Toluol und destilliertem Wasser, während die Kalksteinhälfte schwach wasserbenetzbar wurde.

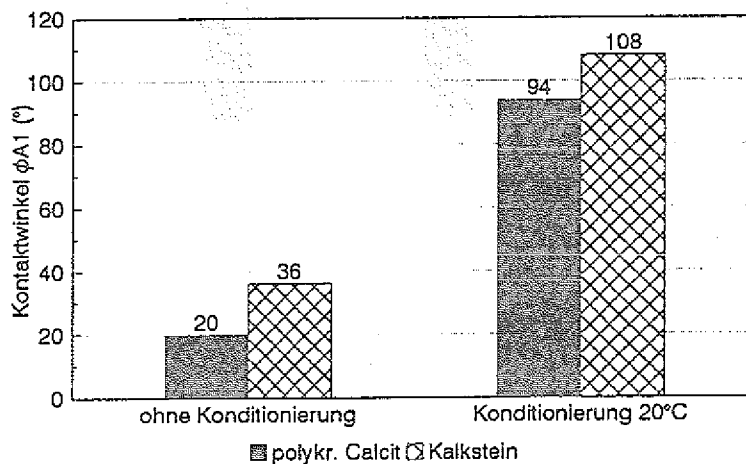


Abb.36: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem polykristallinem Calcit und Kalkstein gegenüber Toluol/destilliertes Wasser

5.3.1.3 Kontaktwinkelmessungen an Dolomit

Dolomit gehört zu den Hauptbestandteilen carbonatischer Erdölreservoirgesteine. Deshalb wurden Dolomitplatten in ihrem Benetzbarkeitsverhalten charakterisiert (Tab.30-32).

Tab.30: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Dolomit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
	0°	--/20°C	13°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	20°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	25°	19°	21°	19°	21°
	0°	72h/80°C	122°	48°	69°	47°	53°

Tab.31: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Dolomit gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	~20°C	32°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	90°	12°	47°	12°	29°

Unkonditionierter Dolomit ist gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser wasserbenetzbar. Die Kontaktwinkel steigen mit zunehmender Konditionierungszeit an.

Die Kontaktwinkel an 72stündig in Hexadecan konditionierten Dolomitplatten schwankten gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser außergewöhnlich stark. In den durchgeführten Messungen wurden Kontaktwinkel von 22°, 28°, 56° bzw. 74° gefunden. Die Kontaktwinkel an bei 72 Stunden in Hexadecan konditionierten Werte werden daher nicht weiter diskutiert. Janczuk (148) bestimmte einen Kontaktwinkel von 122° an in Tetradecan konditionierten Marmorplatten gegenüber Tetradecan und destilliertem Wasser. Wie bei der Ergebnisdiskussion beim Doppelspat bereits erwähnt, beobachtete Lowe (80) einen Kontaktwinkel von 111° an in Paraffinöl konditionierten Marmorplatten (Konditionierungszeit: 59 Tage) gegenüber Paraffinöl und destilliertem Wasser. Beide Autoren verweisen damit auf ein ölbenetzbares Verhalten von Marmor gegenüber paraffinischen Verbindungen und destilliertem Wasser.

Gegenüber Toluol und destilliertem Wasser wurde an Dolomit nach einer 72stündigen Konditionierung ein Kontaktwinkel von $\phi_{A1}=90^\circ$ gefunden. Dieser Wert entspricht in erster Näherung den mittleren Kontaktwinkeln der calcitischen Materialien (Abb.37) und bestätigt damit die Aussage Morrow's, daß die Benetzbarkeitsverhältnisse zwischen Calcit und Dolomit miteinander vergleichbar sind.

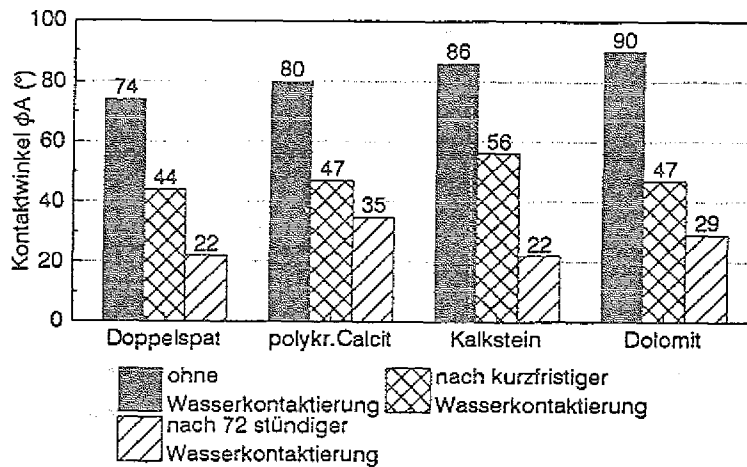


Abb.37: Kontaktwinkel ϕ_A an bei 20°C und 72 Stunden konditionierten carbonatischen Materialien gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit vom Carbonatmaterial und der Kontaktdauer mit destilliertem Wasser

Die "receding" Winkel steigen durch die Konditionierung bei 20°C gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser nur geringfügig an. Die Dolomitplatten verfügen daher nach einer 72stündigen Konditionierung in Toluol bei 20°C gegenüber Toluol und destilliertem Wasser über eine große Kontaktwinkelhysterese. Ein Vorhandensein einer großen Kontaktwinkelhysterese wird von Lowe (80) an konditioniertem Dolomit gegenüber einem leichten Paraffinöl und destilliertem Wasser erwähnt.

Ein kurzzeitiger Kontakt mit destilliertem Wasser des bei 20°C in Toluol konditionierten Dolomits verringerte den "advancing" Winkel gegenüber Toluol und destilliertem Wasser auf 47° (Abb.37). Von einer starken Hydrophilisierung des Dolomits nach einem längeren Kontakt mit destilliertem Wasser berichtet auch Lowe (80). Die an den in Toluol konditionierten carbonatischen Materialien beobachteten ähnlich starken Abnahmen der ϕ_{A1} -Winkel gegenüber Toluol und destilliertem Wasser durch einen kurzfristigen Wasserkontakt werden als ein weiteres Anzeichen für ein vergleichbares Benetzbarkeitsverhalten der carbonatischen Materialien angesehen.

Nach einer 72stündigen Konditionierung bei 80°C wird die Dolomitplatte mit einem ϕ_{A1} -Winkel von 122° gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser hybridbenetzbar. Der ϕ_{R2} -Winkel steigt durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur in Analogie zu Quarz und den calcitischen Materialien auf 48° an. Ebenfalls in Analogie zu den calcitischen Materialien zeigt auch bei 80°C in Hexadecan konditionierter Dolomit nach einer kurzfristigen Wasserkontaktierung erneut ein stark wasserbenetzbares Verhalten gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser.

Es wurde weiterhin die Benetzbarkeit von Dolomit gegenüber Hexadecan und der Equilibrierungsphase bestimmt, nachdem das destillierte Wasser durch eine wässrige 0,1 M NaCl ausgetauscht worden war.

Tab.32: Kontaktwinkel $\varnothing_{A,R}$ an Dolomit gegenüber Hexadecan/0,1 M NaCl-Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\varnothing_{R1}$	Aufenthalt in org. Phase	$\varnothing_{A1}$	$\varnothing_{R2}$	$\varnothing_{A2}$	$\varnothing_{R3}$	$\varnothing_{A3}$
Elektrolyt							
NaCl	15°	--/20°C	33°	-	-	-	-
NaCl	18°	--/20°C	35°	-	-	-	-
NaCl	15°	72h/20°C	77°	20°	44°	20°	29°
NaCl	18°	72h/80°C	119°	30°	51°	30°	41°

Unkonditionierter Dolomit ist gegenüber Hexadecan und 0,1 M wässrigen NaCl-Lösungen wasserbenetzbar. Der $\varnothing_{R1}$ -Winkel beträgt 15° bzw. 18°. Der "receding" Winkel wird durch eine 72stündige Konditionierung bei 20°C nicht wesentlich erhöht, während der $\varnothing_{A1}$ -Winkel auf 77° ansteigt. Dieser Wert ist mit dem Winkel an Calcit gegenüber Hexadecan und einer 0,1 M NaCl-Lösung vergleichbar ($\varnothing_{A1}=71^\circ$). Die Werte liegen jedoch höher als an Quarz ($\varnothing_{A1}=27^\circ$).

Nach der Konditionierung bei 80°C ist die Dolomitplatte mit $\varnothing_{A1}=119^\circ$ bzgl. des $\varnothing_{A1}$ -Winkels gegenüber Hexadecan und 0,1 M NaCl-Lösungen ölbenetzbar. Die Platten zeigen im elektrolythaltigen System ebenso wie im elektrolytfreien System nach einer Konditionierung bei 80°C gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser große Kontaktwinkelhysteresen. Eine kurzzeitige Kontaktierung der bei 80°C konditionierten Platten mit destilliertem Wasser verringerte den "advancing" Winkel ebenfalls in Analogie zum elektrolytfreien System gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser auf 51°.

Zusammenfassend kann für die "advancing" Winkel festgestellt werden, daß in destilliertem Wasser equilibrierte, konditionierte carbonatische Materialien in der Regel ein ähnliches Benetzbarkeitsverhalten gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser zeigen. In destilliertem Wasser equilibrierte, konditionierte carbonatische Materialien sind jedoch gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser weniger stark hydrophil als in destilliertem Wasser equilibrierter Quarz.

Konditionierter Quarz ist in der Regel gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und den Equilibrierungsphasen auch hydrophiler als die konditionierten carbonatischen Materialien, wenn die Materialien in elektrolythaltigen wässrigen Phasen equilibriert werden (Vgl. Abb. 21, 22 mit 33, 34 bzw. Abb. 38, 39).

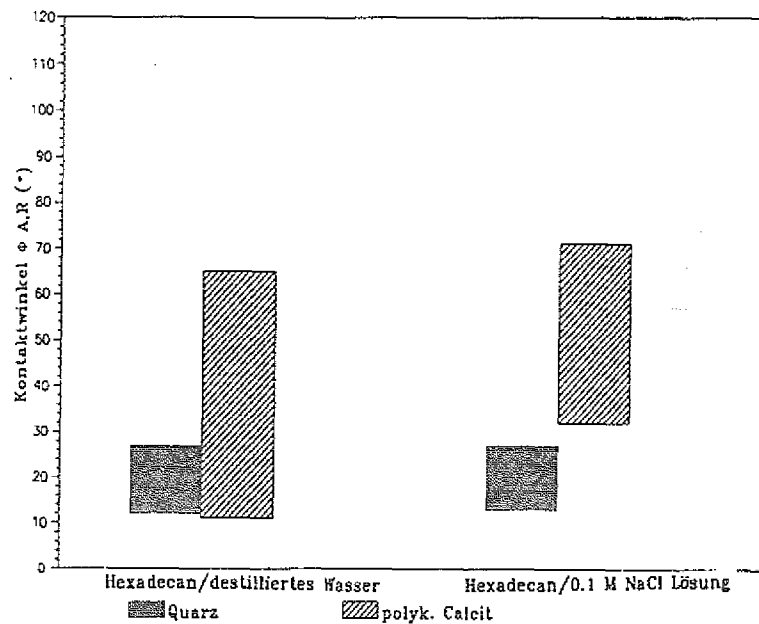


Abb. 38: Kontaktwinkelhysterese $\Delta \theta_{A,R}$ an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz und polykristallinem Calcit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Hexadecan/0,1 M wässrige NaCl-Lösungen (obere Balkengrenze: θ_{A1} ; untere Balkengrenze: θ_{R2})

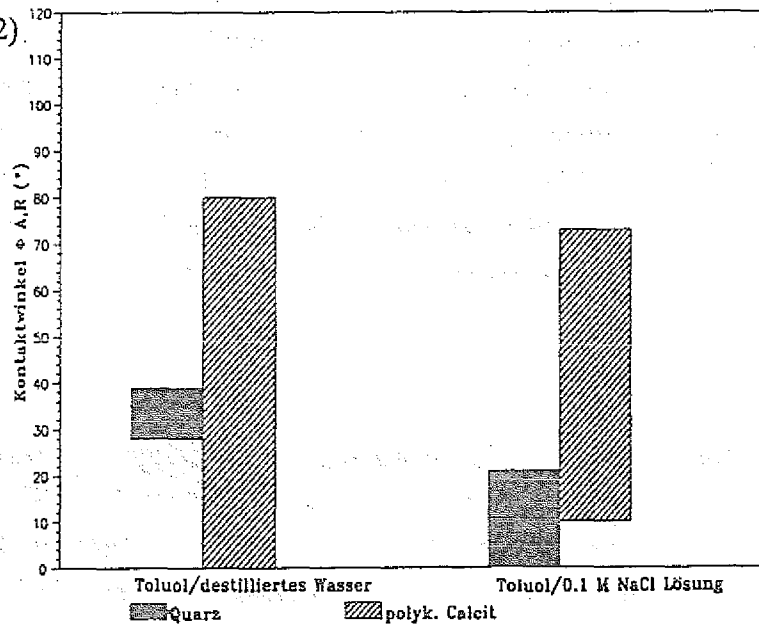


Abb. 39: Kontaktwinkelhysterese $\Delta \theta_{A,R}$ an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz und polykristallinem Calcit gegenüber Toluol/destilliertes Wasser bzw. Toluol/0,1 M wässrige NaCl Lösungen (obere Balkengrenze: θ_{A1} ; untere Balkengrenze: θ_{R2})

Enthält die Equilibrierungsphase Mg^{2+} und SO_4^{2-} Ionen, so werden jedoch die Benetzbarkeitsunterschiede in den "advancing und "receding" Winkeln zwischen Quarz und carbonatischen Materialien gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und den 0,1 M Elektrolytlösungen deutlich verkleinert (Abb.40,41).

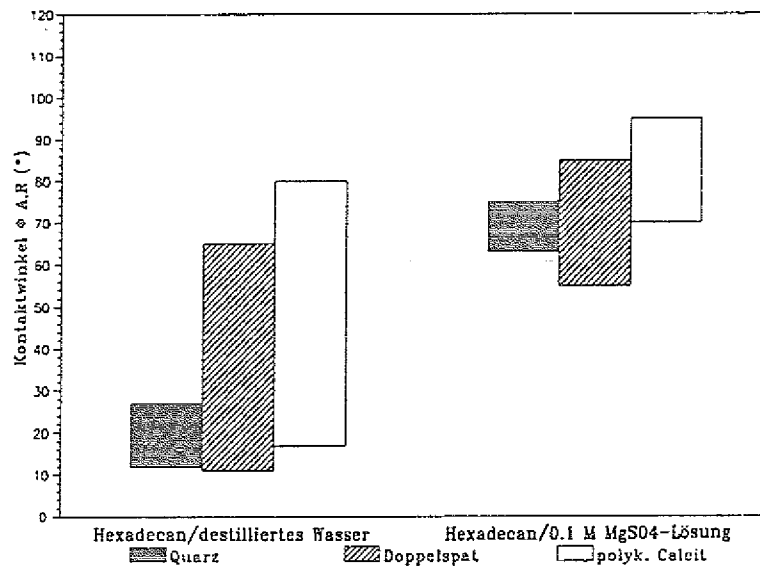


Abb.40: Kontaktwinkelhysterese $\Delta\Theta_{A,R}$ an bei 20°C und 72 Stunden konditionierten Mineralien gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Hexadecan/0,1 M wässrige MgSO_4 -Lösungen in Abhängigkeit von der Art des Minerals (obere Balkengrenze: Θ_{A1} ; untere Balkengrenze: Θ_{R2})

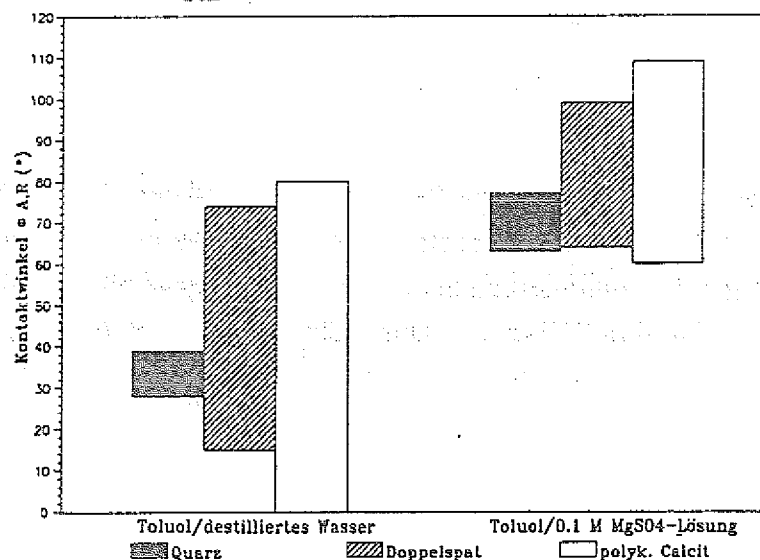


Abb.41: Kontaktwinkelhysterese $\Delta\Theta_{A,R}$ an bei 20°C und 72 Stunden konditionierten Mineralien gegenüber Toluol/destilliertes Wasser bzw. Toluol/0,1 M wässrigen MgSO_4 -Lösungen in Abhängigkeit vom Mineral (obere Balkengrenze: Θ_{A1} ; untere Balkengrenze: Θ_{R2})

An bei 72 stündig und 20°C in Hexadecan oder Toluol konditioniertem Quarz und carbonatischen Materialien sind die "receding" Winkel gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser in erster Näherung gleichwertig. Beide Materialien sind gegenüber Hexadecan und Toluol stark wasserbenetzbar.

Quarz und carbonatische Materialien haben auch nach einer Konditionierung in Hexadecan bei erhöhter Temperatur (80°C) gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser einen ähnlich großen "receding" Winkel ($\phi_{R2}=47^\circ$).

5.3.1.4 Kontaktwinkelmessungen an Albit

Feldspäte sind Nebenbestandteile im Erdölreservoirgestein. Deshalb wurde die Benetzbarkeit von Albitplatten bestimmt. Die Messungen am Albit waren sehr gut reproduzierbar ($\pm 1^\circ$).

Tab.33: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Albit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	--/20°C	20°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	20°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	94°	22°	40°	12°	34°
	0°	72h/80°C	108°	50°	77°	50°	65°

Unkonditionierter Albit zeigt gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser bzw. Toluol und destilliertem Wasser ein stark wasserbenetzbares Verhalten (Abb.42). Nach einer 72stündigen Konditionierung bei 20°C zeigt Albit gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser ein ölbenetzbares Verhalten bzgl ϕ_{A1} . Die ϕ_{A1} -Winkel sind an unkonditioniertem und an bei 20°C konditioniertem Albit gegenüber Toluol und destilliertem Wasser größer als gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser.

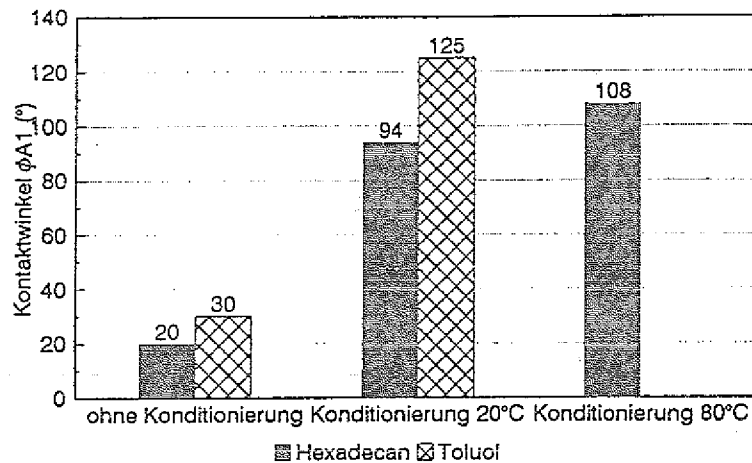


Abb.42: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. 72 stündig konditioniertem Albit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser und Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

Die ϕ_{R2} -Winkel bleiben gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser klein, so daß bei 20°C konditionierter Albit ebenso wie die carbonatischen Materialien gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser eine große Kontaktwinkelhysterese aufweist. Bzgl. ϕ_{A1} ist Albit gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser ölsenetzbarer als die anderen Mineralien.

Durch die Konditionierung des Albites bei 80°C steigt der ϕ_{A1} -Winkel gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser auf 108°, der ϕ_{R2} -Winkel auf 50° an. Der ϕ_{R2} -Winkel ist ähnlich groß wie die entsprechenden ϕ_{R2} -Winkel an Calcit, Kalkstein und Dolomit.

Der "advancing" Winkel sinkt an den bei 20°C und bei 80°C konditionierten Platten nach einer kurzzeitigen Kontaktierung mit destilliertem Wasser stark ab, die "receding" Winkel bleiben dagegen konstant, wodurch sich die Kontaktwinkelhysteresen gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser verkleinern.

Tab.34: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Albit gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	--/20°C	30°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	125°	6°	88°	0°	63°

5.3.1.5 Kontaktwinkelmessungen an Kaolinit

Auch Tone sind am Aufbau eines Erdölreservoirgesteins beteiligt. Als Modells substanz wurde das nicht quellende Tonmineral Kaolinit verwendet. Die Ergebnisse der Benetzbarkeitsuntersuchungen sind in Tab.35-38 dargestellt.

Tab.35: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Kaolinit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	--/20°C	18°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	18°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	18°	-	-	-	-
	0°	18h/20°C	24°	6°	24°	-	-
	0°	72h/20°C	36°	28°	32°	-	-
	0°	72h/80°C	83°	47°	52°	45°	49°

Tab.36: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Kaolinit gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	--/20°C	8°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	10°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	80°	37°	48°	36°	44°
							-
	0°	72h/80°C	79°	0°	18°	0°	18°

Unkonditionierter Kaolinit ist gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar. Hjelmeland und Selle (76) berichten von einer Wasserbenetzbarkeit an einem unkonditionierten Kaolinit gegenüber einem korrespondierenden Erdöl/Formationswassersystem ($\theta_A = 20^\circ$). Kaolinit bleibt auch nach einer 72stündigen Konditionierung in Hexadecan oder Toluol bei 20°C oder 80°C gegenüber der Konditionierungsphase und destilliertem Wasser bzgl. θ_{A1} wasserbenetzbar (Abb.43).

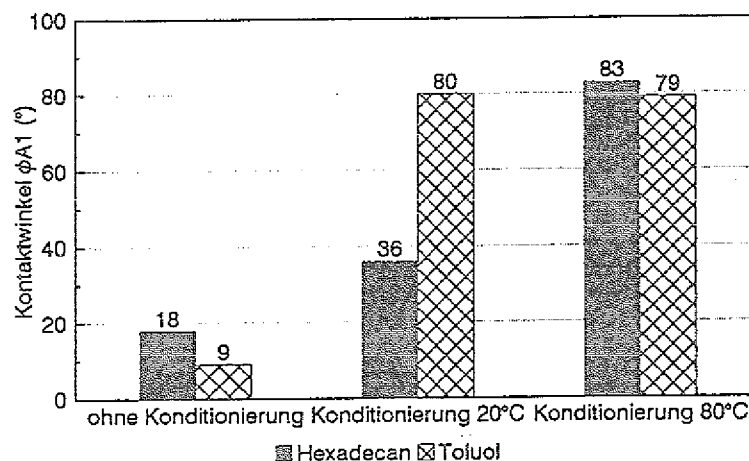


Abb.43: Kontaktwinkel θ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an 72 stündig konditioniertem Kaolinit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser und Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

Durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur von 20°C auf 80°C wird der θ_{R2} -Winkel an Kaolinit gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser in Analogie zu den anderen Mineralien auf 47° erhöht, während er in Analogie zu Quarz gegenüber Toluol und destilliertem Wasser abgesenkt wird. Die erneute Kontaktierung der konditionierten Kaolinitplatten mit destilliertem Wasser bewirkt in Analogie zu Albit und den carbonatischen Materialien eine starke Abnahme der θ_{A1} -Winkel gegenüber Toluol und destilliertem Wasser.

Tab.37: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Kaolinit gegenüber Hexadecan/0,1 M CaCl_2 -Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt							
CaCl_2	12°	--/20°C	14°	-	-	-	-
CaCl_2	12°	72h/20°C	29°	25°	28°	25°	27°

Tab.38: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Kaolinit gegenüber Toluol/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt							
NaCl	0°	--/20°C	20°	-	-	-	-
NaCl	0°	72h/20°C	51°	10°	29°	16°	29°
CaCl_2	0°	--/20°C	17°	-	-	-	-
CaCl_2	0°	72h/20°C	57°	20°	26°	16°	23°

Wird Kaolinit statt in destilliertem Wasser in 0,1 M CaCl_2 -Lösungen equilibriert so ist unkonditionierter und bei 20°C konditionierter Kaolinit gegenüber beiden organischen Phasen und den 0,1 M CaCl_2 -Lösungen stark wasserbenetzbar (Abb.44).

Die Elektrolytzugaben wirken sich auf die Benetzbarkeit unkonditionierter Kaolinitplatten gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und den Equilibrierphasen nur unwesentlich aus.

An bei 20°C konditioniertem Kaolinit wird die Wasserbenetzbarkeit im Unterschied zu Quarz und zu Calcit vergrößert, wenn Kaolinit statt in destilliertem Wasser in 0,1 M Elektrolytlösungen equilibriert wird und die Kontaktwinkel statt gegenüber Toluol und destilliertem Wasser gegenüber Toluol und den 0,1 M Elektrolytlösungen bestimmt werden (Abb.44).

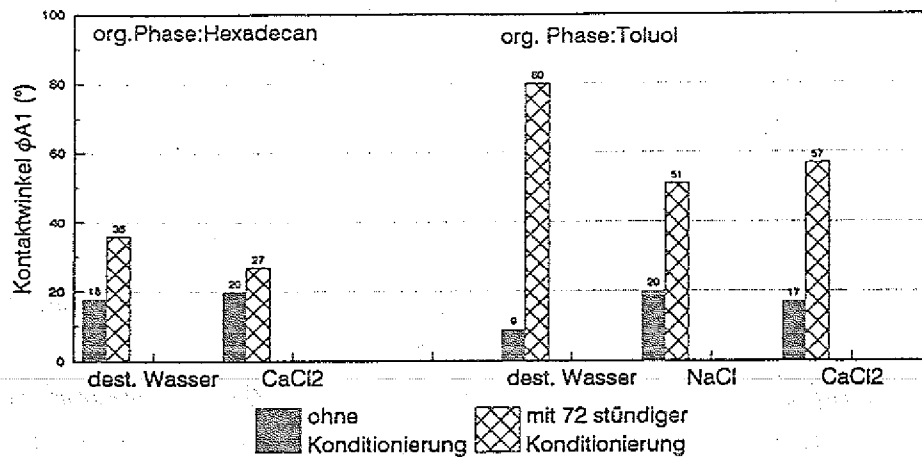


Abb.44: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem- und an bei 20°C 72stündig konditioniertem Kaolinit gegenüber Hexadecan/destilliertem Wasser bzw. Hexadecan/0,1 M CaCl₂-Lösungen und Toluol/destilliertes Wasser bzw. Toluol/0,1 M Elektrolytlösungen

5.3.1.6 Kontaktwinkelmessungen an Muskovit

Glimmer sind ebenfalls Mineralbestandteile von Erdölreservoirgesteinen.

Muskovitplatten wurden in planparallele Scheiben geschnitten, nach vorsichtigem Spalten 18 Stunden in destilliertem Wasser vorkonditioniert und bezüglich ihrer Benetzbarkeit vermessen.

Tab.39: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muskovit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
	0°	--/20°C	19°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	55°	12°	55°	12°	50°
	0°	72h/80°C	86°	80°	75°	53°	72°

Tab.40: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muskovit gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Konditionierung

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	--/20°C	31°-64°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	73°	11°	68°	13°	68°

Unkonditionierter Muskovit ist gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar und gegenüber Toluol und destilliertem Wasser wasserbenetzbar (Abb.45). Die meßtechnisch bedingte, geringfügig längere Verweilzeit der oberen Plattenteile in Toluol führte zu einem ϕ_{A1} -Winkel, der um 33° größer war als der ϕ_{A1} -Winkel der unteren Plattenteile. Nach einer 72stündigen Konditionierung bei 20°C waren die Muskovitplatten gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser bzgl. des ϕ_{A1} -Winkels schwach wasserbenetzbar. Auch nach der Konditionierung von Muskovit in Hexadecan bei 80°C blieb Muskovit gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser schwach wasserbenetzbar.

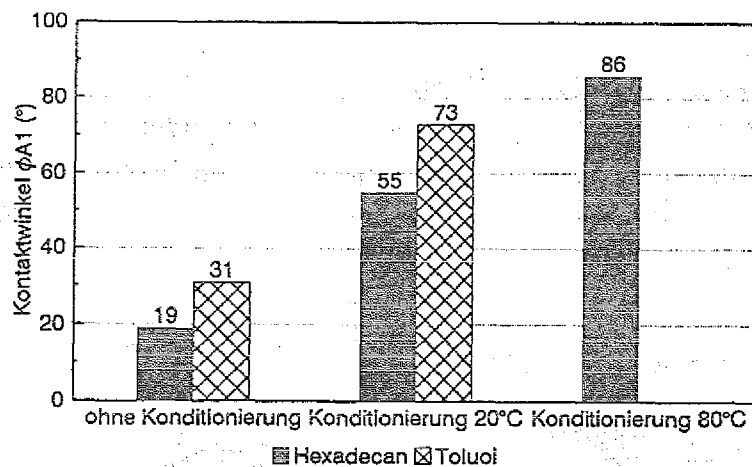


Abb.45: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an 72 stündig konditioniertem Muskovit gegenüber Hexadecan/destillierte Wasser und Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit den Konditionierungsbedingungen

Auffallend ist der durch die Temperaturerhöhung bedingte starke Anstieg des ϕ_{R2} -Winkels auf 80° gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser. Die kurzzeitige Kontaktierung der konditionierten Platten mit destilliertem Wasser verringerte die "advancing" Winkel in Analogie zu Quarz nur wenig (Abb.46).

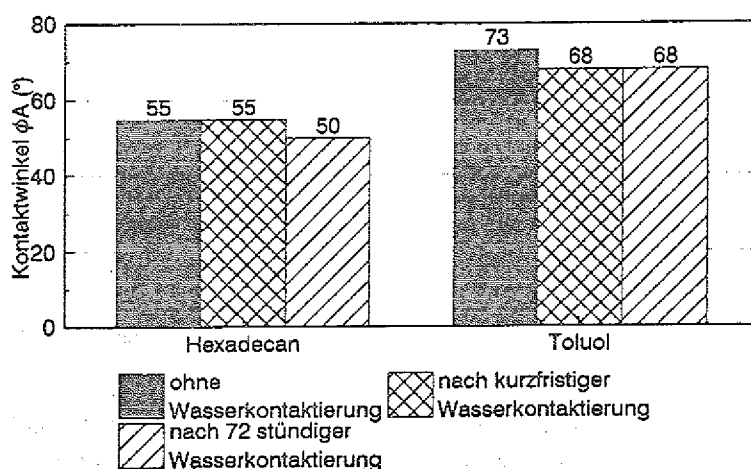


Abb.46: Kontaktwinkel ϕ_A an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Muskovit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Kontaktdauer mit destilliertem Wasser

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der ϕ_{A1} -Winkel der bei 20°C konditionierten Mineralien Kaolinit, Muskovit und Albit in erster Näherung gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser gleich groß ist wie der ϕ_{A1} -Winkel an carbonatischen Gesteinen (Abb.56). Der ϕ_{A1} -Winkel ist an den Mineralien jedoch gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser in der Regel deutlich größer als an Quarz.

Gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser sind die Mineralien hydrophiler als gegenüber Toluol und destilliertem Wasser.

Die Einflüsse von Ca^{2+} auf die Benetzbarkeit von bei 20°C konditioniertem Kaolinit und Calcit gegenüber Toluol und 0,1 M CaCl_2 -Lösungen sind einander ähnlich. Beide Mineralien werden im Gegensatz zu Quarz durch eine Equilibrierung in Ca^{2+} -haltigen, wässrigen Lösungen statt in destilliertem Wasser gegenüber Toluol und den Equilibrierungsphasen hydrophilisiert. Im Unterschied zu der Aussage von Anderson (88) zeigen die Ergebnisse, daß erdöllagerstättenrelevante Mineralien durch die Anwesenheit hochgeladener Kationen hydrophilisiert werden können.

Durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur wird in Hexadecan konditionierter Kaolinit in Analogie zu Quarz und zu carbonatischen Materialien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser hydrophobiert, während in Toluol konditionierter Kaolinit

durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur gegenüber Toluol und destilliertem Wasser in Analogie zu Quarz hydrophilisiert wird.

5.3.1.7 Kontaktwinkelmessungen an einem Reservoirgestein

Es wurden die Benetzbarkeitsverhältnisse an einem carbonatischen Erdölreservoirgestein gemessen, um die Übertragbarkeit der an den Mineralien gemessenen Winkel auf ein Reservoirgestein zu überprüfen.

Das untersuchte Reservoirgestein stammte aus einer in Rumänien niedergebrachten Bohrung (Deleni). Es war ein Kalkgestein mit einem Kalkgehalt von 47% Gew. und einem organischen Kohlenstoffgehalt von 0.16% Gew.. Die Hauptnebenbestandteile sind Quarz und verschiedenartige Tone. Die Platten wurden aus dem Bohrkern geschnitten und hatten eine mittlere Rauigkeit von $R_A = 2,73 \mu\text{m}$.

Tab.41: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an einem Reservoirgestein der Bohrung "Deleni" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
	0°	--/20°C	8°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	8°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	21°	14°	21°	14°	14°
	0°	72h/80°C	88°	47°	46°	43°	41°

Tab.42: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an einem Reservoirgestein der Bohrung "Deleni" gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
	0°	--/20°C	12°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	15°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	28°	0°	11°	0°	13°
	0°	72h/80°C	39°	0°	13°	0°	14°

In Analogie zu den Mineralien zeigt der unkonditionierte Reservoirkalkstein gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser ein stark wasserbenetzbares Verhalten.

Die Platten bleiben auch nach einer Konditionierung bei 20°C gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar. Die Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C verringert die Wasserbenetzbarkeit des Reservoirkalksteins in Analogie zu den Mineralien gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser stark. Der Θ_{A1} -Winkel von 88° ist um 20° geringer als der Kontaktwinkel am gleichkonditionierten Kalkstein. Der Θ_{R2} -Winkel ist mit 47° nach einer Konditionierung bei 80°C in Hexadecan gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser gleich groß wie die Θ_{R2} -Winkel an den Mineralien. Das Ausbleiben eines Anstiegs der Kontaktwinkel gegenüber Toluol und destilliertem Wasser bei der Erhöhung der Konditionierungstemperatur beim Toluol wird ebenfalls in Analogie zu den Mineralien beobachtet. Auch die bei den anderen carbonatischen Materialien festgestellten starken Abnahmen der "advancing" Winkel nach einer kurzfristigen Kontaktierung der bei 80°C in Hexadecan konditionierten Platten mit destilliertem Wasser wird beobachtet.

Es läßt sich feststellen, daß eine Vergleichbarkeit der Benetzungsverhältnisse zwischen dem Reservoirgestein und den Erdölreservoirmineralien nach einer Konditionierung bei 80°C eher gegeben ist als nach einer Konditionierung bei 20°C. Wie die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an Quarz zeigten, ist die Benetzbarkeit an in Hexadecan bei 80°C konditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser von der Rauigkeit der Quarzoberfläche unabhängig. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Benetzbarkeit von unkonditioniertem Quarz und von Quarz, der bei 20°C konditioniert worden war, gegenüber Hexadecan und Toluol abnimmt, wenn die Rauigkeit der Platte zunimmt. Die mangelnde Übereinstimmung der Benetzbarkeitsergebnisse zwischen den bei 20°C konditionierten Reservoirgesteinen und den Mineralien ist daher möglicherweise auf Unterschiede in den Oberflächenrauigkeiten rückführbar. Die untersuchten Oberflächen der Reservoirgesteine waren mit $R_A = 2,73 \mu\text{m}$ deutlich rauer als die Oberflächen der untersuchten Mineralien.

Die Θ_{A1} -Winkel liegen jedoch auch deutlich unterhalb der Werte, die an aufgerauhtem Doppelspat gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser nach einer Konditionierung bei 20°C erhalten wurden, obwohl die Oberflächenrauigkeiten zwischen dem Reservoirkalkstein und dem aufgerauhten Calcit einander ähnlich sind (aufgerauhter Doppelspat $R_A = 2,34 \mu\text{m}$).

5.3.1.8 Kontaktwinkelmessungen an einem Erdölmuttergestein

Es wurden Muttergesteinsproben aus zwei in den Posidonienschiefer der Hilsmulde (Norddeutschland) niedergebrachten Bohrungen untersucht. Im Unterschied zu den Mineralien und dem untersuchten Reservoirgestein enthalten die Muttergesteine Kerogen und "bituminöse Stoffe" (149). Kerogen ist in organischen Solventien unlöslich, während die "bituminösen" Stoffe in organischen Solventien löslich sind. Wie der bei der Bohrung "Harderode" erhöhte Vitrinitreflexionswert von $R_o = 0,88 \%$ gegenüber den Proben aus der Bohrung "Wickensen" ($R_o = 0,53 \%$) anzeigt, ist die thermische Evolution des organischen Materials in den Proben der Bohrung "Harderode" weiter vorangeschritten als in den Proben der Bohrung "Wickensen". Der Gehalt an mit organischen Solventien extrahierbarem organischen Material ("bituminöse Stoffe") ist in den Proben "Harderode" größer als in den Proben "Wickensen". Der Gehalt an organischem Kohlenstoff ist dagegen in den Proben "Wickensen" mit $10,2 \%$ größer als in den Proben "Harderode" ($6,7 \%$ Gew.). Weitere Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung sind bei Schäfer (126) zusammengefaßt.

Tab.43: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muttergesteinsplatten der Bohrung "Harderode" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
	0°	--/20°C	30°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	35°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	34°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	66°	23°	42°	23°	25°
	0°	72h/80°C	146°	24°	131°	24°	61°
	0°	72h/80°C	139°	21°	98°	14°	65°

Unkonditioniertes Muttergestein aus der Bohrung "Harderode" ist bzgl. der ϕ_{A1} -Winkel gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser wasserbenetzbar, gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser hingegen ölbenetzbar (Abb.47). Die organischen Phasen werden als "hexadecanhaltige Phase" bzw. "toluolhaltige Phase" bezeichnet, da während des Aufenthaltes der Muttergesteinplatten in der jeweiligen organischen Phase ein Anteil der sich im Muttergestein befindlichen "bituminösen" Stoffe in die organische Phase übergeht.

Tab.44: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muttergesteinsplatten der Bohrung "Harderode" gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	--/20°C	90°-130°	-	-	-	-
	0°	--/20°C	95°-123°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	153°	57°	153°	18°	100°
	0°	72h/80°C	165°	77°	160°	-	-

Eine Konditionierung in Hexadecan bei 20°C verkleinert in Analogie zu den Mineralien die Wasserbenetzbarkeit der Proben gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser (Abb.47). Eine entsprechende Konditionierung in Toluol führt zu einer Hybridbenetzbarkeit der Platten gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser ($\phi_{A1}=153^\circ$, $\phi_{R2}=57^\circ$).

Nach der Erhöhung der Konditionierungstemperatur im hexadecanhaltigen System auf 80°C werden die Muttergesteinsplatten auch gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser hybridbenetzbar. Die Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C führt im toluolhaltigen System zu einer Vergrößerung des ϕ_{A1} -Winkels gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser.

Werden die Muttergesteinsplatten statt bei 20 bei 80°C in Hexadecan konditioniert, so wird der "receding" Winkel im Unterschied zu den Mineralien gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser nicht vergrößert. Stattdessen werden die "receding" Winkel, ebenfalls im Unterschied zu den Mineralien gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser vergrößert, wenn die Konditionierungstemperatur im toluolhaltigen System von 20 auf 80°C vergrößert wird.

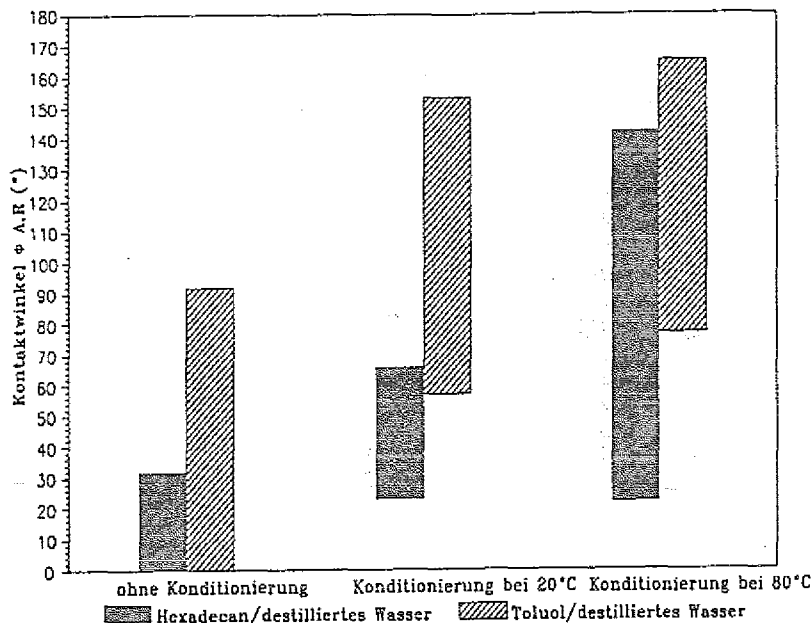


Abb.47 Kontaktwinkelhysterese $\Delta\Theta_{A,R}$ an unkonditioniertem und an 72stündig konditioniertem Muttergestein der Bohrung "Harderode" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen (obere Balkenbegrenzung: Θ_A ; untere Balkenbegrenzung: Θ_R)

Die Benetzbarkeit des unkonditionierten und des bei 20°C konditionierten Muttergesteins gegenüber hexadecanhaltigen Phasen und destilliertem Wasser ist in erster Näherung der Benetzbarkeit der Mineralien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser ähnlich. Der Anteil der organische Verbindungen im Muttergestein wirkt sich erst auf die Benetzbarkeit gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser aus, wenn das Muttergestein bei 80°C in Hexadecan konditioniert wird.

Gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser zeigt das Muttergestein bereits ohne eine Konditionierung bzgl. Θ_{A1} ein ölbenetzbares Verhalten. Es ist damit, ebenso wie nach einer Konditionierung in Toluol bei 20°C (Abb.56), deutlich hydrophober als die Mineralien und Gesteine. Auch nach einer Konditionierung in Toluol bei 80°C sind die Θ_{A1} -Winkel gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser größer als die Θ_{A1} -Winkel der bei 80°C in Toluol konditionierten Mineralien gegenüber Toluol und destilliertem Wasser.

Besteht eine chemisch heterogene Festkörperoberfläche wie die der Muttergesteine aus Bereichen mit unterschiedlich großen Festkörperoberflächenspannungen, so werden die Oberflächenbereiche mit großen Festkörperoberflächenspannungen durch den

"receding" Winkel charakterisiert. Muttergesteine sind überwiegend aus Mineralien aufgebaut. Mineralien haben große Festkörperoberflächenspannungen. Der gleich große "receding" Winkel (θ_{R1}) zwischen den unkonditionierten Mineralien und dem unkonditionierten Muttergestein könnte demzufolge auf den Mineralgehalt des Muttergesteins zurückgeführt werden.

Die Oberflächenbereiche mit kleinen Festkörperoberflächenspannungen werden durch den "advancing" Kontaktwinkel charakterisiert. Der "advancing" Winkel ist an dem unkonditionierten Muttergestein gegenüber hexadecanhaltigen Phasen und destilliertem Wasser ähnlich groß wie die "advancing" Winkel an den Mineralien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser. Daraus kann gefolgert werden, daß auch die Festkörperoberflächenspannung in den Bereichen mit kleiner Festkörperoberflächenspannung zwischen dem unkonditionierten Muttergestein und den Mineralien gleichwertig sind.

Gegenüber toluolhaltigen Phasen und destilliertem Wasser wird der "advancing" Winkel an unkonditioniertem Muttergestein durch einen kurzen Aufenthalt in Toluol stärker vergrößert als an den Mineralien. Der starke Anstieg des "advancing" Kontaktwinkels kann dadurch erklärt werden, daß während des Aufenthaltes der Muttergesteinsplatte im Toluol auf der Muttergesteinsoberfläche Oberflächenbereiche mit kleiner Festkörperoberflächenspannung entstehen. Dadurch würde sich die Festkörperoberflächenspannung $\sigma_{s/\phi}$ verringern und sich gemäß {1} der "advancing" Winkel vergrößern. Wie Untersuchungen an Paraffinplatten und Polymerplatten zeigen (12), haben aus Kohlenwasserstoffen bestehende Oberflächen eine nur geringe Festkörperoberflächenspannung.

Eine Oberfläche mit einer kleinen Festkörperoberflächenspannung kann sich demnach auf dem Muttergestein dadurch ausbilden, daß während des kurzen Aufenthaltes des Muttergesteins in Toluol, die in Toluol löslichen "bituminösen Verbindungen" extrahiert werden und in der Art sorbieren, daß die polaren Anteile der Sorbatmoleküle sich unmittelbar auf der Muttergesteinsoberfläche befinden, während die unpolaren Molekülanteile in die Toluolphase zeigen. Das Muttergestein würde dadurch sorptionsinduziert hydrophobiert werden und der "advancing" Winkel, wie beobachtet erhöht.

Bei einer Verlängerung der Konditionierungszeit würde die Menge an extrahierbarem- und sorbierbaren "bituminösen Stoffen" vergrößert werden, wodurch sich der "advancing" Winkel weiter vergrößern könnte. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung wird ein starker Anstieg der "advancing" Winkel mit ansteigender Konditionierungszeit gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser festgestellt.

An Muttergesteinen ist der Θ_{A1} -Winkel nach einer 72stündigen Konditionierung bei 20°C in Toluol auf Grund einer sorptionsinduzierten Hydrophobierung gegenüber den toluolhaltigen Phasen und destilliertem Wasser größer als an den Mineralien und Gesteinen gegenüber Toluol und destilliertem Wasser (Abb.56).

Der Θ_{A1} -Winkel ist dagegen an bei 20°C in Hexadecan konditioniertem Muttergestein gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser ähnlich groß wie die Θ_{A1} -Winkel an den entsprechend konditionierten Mineralien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser. Es wurde weiterhin beobachtet, daß die "bituminösen Stoffe" des Muttergesteins in Hexadecan wesentlich unlöslicher sind als in Toluol. So wurde nach einer 72stündigen Konditionierung des Muttergesteins in Toluol eine Gelbfärbung der Phase festgestellt, während das Hexadecan nach einer 72stündigen Konditionierung bei 20°C farblos blieb. In der Hexadecanphase konnten nur UV-spektroskopisch extrahierte aromatische Verbindungen nachgewiesen werden. Die ähnlich große Benetzbarkeit zwischen dem Muttergestein und den Mineralien gegenüber Hexadecan bzw. hexadecanhaltigen Phasen und destilliertem Wasser wird somit darauf zurückgeführt, daß bei einer Konditionierung bei 20°C in Hexadecan das Muttergestein nur vernachlässigbar gering sorptionsinduziert wird.

Dadurch, daß die hydrophobierende Sorbatmenge bei einer Konditionierung in Hexadecan deutlich geringer ist als nach einer Konditionierung in Toluol, ist der Θ_{A1} -Winkel gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser deutlich kleiner als der Θ_{A1} -Winkel gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser.

Der Θ_{R2} -Winkel von in Toluol bei 20°C konditioniertem Muttergestein ist gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser deutlich größer als die Θ_{R2} -Winkel an entsprechend konditionierten Mineralien gegenüber Toluol und destilliertem Wasser. Der Θ_{R2} -Winkel wird dann vergrößert, wenn der Anteil der Oberfläche, der eine kleine Festkörperoberflächenspannung hat, mehr als ca.95 % der Gesamtoberfläche des Festkörpers ausmacht (41). Demzufolge könnte der starke Anstieg des Θ_{R2} -Winkels darauf hinweisen, daß an dem Muttergestein nahezu die gesamte Oberfläche mit dem Sorbat belegt ist.

Auf Grund der vernachlässigbaren sorbierbaren Mengen während einer Konditionierung in Hexadecan bei 20°C ist der Θ_{R2} -Winkel an Muttergestein gegenüber hexadecanhaltigen Phasen und destilliertem Wasser ähnlich groß wie die Θ_{R2} -Winkel an entsprechend konditionierten Mineralien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser.

Der Θ_{A1} -Winkel steigt stark gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser an, wenn das Muttergestein statt bei 20 bei 80°C in Hexadecan konditioniert

wird. Während der Konditionierung bei 80°C verfärbte sich die Hexadecanphase leicht gelblich. Es wird daher angenommen, daß der durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur festgestellte Anstieg des Θ_{A1} -Winkels auf eine verstärkte sorptionsinduzierte Hydrophobierung der Muttergesteinsoberfläche zurückgeführt werden kann. Dies würde auch den Sachverhalt klären, daß der Θ_{A1} -Winkel an bei 80°C in Hexadecan konditioniertem Muttergestein gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser größer ist als an den entsprechend konditionierten Mineralien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser. Wie die kleinen Θ_{R2} -Winkel gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser jedoch zeigen, kommt es auch nach einer Konditionierung bei 80°C in Hexadecan nicht zu einer zumindest 95 % Belegung (41) der auf der Festkörperoberfläche vorhandenen Sorptionszentren durch in Hexadecan löslichen "bituminösen Stoffe".

Wird das Muttergestein statt bei 20°C bei 80°C in Toluol konditioniert, so wird der Θ_{A1} -Winkel gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser vergrößert. Dies wird darauf zurückgeführt, daß durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur die Menge an sorbierbaren "bituminösen Stoffen" weiter erhöht wird und dadurch das Muttergestein stärker sorptionsinduziert hydrophobiert werden kann.

Wird das Muttergestein in Hexadecan 72stündig bei 20°C oder bei 80°C in Hexadecan konditioniert, so verringern sich bei einer kurzfristigen Kontaktierung der konditionierten Platten mit destilliertem Wasser die Θ_{A1} -Winkel gegenüber der Konditionierungsphase und destilliertem Wasser. Bei einer entsprechenden Konditionierung in Toluol bleiben die Θ_{A1} -Winkel dagegen konstant. Die sorptive Bindung ist dementsprechend bei den Verbindungen größer, die während der 72stündigen Konditionierung in Toluol an die Muttergesteinsoberfläche sorbieren (Abb.48,49).

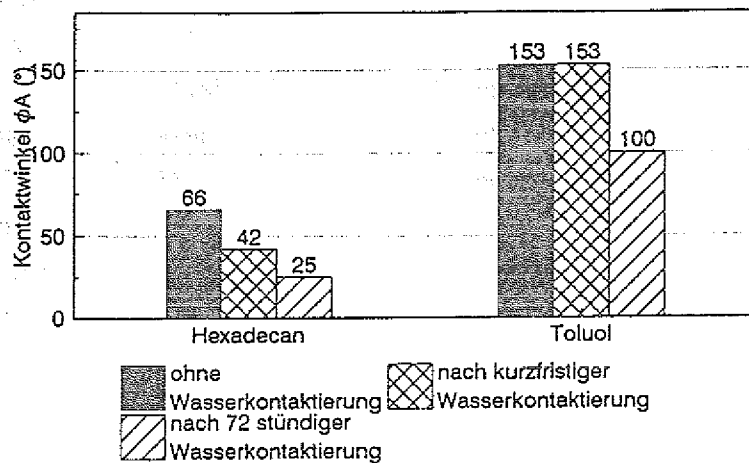


Abb.48: Kontaktwinkel ϕ_A an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Muttergestein der Bohrung "Harderode" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Kontaktdauer mit destilliertem Wasser

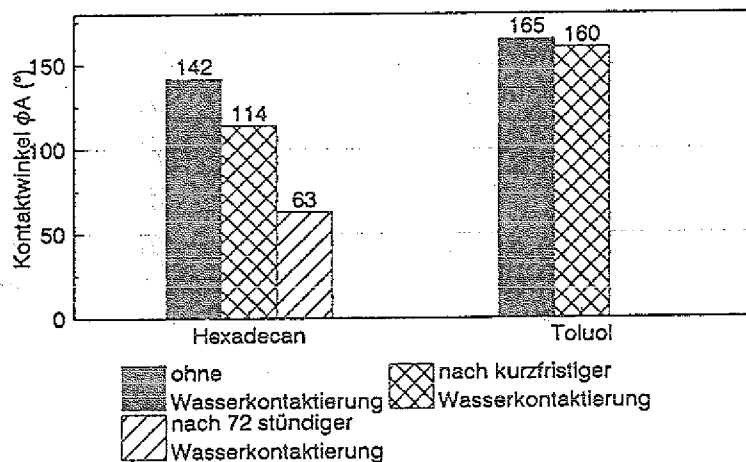


Abb.49: Kontaktwinkel ϕ_A an bei 80°C und 72 Stunden konditioniertem Muttergestein der Bohrung "Harderode" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Kontaktdauer mit destilliertem Wasser

Die Muttergesteinsplatten wurden mit Karborundkörnungen auf einen R_A -Wert von $R_A = 1,88 \mu\text{m}$ aufgeraut und bezüglich ihrer Benetzbarkeit gegenüber hexadecanhaltigen bzw. toluolhaltigen Phasen und destilliertem Wasser vermessen.

Tab.45: Kontaktwinkel $\theta_{A,R}$ an aufgerauhten Muttergesteinsplatten der Bohrung "Harderode" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit der Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
Rauhigkeit							
1,88 μm	0°	--/20°C	15°	-	-	-	-
1,88 μm	0°	--/20°C	16°	-	-	-	-
1,88 μm	0°	72h/20°C	136°	15°	79°	15°	53°
1,88 μm	0°	72h/80°C	136°	60°	105°	50°	77°

Tab.46: Kontaktwinkel $\theta_{A,R}$ an aufgerauhten Muttergesteinsplatten der Bohrung "Harderode" gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
Rauhigkeit							
1,88 μm	22°	--/20°C	71°	-	-	-	-
1,88 μm	22°	72/80°C	167°	83°	167°	-	-

Das Aufrauen der unkonditionierten Muttergesteinsplatten verkleinerte den θ_{A1} -Winkel gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser. An Muttergesteinsplatten, die 72 Stunden bei 80°C in Hexadecan oder Toluol konditioniert worden waren, veränderte sich hingegen die Benetzbarkeit gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser durch das Aufrauen nur unwesentlich.

Die Kontaktwinkel der polierten Muttergesteinsplatten, die an Systemen gemessen wurden, in denen das destillierte Wasser durch eine 0,1 M Elektrolytlösung ausgetauscht wurde, beschreiben Tab.47 und Tab.48.

Tab.47: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muttergesteinsplatten der Bohrung "Harderode" gegenüber Hexadecan/0,1 M NaCl-Lösungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
Elektrolyt							
NaCl	20°	--/20°C	35°	-	-	-	-
NaCl	20°	72h/20°C	48°	33°	48°	30°	32°

Das in 0,1 M NaCl-Lösungen equilibrierte, unkonditionierte Muttergestein ist gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und der 0,1 M NaCl-Lösung wasserbenetzbar. Auch nach der 72stündigen Konditionierung in Hexadecan bei 20°C bleibt das Muttergestein gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und der 0,1 M NaCl-Lösung wasserbenetzbar (Abb.50).

Wird das Muttergestein statt in destilliertem Wasser in einer 0,1 M NaCl-Lösung equilibriert und wird der ϕ_{A1} -Winkel an bei 20°C in Hexadecan konditioniertem Muttergestein statt gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und einer 0,1 M NaCl-Lösung bestimmt, so verringert sich der Kontaktwinkel (Abb.50).

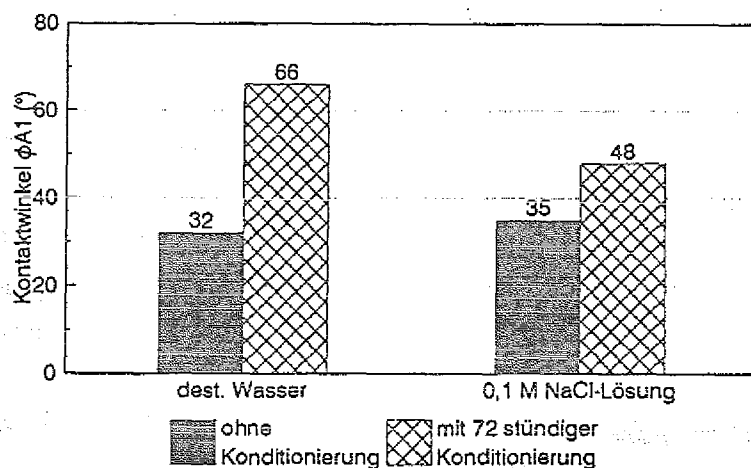


Abb.50: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Muttergestein der Bohrung "Harderode" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Hexadecan/0,1 M wässrigen NaCl-Lösungen

Tab.48: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muttergesteinsplatten der Bohrung "Harderode" gegenüber Toluol/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt							
NaCl	20°	-/20°C	81°-94°	-	-	-	-
NaCl	20°	-/20°C	80°-106°	-	-	-	-
NaCl	20°	72h/20°C	152°	45°	146°	17°	94°
CaCl ₂	20°C	72h/80°C	168°	82°	168°	70°	120°
CaCl ₂	27°	-/20°C	96°-135°	-	-	-	-
CaCl ₂	27°	72h/20°C	143°	57°	143°	30°	104°
MgSO ₄	46°	-/20°C	82°	-	-	-	-
MgSO ₄	46°	72h/20°C	122°	76°	120°	40°	99°

Unkonditionierte Muttergesteinplatten, die in 0,1 M NaCl-Lösungen equilibriert wurden, sind gegenüber der toluolhaltigen Phase und 0,1 M NaCl-Lösungen an ihren oberen Plattenteilen hydrophober als an ihren unteren Plattenteilen. Die meßtechnisch bedingte, geringfügig längere Verweilzeit der oberen Plattenteile im Toluol induziert hier bzgl. ϕ_{A1} ein ölbenetzbares Verhalten, während die unteren Plattenteile noch schwach wasserbenetzbar bleiben. Ein gegenüber der Plattenunterhälfte erhöhter ϕ_{A1} -Winkel wird auch an der oberen Plattenhälfte gegenüber einer toluolhaltigen Phase und einer 0,1 M CaCl₂-Lösung beobachtet. Der ϕ_{A1} -Winkel ist größer als in dem NaCl-haltigen System. In Analogie zu den Mineralien wird an unkonditioniertem Muttergestein ein großer ϕ_{R1} -Winkel gegenüber der toluolhaltigen Phase und 0,1 M MgSO₄-Lösungen gemessen, wenn das Muttergestein zuvor in der 0,1 M MgSO₄-Lösung equilibriert worden war.

Durch 72stündiges Konditionieren bei 20°C in Toluol wurden die ϕ_{A1} -Winkel an den in 0,1 M Elektrolytlösungen equilibrierten Muttergesteinsplatten gegenüber Toluol und den Equilibrierungsphasen vergrößert.

Wird das Muttergestein statt in destilliertem Wasser in einer 0,1 M NaCl-, CaCl₂- oder MgSO₄-Lösung equilibriert und wird der ϕ_{A1} -Winkel an bei 20°C in Toluol konditioniertem Muttergestein statt gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser gegenüber der toluolhaltigen Phase und der 0,1 M Equilibrierungsphase bestimmt, so wird in Analogie zu den Mineralien (Quarz, Calcit, Kaolinit) beobachtet, daß die ϕ_{A1} -Winkel durch eine Zugabe von NaCl nicht verändert werden, wogegen sie durch eine CaCl₂-Zugabe in Analogie zu Calcit, Kaolinit und zur Probe der Bohrung

"Wickensen" abnehmen. Im Gegensatz zu den Mineralien werden die Muttergesteinsplatten auch durch eine Zugabe von MgSO_4 zum destillierten Wasser hydrohilisiert (Abb.51).

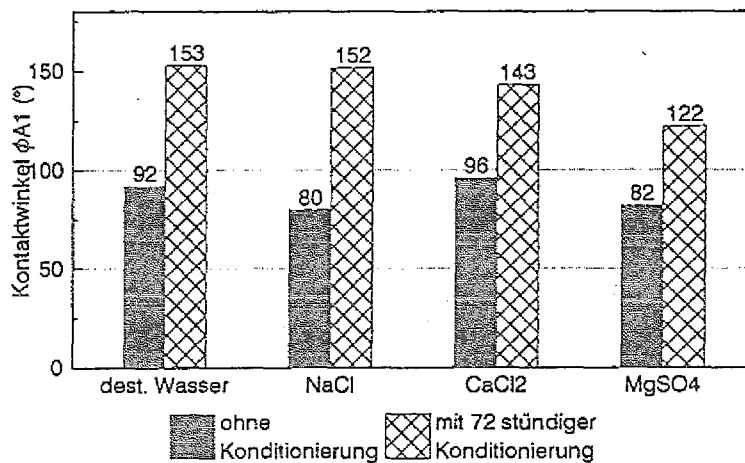


Abb.51: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Muttergestein der Bohrung "Harderode" gegenüber Toluol/destilliertes Wasser bzw. Toluol/0,1 M Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten

Die Muttergesteinsplatten aus der Bohrung "Wickensen" haben einen größeren Gehalt an organischem Kohlenstoff aber einen geringeren Gehalt an extrahierbaren organischem Material (bituminöse Stoffe"). Um zu untersuchen, welcher Muttergesteinsanteil stärker benetzbarkeitsbeeinflussend wirkt, wurden Proben der Bohrung "Wickensen" in ihrem Benetzbarkeitsverhalten bestimmt und mit dem Benetzbarkeitsverhalten der Muttergesteinsproben der Bohrung "Harderode" verglichen.

Tab.49: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muttergesteinsplatten der Bohrung "Wickensen" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
	15°	-/-20°C	32°	-	-	-	-
	15°	-/-20°C	34°	-	-	-	-
	15°	72h/20°C	47°	31°	42°	27°	36°
	15°	72h/80°C	133°	41°	127°	40°	70°

Tab.50: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muttergesteinplatten der Bohrung "Wickensen" gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	20°	--/20°C	56°	-	-	-	-
	20°	--/20°C	57°	-	-	-	-
	20°	72h/20°C	150°	30°	120°	-	67°
	20°	72h/80°C	157°	41°	154°	-	90°

Die unkonditionierten Platten sind sowohl gegenüber hexadecanhaltigen als auch gegenüber toluolhaltigen Phasen und destilliertem Wasser wasserbenetzbar (Abb.52). Das Muttergestein der Bohrung "Wickensen" enthält auf Grund der nicht soweit vorangeschrittenen thermischen Evolution des organischen Materials weniger mit Toluol extrahierbare "bituminöse Stoffe" als das Muttergestein der Bohrung "Harderode". Dadurch werden die unkonditionierten Muttergesteinsplatten der Bohrung "Wickensen" im Vergleich zu den Proben der Bohrung "Harderode" in geringerem Ausmaß sorptionsinduziert hydrophobiert, was zu den kleineren ϕ_{A1} -Winkeln gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser führt.

Das unkonditionierte Muttergestein beider Bohrungen wird bei nur kurzen Aufenthaltszeiten in Hexadecan bzw. Toluol nur in vernachlässigbarem Ausmaß sorptionsinduziert hydrophobiert. Die ϕ_{A1} -Winkel sind an beiden Bohrungen von ähnlicher Größe wie die ϕ_{A1} -Winkel an unkonditionierten Mineralien.

Muttergestein der Bohrung "Wickensen", das bei 20°C in Hexadecan konditioniert wurde, ist auf Grund der geringeren Menge an "bituminösen Stoffen" gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser stärker wasserbenetzbar als die Platten der Bohrung "Harderode".

Eine entsprechende Konditionierung in Toluol führt gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser zu einer starken Hybridbenetzbarkeit der Platte ($\phi_{A1}=150^\circ, \phi_{R2}=30^\circ$). Der ϕ_{A1} -Winkel entspricht dem Winkel an der Platte der Bohrung "Harderode" ($\phi_{A1}=153^\circ$).

Nach einer 72stündigen Konditionierung sollte aus beiden Muttergesteinen eine genügende Anzahl von "bituminösen Stoffen" extrahiert werden, um auf der Muttergesteinsoberfläche sorbatbelegte Bereiche mit einer kleinen

Festkörperoberflächenspannung entstehen zu lassen. Der ϕ_{A1} -Winkel wird durch den in beiden Bohrungen unterschiedlichen Gehalt an "bituminösen Stoffen" nicht beeinflusst.

Durch eine Erhöhung der Konditionierungstemperatur von 20 auf 80°C wurden die "advancing" und "receding" Winkel gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser vergrößert. Dies ist wahrscheinlich erneut darauf zurückzuführen, daß bei erhöhter Konditionierungstemperatur eine größere Menge an "bituminösen Stoffen" extrahiert wird und die Muttergesteinsoberfläche dadurch stärker hydrophobiert wird.

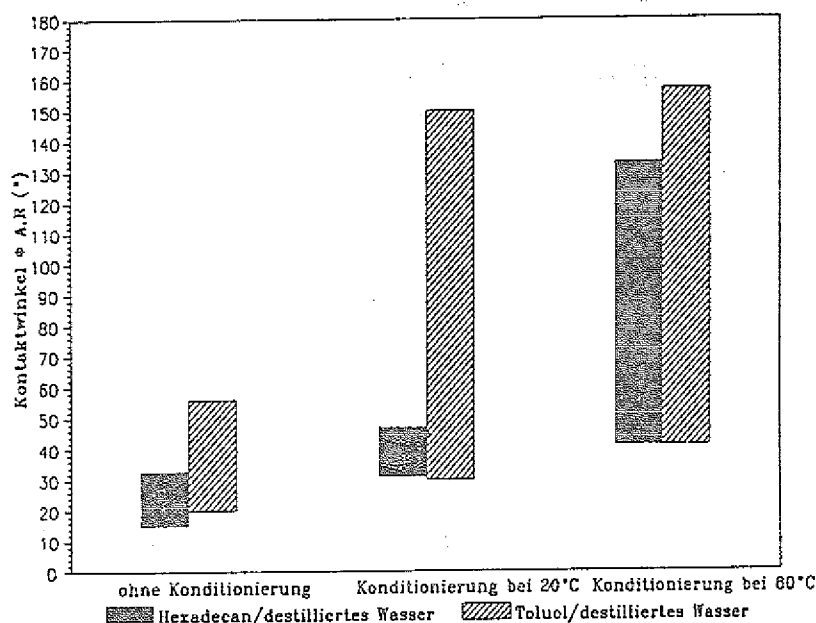


Abb.52: Kontaktwinkelhysterese $\Delta\phi_{A,R}$ an unkonditioniertem bzw. 72stündig konditioniertem Muttergestein der Bohrung "Wickensen" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen (obere Balkenbegrenzung: ϕ_{A1} ; untere Balkenbegrenzung: ϕ_{R1})

Tab.51: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muttergesteinsplatten der Bohrung "Wickensen" gegenüber Hexadecan/0,1 M CaCl_2 -Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt							
CaCl_2	0°	--/20°C	28°	-	-	-	-
CaCl_2	0°	72h/20°C	54°	39°	51°	29°	37°

Tab.52: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muttergesteinsplatten der Bohrung "Wickensen" gegenüber Toluol/0,1 M CaCl_2 -Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Elektrolyt:							
CaCl_2	43°	--/20°C	70°	-	-	-	-
CaCl_2	43°	72h/20°C	119°	48°	118°	47°	56°

Wird das Muttergestein statt in destilliertem Wasser in einer 0,1 M CaCl_2 -Lösung equilibriert und wird der Kontaktwinkel ϕ_{A1} an bei 20°C in Hexadecan bzw. in Toluol konditioniertem Muttergestein der Bohrung "Wickensen" statt gegenüber der Konditionierungsphase und destilliertem Wasser, gegenüber der Konditionierungsphase und 0,1 M CaCl_2 -Lösungen bestimmt, so wird beobachtet, daß der ϕ_{A1} -Winkel durch eine CaCl_2 -Zugabe im hexadecanhaltigen System geringfügig vergrößert und im toluolhaltigen System verkleinert wird (Abb.53).

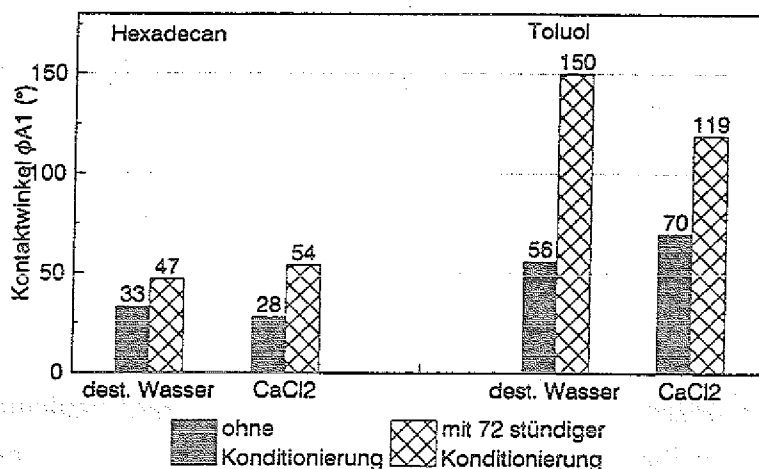


Abb.53: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Muttergestein der Bohrung "Wickensen" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. 0,1 M wässrigen CaCl_2 -Lösungen und Toluol/destilliertes Wasser bzw. 0,1 M wässrigen CaCl_2 -Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

Die Muttergesteinsplatten der Bohrung "Wickensen" wurden bis zur Farblosigkeit des Extraktes bei 20°C in einer Soxletapparatur mit Toluol extrahiert und bzgl. ihrer Benetzbarkeit vermessen.

Tab.53: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an extrahierten Muttergesteinsplatten der Bohrung "Wickensen" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	0°	-/-20°C	0°	-	-	-	-
	0°	-/-20°C	0°	-	-	-	-
	0°	72h/20°C	0°	0°	0°	0°	0°
	0°	72h/80°C	119°	46°	50°	46°	49°

Tab.54: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an extrahierten Muttergesteinsplatten der Bohrung "Wickensen" gegenüber Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
	10°	-/-20°C	10°	-	-	-	-
	10°	-/-20°C	10°	-	-	-	-
	10°	72h/20°C	141°	29°	14°	10°	30°
	10°	72h/80°C	176°	13°	41°	13°	37°

Das mit Toluol extrahierte Muttergestein ist gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser völlig und gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar (Abb.54). Die Wasserbenetzbarkeit der unkonditionierten Proben wird durch die Extraktion vergrößert.

Nach einer 72stündigen Konditionierung bei 20°C in Hexadecan bleiben die Platten gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser völlig wasserbenetzbar. Durch die Extraktion mit Toluol werden die in Hexadecan bei 20°C löslichen, organischen Verbindungen weitgehend beseitigt. Gerade die hochmolekularen, grenzflächenaktiven Verbindungen sind in Toluol löslich. Die dadurch ausbleibende Hydrophobierung des Gesteins erklärt die gegenüber nicht extrahierten Proben festgestellte Verringerung des ϕ_{A1} -Winkels.

Gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser werden die Kontaktwinkel durch die Extraktion der Probe an bei 20°C in Toluol konditionierten Platten nicht verringert. Eine trotz der Extraktion mögliche, geringfügige Nachlieferung organischer Verbindungen aus dem Platteninneren, die den Festkörper hydrophobieren könnte, wäre möglich. In einem solchen Fall sollte aber der Θ_{A1} -Winkel im Vergleich zur nicht extrahierten Probe gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser deutlich kleiner sein. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Es wird deshalb angenommen, daß der gegenüber den Mineralien erhöhte Kontaktwinkel gegenüber der Toluol und destilliertem Wasser an den extrahierten Proben nicht auf eine sorptionsinduzierte Hydrophobierung durch "bituminöse" Stoffe, sondern auf das Vorhandensein von Kerogen zurückzuführen ist. Idealisiert man die Kerogenoberfläche durch eine Graphitoberfläche, so wird diese Annahme durch das Ergebnis von Collins (78) unterstützt, der an Graphit gegenüber destilliertem Wasser und Toluol einen "advancing" Kontaktwinkel von 130° beobachtete, ohne jedoch eine Konditionierungszeit zu nennen. Dieser Winkel ist in erster Näherung mit dem Kontaktwinkel vergleichbar, der an dem extrahierten Muttergestein gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser beobachtet wurde ($\Theta_{A1} = 141^\circ$), nachdem die Platte 72 Stunden in Toluol konditioniert worden war.

Nach einer Konditionierung bei 80°C in Hexadecan wurde das extrahierte Muttergestein gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser in Analogie zur nicht extrahierten Probe hybridbenetzbar. Im Unterschied zu den nicht extrahierten Proben wird jedoch der Kontaktwinkel Θ_{A1} an den konditionierten Platten gegenüber den hexadecanhaltigen Phasen und destilliertem Wasser durch einen kurzzeitigen Wasserkontakt stark verringert, was auf eine schwächere sorptive Bindung zwischen Hexadecan und extrahiertem Muttergestein gegenüber nicht extrahiertem Muttergestein hinweist.

Durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C bei Toluol vergrößert sich in Analogie zur nicht extrahierten Probe der Θ_{A1} -Winkel an der extrahierten Probe. Analog zu der bei 20°C konditionierten Probe verringert sich der Θ_{A1} -Winkel gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser bei einem kurzzeitigen Wasserkontakt stark.

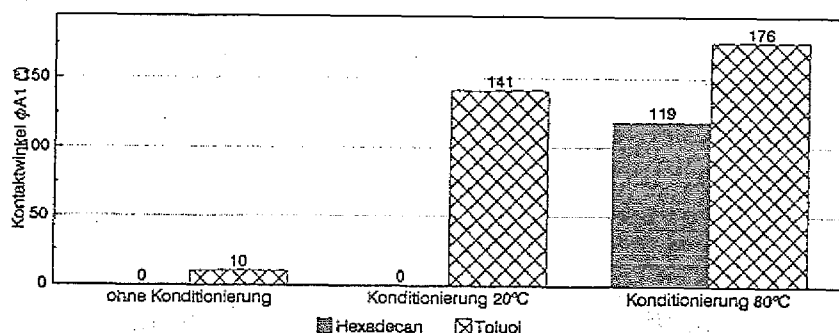


Abb.54: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditioniertem bzw. an bei 72stündig konditioniertem, extrahiertem Muttergestein der Bohrung "Wickensen" gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Benetzbarkeit des unkonditionierten und des bei 20°C konditionierten Erdölmuttergesteins der Bohrungen "Harderode" und "Wickensen" gegenüber den *hexadecanhaltigen* Phasen und destilliertem Wasser ähnlich groß ist wie die Benetzbarkeit der Mineralien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser (Abb.55,56).

Nach einer Konditionierung der Muttergesteinsproben beider Bohrungen bei 80°C in Hexadecan werden gegenüber den hexadecanhaltigen Phasen und destilliertem Wasser größere "advancing" Winkel und kleinere "receding" Winkel beobachtet als bei entsprechend konditionierten Mineralien gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser.

Nach einer Entfernung des extrahierbaren organischen Materials war das unkonditionierte und bei 20°C konditionierte Muttergestein der Bohrung "Wickensen" gegenüber der hexadecanhaltigen Phase und destilliertem Wasser stark wasserbenetzbar.

Gegenüber der *toluolhaltigen* Phase und destilliertem Wasser ist sowohl das unkonditionierte, als auch das bei 20°C und bei 80°C konditionierte Muttergestein beider Bohrungen bzgl. des "advancing" Winkels ölbenetzbarer als gegenüber den hexadecanhaltigen Phasen und destilliertem Wasser. Weiterhin ist das Muttergestein beider Bohrungen gegenüber den toluolhaltigen Phasen und destilliertem Wasser hydrophober als die Mineralien gegenüber Toluol und destilliertem Wasser. Die Größe des "advancing" Winkels ist dabei nicht vom Gehalt des in Toluol löslichen organischen Materials abhängig, während der "receding" Winkel an konditioniertem Muttergestein mit steigendem Gehalt an in Toluol löslichem Material ansteigt.

Durch eine extraktive Entfernung des löslichen organischen Materials wird unkonditioniertes Muttergestein der Bohrung "Wickensen" gegenüber toluolhaltigen Phasen und destilliertem Wasser hydrophilisiert, während konditioniertes Muttergestein in seiner Benetzbarkeit nicht verändert wird.

Werden die Muttergesteinsplatten in einer *0,1 M Elektrolytlösung* equilibriert und wird der θ_{A1} -Winkel an bei 20°C in Hexadecan oder Toluol konditionierten Muttergesteinsplatten gegenüber der Konditionierungsphase und den 0,1 M Elektrolytlösungen bestimmt, so sind diese Kontaktwinkel größer als an den entsprechend equilibrierten und konditionierten Mineralien.

Die im Vergleich zu den Mineralien erhöhten Kontaktwinkel an nicht extrahierten Muttergesteinsproben gegenüber hexadecanhaltigen bzw. toluolhaltigen Phasen und den Equilibrierungsphasen werden sowohl bei den elektrolytfreien als auch bei den elektrolythaltigen Systemen als Folge einer sorptionsinduzierten Hydrophobierung der Muttergesteinsoberflächen angesehen.

Die gegenüber nicht extrahierten, konditionierten Muttergesteinsplatten beobachtete Zunahme der Hydrophilie an extrahierten, konditionierten Muttergesteinsplatten gegenüber hexadecanhaltigen Phasen und destilliertem Wasser kann durch das Ausbleiben einer sorptionsbedingten Hydrophobierung erklärt werden.

Dagegen wurden Hinweise gefunden, daß die Benetzbarkeit an in Toluol bei 20°C konditioniertem, extrahiertem Muttergestein gegenüber der toluolhaltigen Phase und destilliertem Wasser durch den Kerogengehalt des Muttergesteins bestimmt wird.

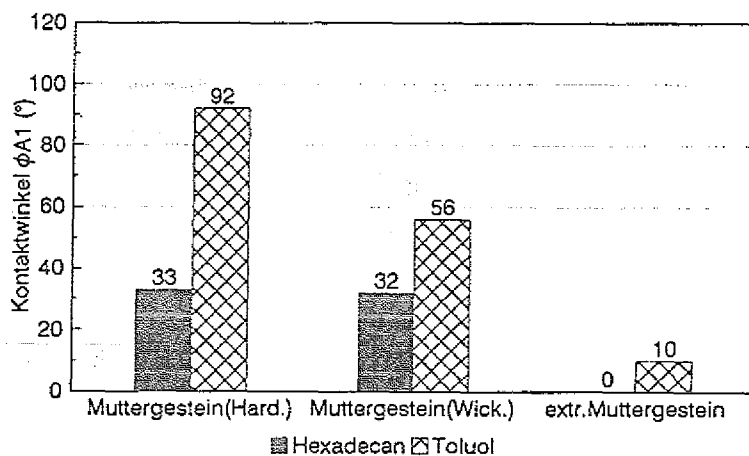


Abb.55: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an unkonditionierten Muttergesteinsplatten gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser bzw. Toluol/destilliertes Wasser in Abhängigkeit vom Muttergestein

5.3.1.9 Auswirkungen der Ergebnisse in tensidfreien Systemen auf das Benetzbarkeitsverhalten einer Erdöllagerstätte

Geht man davon aus, daß die an polierten Mineral- und Gesteinsoberflächen festgestellten Benetzbarkeitsverhältnisse gegenüber idealisierten Öl/Wasserphasen auf die Benetzbarkeit von Erdölreservoirgesteinen gegenüber Erdölen und Formationswässern übertragbar sind, so lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

Erfolgt die Bestimmung der Benetzbarkeit eines Erdölreservoirs unter Vernachlässigung der langen Kontaktzeiten zwischen dem Reservoirgestein und dem korrespondierenden Erdöl/Formationswassersystem, so ist die Benetzbarkeit des Reservoirs in erster Näherung von der Art des Gesteinsmaterials unabhängig. Die Aussage bestätigt die früher gemachte Annahme, daß das Reservoirgestein unabhängig von der Mineralzusammensetzung wasserbenetzbar ist. Es ist dabei unwesentlich, ob es sich um ein paraffinisches oder um ein aromatisches Erdöl handelt.

Die Benetzbarkeit von nicht quarzhaltigem Reservoirgestein bleibt auch von der Konzentration und der Art des Elektrolyten im Formationswasser annähernd unbeeinflusst, solange das Formationswasser kein $MgSO_4$ enthält. Durch Anwesenheit von $MgSO_4$ wird sowohl nicht quarzhaltiges als auch quarzhaltiges Reservoirgestein weniger hydrophil. Während die Abnahme der Hydrophilie bei nichtquarzhaltigen

Reservoirgesteinen nur an MgSO_4 -haltigen Formationswässern beobachtet wurde, werden quarzhaltige Reservoirgesteine auch durch andere hochgeladene Elektrolytkationen in ihrer Hydrophilie verringert.

Werden die Mineralien in Anlehnung an die Verhältnisse in einem Reservoir längere Zeiten mit der Erdölphase bei 20°C kontaktiert, so zeigt sich ein vom Festkörpermateriale abhängiges Benetzbarkeitsverhalten für den "advancing" Winkel (Abb.56). Der "receding" Winkel ist dagegen in erster Näherung vom Festkörpermateriale unabhängig. Carbonatische Mineralien und Gesteine sind bzgl. der "advancing" Winkel gegenüber paraffinischen bzw. aromatischen Erdölen und elektrolytfreien Formationswässern schwach wasserbenetzbar oder schwach ölbenetzbar, während quarzhaltiges Gestein wasserbenetzbar ist. Die Benetzbarkeitsverhältnisse an calcitischen und dolomitischen Lagerstätten gegenüber paraffinischen bzw. aromatischen Erdölen und Formationswässern sind einander ähnlich. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß auch die von der Benetzbarkeit einer Lagerstätte abhängigen Größen, wie beispielsweise die Permeabilität einer Lagerstätte, abhängig von der Art des Reservoirgesteins sind. Von den untersuchten Nebenbestandteilen eines Erdölreservoirs (Albit, Kaolinit, Muskovit) könnte möglicherweise nur Albit eine carbonatische Lagerstätte hydrophobieren. Quarzhaltige Lagerstätten würden dagegen durch Albit, Kaolinit und Muskovit stark hydrophobiert werden. Ein Reservoirgestein würde durch den Kontakt mit einem aromatischen Erdöl stärker hydrophobiert werden als durch ein paraffinisches Erdöl.

Sowohl die Benetzbarkeitsunterschiede zwischen quarzhaltigen und carbonatischen Reservoirgesteinen als auch zwischen quarzhaltigen Gesteinen und den untersuchten Nebenbestandteilen werden bereits durch einen kurzzeitigen Wasserkontakt verkleinert (Abb.57). Dies bedeutet, daß festkörpermaterialebedingte Benetzbarkeitsunterschiede bei einer Förderung des Erdöles durch Wasserfluten bereits nach einer sehr kurzen Zeit vernachlässigbar sind.

Das Vorhandensein von NaCl und CaCl_2 im Formationswasser hydrophobiert die bei 20°C konditionierten Mineralien in erster Näherung nicht. Enthält das Formationswasser hingegen MgSO_4 , so werden die Mineralien stark hydrophobiert. Die durch hochgeladene Elektrolytkationen verursachten Benetzbarkeitsveränderungen können von der Art des Gesteinsmaterials abhängig sein. So wurde eine hydrophilisierende Wirkung von Al^{3+} an Calcit festgestellt, während Quarz von Al^{3+} gegenüber paraffinischen bzw. aromatischen Erdölen und den Al^{3+} -haltigen Formationswässern stark hydrophobisiert wurde.

Die durchgeführten Versuche deuten darauf hin, daß die thermische Entwicklungsgeschichte einer Erdöllagerstätte die Benetzbarkeit der Lagerstätte stark verändern kann. Findet eine Kontaktierung zwischen dem Gestein und einem paraffinischen Erdöl bei erhöhter Temperatur statt, so wird die Lagerstätte stark hydrophobiert. Nach einer 72 stündigen Konditionierung der Materialien bei 80°C waren die carbonatischen Materialien gegenüber idealisierten Öl/Wasser-Systemen hybridbenetzbar, während Quarz schwach wasserbenetzbar wurde. Wird die Konditionierungszeit bei erhöhter Temperatur verlängert bzw. die Konditionierungstemperatur weiter erhöht, so wird auch Quarz gegenüber paraffinischen Erdölen (n-Alkane) und Formationswässern ölbenetzbar. Gegenüber aromatischen Erdölen (Toluol) und Formationswässern werden die Materialien durch eine Temperaturerhöhung hingegen nicht hydrophobiert. Enthält das aromatische Erdöl nur geringe Anteile an langkettigen Paraffinen, so wirkt sich die Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf Grund einer präferentiellen Sorption langkettiger Paraffine an das Gestein in quarzhaltigen Lagerstätten ähnlich aus wie gegenüber einem rein paraffinischen Erdöl.

Der "receding" Winkel wird gegenüber paraffinischen Erdölen und Formationswässern durch eine Temperaturerhöhung unabhängig vom Festkörpermateriale auf einen einheitlichen Wert angehoben.

Durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur werden die elektrolytbedingten Unterschiede der Benetzbarkeit in quarzhaltigen Lagerstätten gegenüber paraffinischen Erdölen und einem Formationswässern stark verringert. Gegenüber aromatischen Erdölen und Formationswässern bleiben diese Unterschiede auch nach einer Erhöhung der Konditionierungstemperatur erhalten.

Auch die bei erhöhter Konditionierungstemperatur in Hexadecan induzierten Hydrophobierungen des Lagerstättenmaterials sind an den Materialien mit Ausnahme von Quarz reversibel (Abb.58). Kommt es wie beim Wasserfluten zu einer Kontaktierung der bei erhöhter Konditionierungstemperatur konditionierten Platten mit Wasser, so werden die Kontaktwinkel gegenüber paraffinischen Erdölen und Formationswässern an den nicht quarzhaltigen Gesteinen stark verringert, an den quarzhaltigen Gesteinen bleiben sie dagegen konstant. Nach einer kurzen Zeit des Wasserflutens sind sowohl die Benetzbarkeitsunterschiede zwischen einer quarzhaltigen und carbonatischen Lagerstätte als auch zwischen einer quarzhaltigen Lagerstätte und den untersuchten Nebenbestandteilen der Lagerstätte (Albit, Kaolinit, Muskovit) vernachlässigbar.

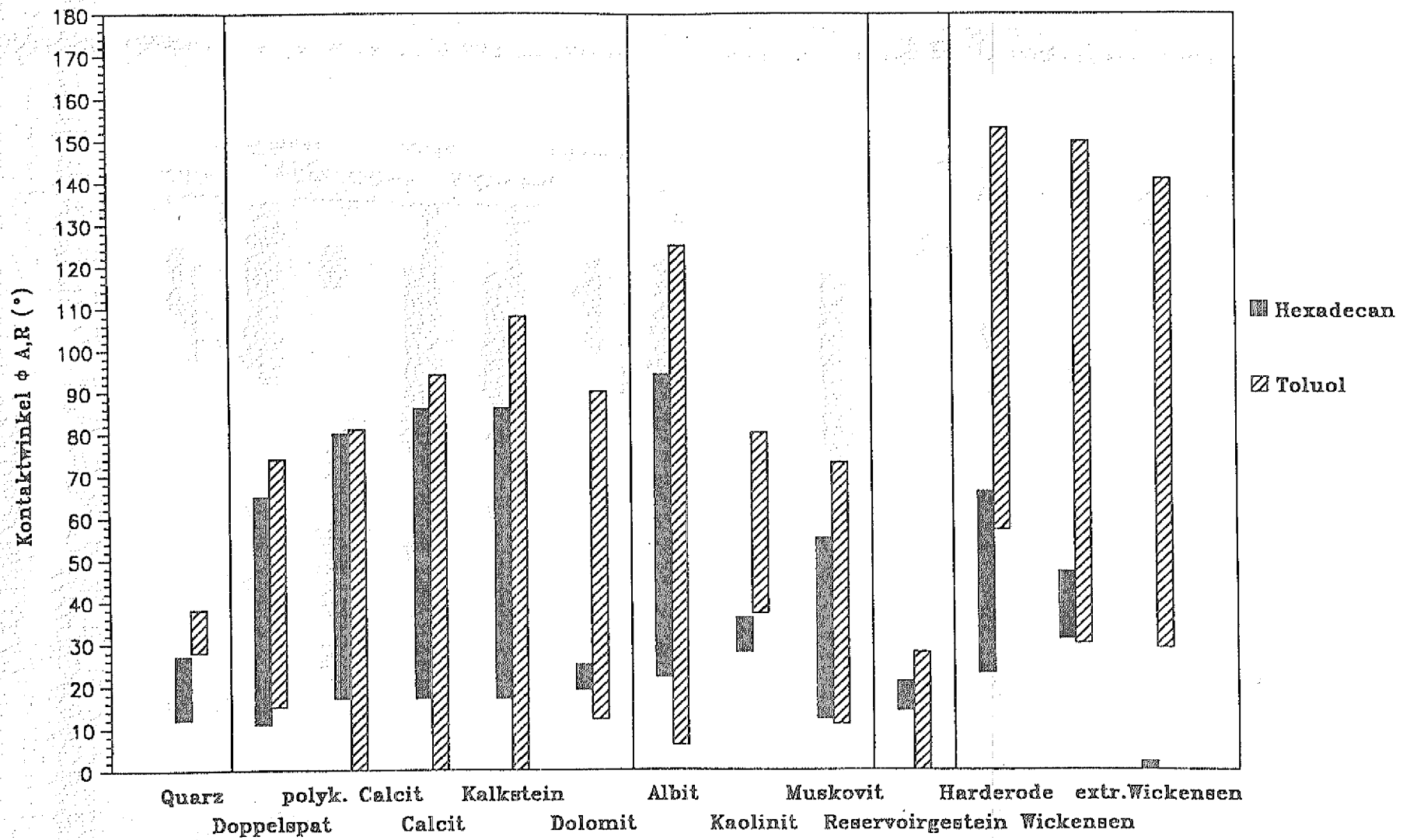


Abb.56: Kontaktwinkel ϕ A,R an bei 20°C und 72 Stunden konditionierten Materialplatten gegenüber destilliertem Wasser in Abhängigkeit von der organischen Phase

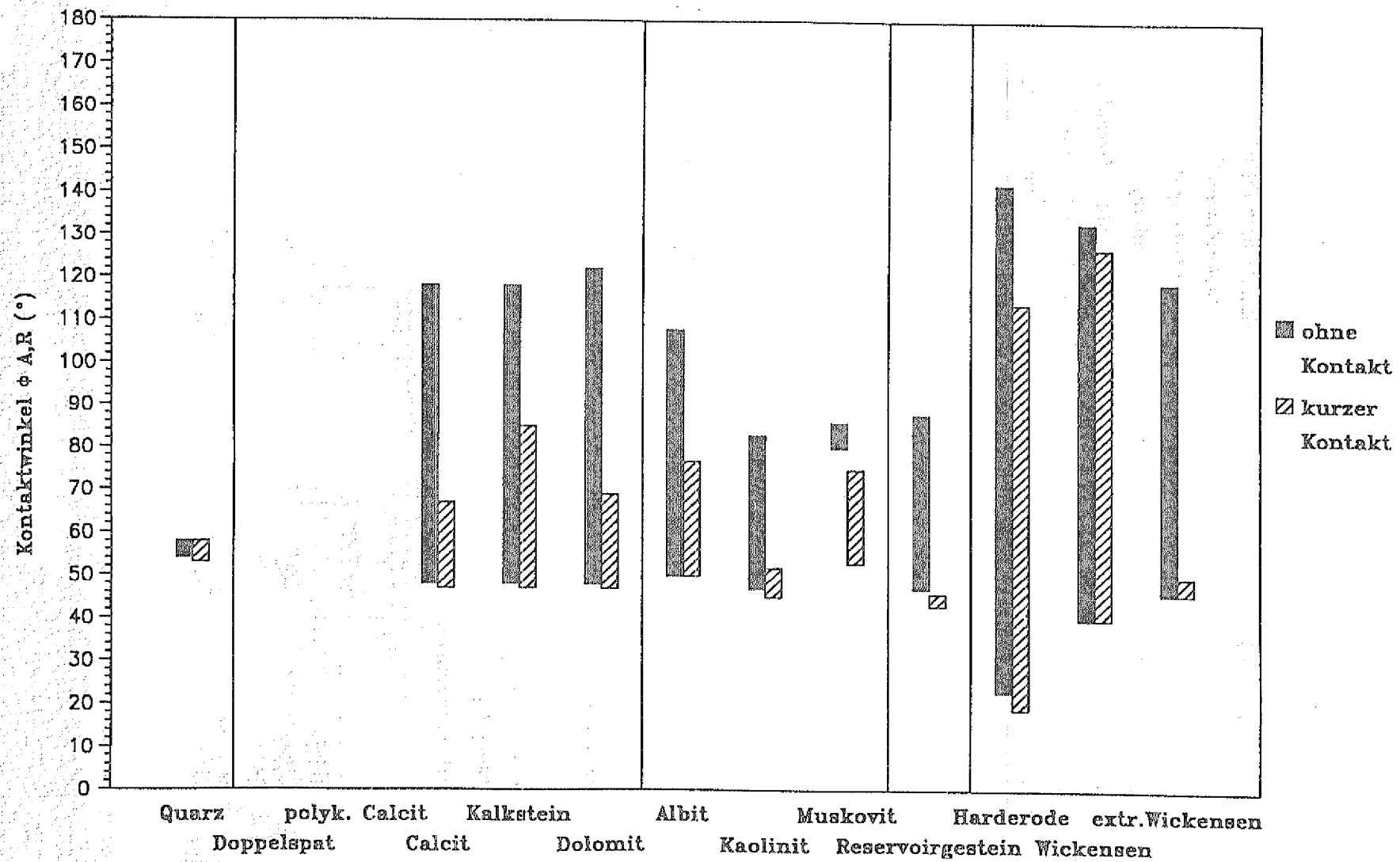


Abb.58 Kontaktwinkel ϕ A,R an bei 80°C und 72 Stunden konditionierten Materialplatten gegenüber Hexadecan/destilliertem Wasser ohne bzw. nach einem kurzen Kontakt mit destilliertem Wasser

5.3.2 Kontaktwinkelmessung in Systemen mit definiertem Tensidzusatz

Erdöl enthält grenzflächenaktive Substanzen. Sie beeinflussen in besonderem Maße das Benetzbarkeitsverhalten der Erdölreservoirgesteine. Es wurden deshalb Öl/Wasser-Kontaktwinkel an Materialien gegenüber tensidhaltigen Hexadecanphasen bestimmt. Einige der erdöleigenen Tenside sind, wenn auch in begrenztem Maße, in der Formationswasserphase löslich. Das destillierte Wasser wurde deshalb durch tensidhaltige, wässrige Lösungen ersetzt und der Kontaktwinkel gegenüber Hexadecan, Toluol und tensidhaltigen Hexadecanlösungen bestimmt. An den Zweiphasensystemen, die sowohl ein wasserlösliches als auch ein öllösliches Tensid enthielten, wurden die von den Wechselwirkungen zwischen einem öllöslichen- und einem wasserlöslichen Tensid ausgehenden Beeinflussungen bzgl. der Benetzbarkeit untersucht.

5.3.2.1 Tenside in wässriger Phase

Die Mineralplatten wurden 18 Stunden lang in der tensidhaltigen, wässrigen Lösung bei 20°C equilibriert bevor der Kontaktwinkel bei 20°C gemessen wurde.

Das Tensid Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) wurde mit einer Reinheit von >99 % von der Firma Aldrich bezogen und ungereinigt eingesetzt. Das Natrium-Dodecylsulfat (SDS) wurde gereinigt, indem es 48 Stunden lang unter Rückfluß mit Petrolether extrahiert wurde.

Kontaktwinkelmessung an Quarz

Tab.55: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Hexadecan/wässrigen DTAB-Lösungen in Abhängigkeit von der DTAB-Konzentration der wässrigen Lösung und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
wässrige Phase							
0.01 mM DTAB Lösung	20°	--/20°C	39°	-	-	-	-
0.1 mM DTAB Lösung	21°	--/20°C	62°	-	-	-	-
1 mM DTAB Lösung	29°	--/20°C	70°	-	-	-	-
1 mM DTAB Lösung	29°	72h/20°C	57°	42°	70°	42°	70°

Der ϕ_{A1} - und der ϕ_{R1} -Winkel steigen an unkonditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan/wässrigen DTAB-Lösungen mit zunehmender DTAB-Konzentration an. Durch eine 72stündige Konditionierung von Quarz in Hexadecan verringert sich der ϕ_{A1} -Winkel gegenüber Hexadecan und einer 1mM DTAB-Lösung. Der "receding"

Quarzplatten mit einer wässrigen 1 mM DTAB-Lösung führt zu einem Anstieg des "advancing" Winkels. Dabei wurde während der Messung eine starke Fluktuation der Kraftsignale beobachtet.

Tab.56: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Toluol/wässrigen DTAB-Lösungen in Abhängigkeit von der DTAB-Konzentration der wässrigen Lösung und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
wässrige Phase							
0.01 mM DTAB Lösung	11°	--/20°C	35°	-	-	-	-
0.1 mM DTAB Lösung	26°	--/20°C	72°	-	-	-	-
1 mM DTAB Lösung	56°	--/20°C	95°	-	-	-	-
0.01 mM DTAB Lösung	11°	72h/20°C	31°	17°	31°	11°	-
1 mM DTAB Lösung	56°	72h/20°C	81°	43°	79°	41°	78°

Gegenüber Toluol und wässrigen DTAB-Lösungen steigen der ϕ_{A1} - und der ϕ_{R1} -Winkel an unkonditioniertem Quarz mit zunehmender DTAB-Konzentration an. Durch eine 72stündige Konditionierung in Toluol werden die ϕ_{A1} -Winkel verringert. Die registrierten Kraftwerte fluktuieren sehr stark, wenn die konditionierten Platten erneut in die Tensidlösung eintauchen. Die Kontaktierung der konditionierten Platten mit den wässrigen DTAB-Lösungen führt im Unterschied zum hexadecanhaltigen System zu keinem Anstieg der "advancing" Winkel. Die ϕ_{R2} - bzw. die ϕ_{R3} -Winkel sind von in 1mM DTAB-Lösungen equilibriertem Quarz gegenüber beiden organischen Phasen und 1mM DTAB-Lösungen gleich groß.

Unkonditionierte Quarzplatten, die in einer wässrigen DTAB-Lösung equilibriert werden, haben gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und wässrigen DTAB-Lösungen einen größeren Kontaktwinkel als Quarzplatten, die in destilliertem Wasser equilibriert und gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser vermessen werden. Elektrokinetische Messungen zeigten (150), daß Quarz in destilliertem Wasser über eine negativ geladene Oberfläche verfügt, die sich in Folge von Dissoziationsvorgängen der Silanolgruppen ausbildet. Auf Grund elektrostatischer Anziehungskräfte besitzt Quarz eine starke Sorptionsaffinität zu kationischen Tensiden. Die Sorption kationischer Tenside wie DTAB an die negativ geladenen Sorptionszentren von Quarz wird überwiegend auf die Bildung eines Ionenpaares zwischen Tensidkation und Quarz zurückgeführt (151)(152). Unter einer Ionenpaarbildung versteht man die Adsorption eines Tensidions aus einer Lösung an einen entgegengesetzt geladenen Festkörper, der nicht von Gegenionen des Tensids belegt ist.

Mit ansteigender Konzentration von DTAB in der Lösung steigt die an Quarz sorbierte Tensidmenge. Quarz wird dadurch zunehmend hydrophobiert, weshalb sich die "advancing" und "receding" Winkel an Quarz gegenüber beiden organischen Phasen und wässrigen DTAB-Lösungen mit ansteigender DTAB-Konzentration vergrößern. Quarz hat gegenüber beiden organischen Phasen und wässrigen DTAB-Lösungen eine große Kontaktwinkelhysterese. Dies deutet auf eine geringe Packungsdichte der DTAB-Moleküle im Sorbatfilm hin (gasförmiger Film).

Wie Adsorptionsisotherme zeigen (151), steigt die sorbierte Menge eines Kationtensides an einer negativ geladenen Oberfläche nicht linear mit ansteigender Lösungskonzentration an. Vielmehr wird bei Kationtensiden mit langen Alkylgruppen eine sich verstärkende Sorption beobachtet, wenn auf dem Substrat bereits eine gewisse Anzahl von sorbierten Molekülen vorliegen. In Übereinstimmung damit wurde beobachtet, daß die Kontaktwinkel gegenüber beiden organischen Phasen und wässrigen DTAB-Lösungen stärker durch eine Vergrößerung der DTAB-Konzentration von 0,1 mM auf 1 mM erhöht werden, als bei einer Vergrößerung der DTAB-Konzentration von 0,01 mM auf 0,1 mM. Die mit ansteigender Tensidkonzentration verstärkte Sorption des DTAB's wird über einen zusätzlichen Energiegewinn erklärt, der dann entsteht, wenn die langen Alkylketten des DTAB's mit Alkylketten von bereits sorbierten DTAB-Molekülen über Dispersionskräfte wechselwirken können und dadurch einen Sorptionsfilm größerer Packungsdichte stabilisieren.

Wie dem mit zunehmender Tensidkonzentration ansteigenden Gefälle der Kurve $\sigma_{\text{ö/w}} f(c_{\text{DTAB}})$ zu entnehmen ist (Abb.9,10), wird eine mit zunehmender Lösungskonzentration ansteigende Anreicherung des DTAB's auch an der Grenzfläche organische Phase/wässrige DTAB-Lösung beobachtet.

Mc Caffery (86) untersuchte die Benetzbarkeit von Quarz gegenüber Dodecan und wässrigen Lösungen von CTAB (Cethyltrimethylammoniumbromid). Er fand ebenfalls einen konzentrationsabhängigen Anstieg der $\varnothing_A$ - und der $\varnothing_R$ -Winkel.

Wird in 1 mM DTAB-Lösungen equilibrierter Quarz 72 Stunden in Hexadecan bzw. in Toluol konditioniert, so verringert sich der $\varnothing_{A1}$ -Winkel durch die Konditionierung sowohl gegenüber Hexadecan und 1 mM DTAB-Lösungen als auch gegenüber Toluol und 1 mM DTAB-Lösungen.

Die bei ansteigender Konditionierungszeit beobachteten Verringerungen der Kontaktwinkel werden erklärbar, wenn man von einer teilweisen Desorption von sorbierten DTAB-Molekülen während der Konditionierung ausgeht. Die beobachteten Fluktuationen der Kraftwerte während des Eintauchprozesses der konditionierten Platten in die wässrigen DTAB-Lösungen deuten auf eine solche Tensiddesorption hin. Durch die Desorption des DTAB's von der Quarzplatte wird die Tensidkonzentration im

Flüssigkeitsmeniskus lokal erhöht, was die Grenzflächenspannung und damit nach {12} die gemessene Kraft erniedrigt. Die lokale Überschußkonzentration wird durch den Maranghoni-Effekt (75) wieder ausgeglichen, was zu einem sprunghaften Anstieg der Kraft führt, bevor die Kraft durch erneute Tensiddesorption wieder sprunghaft abfällt.

Der ϕ_{A1} -Winkel wurde gegenüber Toluol/wässrigen DTAB-Lösungen in erster Näherung nicht vergrößert, wenn der Quarz nach der Konditionierung mit der wässrigen Tensidlösung kontaktiert wurde ($\phi_{A3} = \phi_{A2} = \phi_{A1}$). Das während der Konditionierung sorbierte Toluol könnte die Sorptionszentren von Quarz belegen, so daß Quarz durch die erneute Kontaktierung mit der wässrigen Kationtensidlösung nicht erneut hydrophobiert würde.

Nach einer Konditionierung in Hexadecan steigt hingegen der "advancing"-Winkel bei einer erneuten Kontaktierung der konditionierten Quarzplatte mit 1 mM DTAB-Lösung auf den Wert von unkonditioniertem Quarz an. Die Sorption von Hexadecan während der Konditionierung an Quarz ist somit im Unterschied zum Toluol reversibel. Das während der Konditionierung sorbierte Hexadecan wird bereits durch einen kurzfristigen Kontakt mit der wässrigen Kationtensidlösung durch DTAB-Moleküle von den Sorptionszentren verdrängt.

Die Meßergebnisse wären demnach erklärbar, wenn man davon ausgeht, daß sich während der Equilibrierung von Quarz in den wässrigen DTAB-Lösungen auf der Quarzoberfläche eine monomolekulare DTAB-Schicht ausbildet. Das von Mc Caffery (86) benutzte Modell "einer Zweischichtenadsorption" erklärt hingegen die gemessenen Kontaktwinkel nicht.

Tab.57: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Hexadecan/wässrigen SDS-Lösungen in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration der wässrigen Lösung und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
wässrige Phase							
0.01 mM SDS Lösung	0°	--/20°C	0°	-	-	-	-
0.1 mM SDS Lösung	0°	--/20°C	0°	-	-	-	-
1 mM SDS Lösung	15°	--/20°C	20°	-	-	-	-
1 mM SDS Lösung	15°	72h/20°C	36°	34°	36°	28°	31°
0,1 mM SDS Lösung	0°	72h/80°C	61°	52°	56°	-	-

Gegenüber Hexadecan/wässrigen SDS-Lösungen steigen die Kontaktwinkel ϕ_{A1}, ϕ_{R1} an unkonditioniertem Quarz mit zunehmender SDS-Konzentration nur geringfügig an. Quarz bleibt völlig oder stark wasserbenetzbar.

Durch eine 72stündige Konditionierung in Hexadecan bei 20°C steigen der "advancing"- und der "receding" Winkel an Quarz gegenüber Hexadecan und 1 mM SDS-Lösungen nur wenig an. Auch nach einer 72stündigen Konditionierung bei 80°C bleiben die Quarzplatten, die in einer 0,1 mM SDS-Lösung equilibriert wurden, gegenüber Hexadecan und 0,1 mM SDS-Lösungen, wasserbenetzbar.

Eine kurzzeitige Kontaktierung der konditionierten Platten mit den wässrigen SDS-Lösungen führte zu keiner deutlichen Verringerung der "advancing" Kontaktwinkel.

Tab.58: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Toluol/wässrigen SDS-Lösungen in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration der wässrigen Lösung und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
wässrige Phase							
0.01 mM SDS Lösung	0°	--/20°C	9°	-	-	-	-
0.1 mM SDS Lösung	0°	--/20°C	12°	-	-	-	-
1 mM SDS Lösung	0°	--/20°C	22°	-	-	-	-
1 mM SDS Lösung	0°	72h/20°C	22°	13°	22°	19°	19°
1 mM SDS Lösung	0°	72h/80°C	12°	9°	4°	-	-

Unkonditionierter Quarz zeigt gegenüber Toluol/wässrigen SDS-Lösungen ein stark wasserbenetzbares Verhalten. Die ϕ_{A1} -Winkel steigen an den unkonditionierten Platten mit zunehmender Tensidkonzentration nur geringfügig an.

Der ϕ_{A1} -Winkel bleibt an Quarz gegenüber Toluol und 1 mM SDS-Lösungen durch eine 72stündige Konditionierung bei 20°C in Toluol unverändert. Durch die Erhöhung der Konditionierungstemperatur auf 80°C verringert sich der ϕ_{A1} -Winkel gegenüber Toluol und 1 mM SDS-Lösungen.

Durch eine kurzzeitige Kontaktierung der in Toluol konditionierten Platten mit 1mM wässrigen SDS-Lösungen bleiben die "advancing" Winkel gegenüber Toluol und 1 mM SDS-Lösungen in erster Näherung unverändert.

An unkonditioniertem bzw. an bei 20°C konditioniertem Quarz, der in 1 mM SDS-Lösungen equilibriert wurde, sind die "advancing" und "receding" Kontaktwinkel

gegenüber beiden organischen Phasen und 1 mM SDS-Lösungen gleich groß wie die Kontaktwinkel von in destilliertem Wasser equilibriertem Quarz gegenüber beiden organischen Phasen und destilliertem Wasser. Die in 1 mM SDS-Lösungen equilibrierten Platten bleiben wasserbenetzbar. Die Messungen von Mc Caffery (86) bestätigen ein wasserbenetzbares Verhalten von Quarz gegenüber Dodecan und wässrigen SDS-Lösungen.

Auch die ϕ_{A1} - und die ϕ_{R2} -Winkel, die nach einer Equilibrierung in 0,1 mM SDS-Lösung an 72stündig bei 80°C in Hexadecan konditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan und 0,1 mM SDS-Lösung gemessen wurden, waren in erster Näherung gleich groß wie die Kontaktwinkel an in destilliertem Wasser equilibriertem Quarz gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser. Der an bei 80°C konditioniertem Quarz beobachtete große Wert des ϕ_{A1} -Winkels von 61° gegenüber Hexadecan und 0,1 mM SDS-Lösungen wird deshalb überwiegend auf die Sorption von Hexadecan an Quarz zurückgeführt.

Erdöl enthält sowohl grenzflächenaktive, anionische als auch kationische Bestandteile, die in geringem Ausmaß wasserlöslich sein können. Quarz wurde deshalb auch in wässrigen Misch tensidlösungen equilibriert, in denen sowohl ein Anion- als auch ein Kation tensid in gelöster Form vorlagen. Die 0,1 mM Misch tensidlösungen enthielten 1,6 Vol.% bzw. 3,2 Vol.% einer wässrigen 0,1 mM DTAB Lösung und 98,4 Vol.% bzw. 96,8 Vol.% einer 0,1 mM SDS Lösung. Nach einer 18stündigen Equilibrierung wurden die Kontaktwinkel gegenüber Hexadecan und den wässrigen Misch tensidlösungen bestimmt (Tab.59).

Tab.59: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Hexadecan/wässrigen 0,1 mM Misch tensidlösungen aus 0,1 mM SDS-Lösungen und 0,1 mM DTAB-Lösungen in Abhängigkeit von Vol.% der 0,1 mM DTAB-Lösungen und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org.Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
1.6% DTAB	72°	--/20°C	88°	-	-	-	-
1.6% DTAB	72°	72h/20°C	119°	97°	108°	-	-
3.2% DTAB	97°	--/20°C	109°	-	-	-	-
3.2% DTAB	97°	72h/20°C	103°	101°	106°	90°	100°

Unkonditionierter Quarz ist gegenüber Hexadecan und der wässrigen Misch tensidlösung ölbenetzbar, wenn die Misch tensidlösung 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung und 96,8 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung enthält. Nach einer Equilibrierung in einer

Mischtensidlösung, die nur 1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung enthält, ist unkonditionierter Quarz gegenüber Hexadecan und der Mischtensidlösung schwach wasserbenetzbar. Die Kontaktwinkelhysteresen sind gegenüber Hexadecan und beiden Mischtensidlösungen sehr gering.

Nach 72stündiger Konditionierung sind die Platten, wieder mit kleiner Hysterese, gegenüber Hexadecan und beiden Mischtensidlösungen bzgl. ϕ_{A1} ölbenetzbar. Die "advancing" Winkel an Quarz gegenüber Hexadecan und beiden Mischtensidlösungen werden durch die Kontaktierung der bei 20°C konditionierten Platten mit den wässrigen Mischtensidlösungen nur unwesentlich verändert.

Tab.60: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber Toluol/wässrigen 0,1 mM Mischtensidlösungen aus 0,1 mM DTAB-Lösungen und 0,1 mM SDS-Lösungen in Abhängigkeit von Vol.% der 0,1 mM DTAB-Lösung und den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org.Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
1.6% DTAB	16°	--/20°C	44°	-	-	-	-
1.6% DTAB	16°	72h/20°C	56°	55°	43°	60°	30°
3.2% DTAB	52°	--/20°C	55°	-	-	-	-
3.2% DTAB	52°	72h/20°C	83°	63°	80°	77°	47°

Unkonditionierter Quarz ist gegenüber Toluol und beiden Mischtensidlösungen wasserbenetzbar. Die Kontaktwinkel steigen mit zunehmender Konditionierungszeit an. Quarz bleibt auch nach 72stündiger Konditionierung in Toluol gegenüber Toluol und beiden Mischtensidlösungen wasserbenetzbar. Die Kontaktwinkel sind an unkonditioniertem und an bei 20°C konditioniertem Quarz gegenüber Toluol/wässriger Mischtensidlösung erhöht, wenn die Mischtensidlösung statt 1,6 Vol.%, 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung enthält.

Durch die Equilibrierung in den wässrigen 0,1 mM Mischtensidlösungen aus 0,1 mM SDS- und 0,1 mM DTAB-Lösungen wird Quarz gegenüber Hexadecan und den Mischtensidlösungen stärker hydrophobiert als wenn er in 0,1 mM SDS- oder 0,1 mM DTAB-Lösungen equilibriert wurde und gegenüber Hexadecan und den 0,1 mM wässrigen Lösungen der Mischungskomponenten in seiner Benetzbarkeit bestimmt wird (Abb.59).

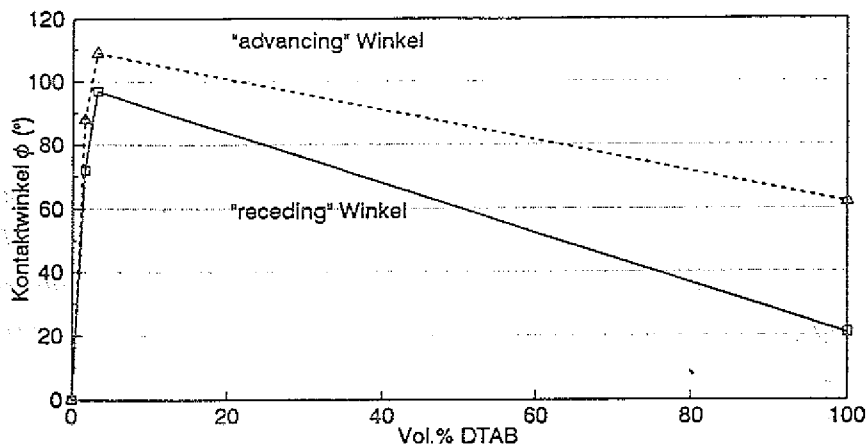


Abb.59: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an unkonditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan/0,1 mM wässrigen Misch tensidlösungen aus 0,1 mM SDS- und 0,1 mM DTAB-Lösungen in Abhängigkeit von Vol.% der 0,1 mM DTAB-Lösung

Die stärkere Hydrophobierung von Quarz nach einer Equilibrierung in den untersuchten wässrigen Misch tensidlösungen läßt sich auf eine während der Equilibrierung stattfindende Ausbildung von Misch tensidsorptionsfilmen auf der Quarzoberfläche zurückführen. Misch tensidfilme, die aus Kation- und Anion tensid aufgebaut sind, können besonders dicht gepackt sein und den Quarz dadurch stark hydrophobieren.

Wie bereits diskutiert, wird die Ausbildung eines kondensierten (dicht gepackten) Sorptionsfilmes durch einen großen "receding" Winkel und eine kleine Kontaktwinkelhysterese angezeigt. Beides wurde an unkonditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan und wässrigen Misch tensidlösungen beobachtet, nachdem der Quarz in der jeweiligen Misch tensidlösungen equilibriert worden war.

Die Kontaktwinkel sind an Quarz gegenüber Hexadecan und der wässrigen Misch tensidlösung größer, wenn die wässrige Misch tensidlösung statt 1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung, 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung enthält. Erklärbar ist dies durch die Annahme, daß die Packungsdichte in dem sorbierten Misch tensidfilm, der sich während der Equilibrierung von Quarz in der Misch tensidlösung ausbildet, die 1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung enthält geringer ist, als wenn die Misch tensidlösung 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung enthält.

Eine größere Packungsdichte führt an einem Misch tensidfilm, der sich an einer Öl/Wasser-Grenzfläche ausbildet, dazu, daß die Grenzflächenspannung zwischen der organischen Phase und der wässrigen Tensidlösung stärker verringert wird. Dies wurde an der Grenzfläche Hexadecan/wässrige Misch tensidlösung bzw. Toluol/wässrige Misch tensidlösung beobachtet (Tab.5). An beiden Grenzflächen wurde die

Grenzflächenspannung durch eine Mischensidfilmbildung stärker verringert, wenn die 0,1 mM Mischensidlösung statt 1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung und 98,4 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung, 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung und 96,4 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung enthielt.

Durch eine Konditionierung in Hexadecan nimmt der θ_{A1} -Winkel an Quarz gegenüber Hexadecan und der Mischensidlösung, die 1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB enthält, zu. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß während der Konditionierung Hexadecanmoleküle in den sorbierten Mischensidfilm eingebaut werden, da durch die Bildung eines solchen Sorbatmischfilms aus SDS-/DTAB- und Hexadecanmolekülen die Packungsdichte der Moleküle vergrößert werden könnte und ein solch kondensierter Film über anziehende Dispersionswechselwirkungen zwischen den Tensid- und Hexadecanmolekülen stabilisiert werden könnte.

Ist die Packungsdichte der SDS-/DTAB-Moleküle im Mischensidfilm größer, so würde ein solcher Einbau von Hexadecan erschwert werden bzw. beim Vorliegen eines kondensierten Mischfilms nicht möglich sein. Der Quarz, der in einer Mischensidlösung equilibriert wurde, die 3,2 Vol.% einer 0,1 mM DTAB enthält, hat gegenüber Hexadecan und der Mischensidlösung eine kleine Kontaktwinkelhysterese. Dies deutet darauf hin, daß die Packungsdichte der Tensidmoleküle in diesem Mischensidfilm groß ist. Es wäre danach verständlich, daß Quarz, der in der Mischensidlösung equilibriert wurde, die 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung enthält, nicht durch den Einbau von Hexadecanmolekülen während der Konditionierung in Hexadecan hydrophobiert werden kann. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung wurde eine konditionierungsbedingte Hydrophobierung von Quarz, der in der Mischensidlösung equilibriert wurde, die 3,2 Vol.% 0,1 M DTAB-Lösung enthielt, nicht beobachtet. Auch der durch die Konditionierung bedingte Anstieg der "receding" Winkel an Quarz gegenüber Hexadecan und beiden Mischensidlösungen wäre dadurch erklärbar.

Cosorptionen von Tensiden und Solventien unter Bildung von gemischten monomolekularen Schichten sind in der Literatur erwähnt. Doyle (153) weist eine Cosorption von Octadecan und Stearinsäure an verschiedenen Substraten nach, die in eine stearinsäurehaltige Octadecanlösung getaucht worden waren.

Nicht erklärt werden kann jedoch, warum die Kontaktwinkel an Quarz auch mit zunehmender Konditionierungszeit in Toluol gegenüber Toluol und den wässrigen Mischensidlösungen ansteigen (Tab.60). Ein Mischfilm zwischen SDS/DTAB- und Toluolmolekülen kann in diesen Systemen nicht durch den Einbau von Toluol durch zusätzliche dispersive Wechselwirkungen stabilisiert werden. Die Bildung eines solchen Mischfilms aus SDS-/DTAB- und Toluolmolekülen ist daher wenig wahrscheinlich.

Die mit zunehmender Konditionierungszeit ansteigenden Kontaktwinkel gegenüber Toluol und wässrigen Tensidlösungen wären erklärbar, wenn man von einer Mischensidsorption in Form einer Zweischichtensorption ausgehen würde. Eine Sorption in bimolekularen Schichten wird von Mc Caffery (86) postuliert, wenn aus einer Lösung heraus CTAB an Quarz sorbiert. Bei einer Sorption in Form einer bimolekularen Schicht geht man davon aus, daß sich die Alkylgruppen der ersten und der zweiten Sorptionsschicht in der Weise zusammenlagern, daß die polaren Gruppen der ersten Sorptionsschicht sich unmittelbar auf der Quarzoberfläche anlagern, während die polaren Gruppen der zweiten Kationensidschicht die unmittelbare Grenzfläche zur Toluollösung aufbauen. Während der Konditionierung in Toluol könnte diese zweite Tensidschicht desorbiert werden, wodurch sich die Festkörperoberflächenspannung stark verringern würde. Dies könnte den starken konditionierungsbedingten Anstieg des "receding"-Winkels und die Abnahme der Kontaktwinkelhysterese gegenüber Toluol und den Mischensidlösungen erklären.

Geht man von einer solchen Desorption während der Konditionierung aus, so zeigt der gegenüber θ_{A1} kleinere θ_{A2} -Winkel, daß der erneute Aufbau der zweiten Sorptionsschicht in der Mischensidlösung, die 1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung enthält bereits nach einer kurzen Aufenthaltsdauer in der Tensidlösung abgeschlossen ist, während der Aufbau in der Mischensidlösung, die 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung enthält auch nach einem 72stündigen Aufenthalt noch nicht beendet ist.

Von Tensidmischungen ausgehende synergistische Effekte wurden bzgl. der Oberflächenspannung von Schwuger (138) und bzgl. der Grenzflächenspannung von Rosen (151) beschrieben. Schwuger (139) erwähnte auch synergistische Effekte bzgl. der Benetzbarkeit an der Oberfläche Wasser/Luft. An der Öl/Wasser-Grenzfläche wurden noch keine synergistischen Effekte bzgl. der Benetzbarkeit beschrieben.

Die von den untersuchten Mischensidlösungen ausgehenden synergistischen Wirkungen auf die Benetzbarkeit von Quarz sind gegenüber den untersuchten Hexadecan/wässrigen Mischensidlösungen kleiner als gegenüber den Toluol/wässrigen Mischensidlösungen. So ist im Unterschied zu Hexadecan der θ_{A1} -Winkel von Quarz, der in einer Mischensidlösungen equilibriert wurde und gegenüber Toluol und der wässrigen Mischensidlösung gemessen wird, kleiner als der θ_{A1} -Winkel von Quarz, der in einer der Mischungskomponenten equilibriert wurde und gegenüber Toluol und dieser Mischungskomponente gemessen wird (Abb.60). Bzgl. der "receding" Winkel wird hingegen an Quarz auch gegenüber Toluol und beiden Mischensidlösungen ein starker synergistischer Effekt beobachtet.

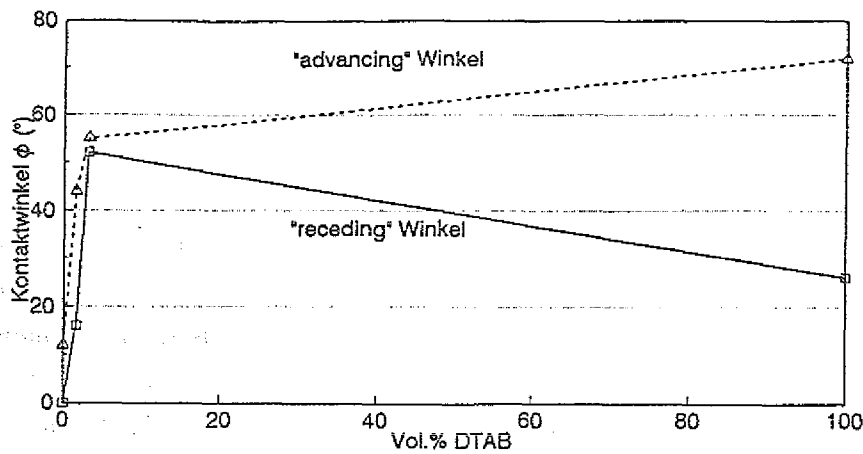


Abb.60: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an unkonditioniertem Quarz gegenüber Toluol/0,1 mM wässrigen Mischensidllösungen aus 0,1 mM SDS-Lösungen und 0,1 mM DTAB-Lösungen in Abhängigkeit vom Vol.% der 0,1 mM DTAB-Lösungen

Erklärt werden können die im Vergleich zu Hexadecan von den Mischensidllösungen an Quarz induzierten kleineren synergistischen Effekte gegenüber Toluol durch die geringeren hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen und Toluol gegenüber den Wechselwirkungen zwischen den Tensidmolekülen und Hexadecan.

Kontaktwinkelmessung an Kalkstein

Tab.61: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an unkonditioniertem Kalkstein gegenüber Hexadecan/wässrigen DTAB-Lösungen in Abhängigkeit von der DTAB-Konzentration der wässrigen Lösung

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}
wässrige Phase				
0.1 mM DTAB Lösung	17°	--/20°C	17°	-
1 mM DTAB Lösung	27°	--/20°C	32°	-

Tab.62: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Kalkstein gegenüber Toluol/wässrigen DTAB-Lösungen in Abhängigkeit von der DTAB-Konzentration der wässrigen Lösung und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
wässrige Phase							
0,1 mM DTAB Lösung	28°	--/20°C	31°	-	-	-	-
1 mM DTAB Lösung	28°	--/20°C	35°	-	-	-	-
0,1 mM DTAB Lösung	28°	72h/20°C	102°	37°	47°	35°	45°
1 mM DTAB Lösung	28°	72h/20°C	98°	35°	40°	34°	31°

Unkonditionierter Kalkstein, der in DTAB-Lösungen equilibriert wurde, ist gegenüber beiden organischen Phasen und den DTAB-Lösungen wasserbenetzbar (Tab.61,62). Der ϕ_{A1} -Winkel steigt gegenüber Toluol/wässrigen DTAB-Lösungen mit zunehmender DTAB-Konzentration an (Tab.62).

Nach einer 72stündigen Konditionierung in Toluol bei 20°C sind die Kalksteinplatten gegenüber Toluol und 0,1 mM bzw. 1mM DTAB-Lösungen hybridbenetzbar. Das Ausmaß der Hybridbenetzbarkeit ist in erster Näherung von der Tensidkonzentration unabhängig.

Die "advancing" Winkel werden an den konditionierten Platten durch eine kurzzeitige Kontaktierung mit den 0,1 mM bzw. 1 mM wässrigen DTAB-Lösungen stark verringert, die "receding" Winkel bleiben nahezu unverändert.

Die ϕ_{A1} -Winkel sind an in DTAB-Lösungen equilibrierten und unkonditionierten Kalksteinplatten gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und den wässrigen DTAB-Lösungen nur wenig größer als an in destilliertem Wasser equilibrierten und unkonditionierten Kalksteinplatten gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser. McCaffery (86) berichtet, daß durch eine Zugabe von CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) zum destillierten Wasser die Benetzbarkeit von Calcit gegenüber Dodecan und der wässrigen Phase nicht beeinflußt wurde.

Dies könnte dadurch erklärt werden, daß die an der Kalksteinoberfläche vorliegende Überschußkonzentration an Ca^{2+} , CaHCO_3^+ und CaOH^+ -Ionen (150) die Sorption kationischer Tenside aus elektrostatischen Gründen behindert.

Gleichzeitig liegt an der Kalksteinoberfläche auch eine geringe Anzahl an negativ geladenen Sorptionszentren vor (150). Der Kalkstein verfügt daher gegenüber den positiv geladenen DTAB-Ionen über eine begrenzte Sorptionsaffinität. Die Kontaktwinkel sind deshalb gegenüber beiden organischen Phasen/ wässrigen DTAB-

Lösungen größer als die Kontaktwinkel an Quarz gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und wässrigen SDS-Lösungen.

Mit zunehmender Konditionierungszeit steigen die ϕ_{A1} -Winkel an Kalkstein gegenüber Toluol und 0,1 mM bzw. 1 mM DTAB-Lösungen stark an. Ein gleichstark ausgeprägter Anstieg der ϕ_{A1} -Winkel wurde auch an Kalkstein gegenüber Toluol und destilliertem Wasser gefunden, weshalb die mit zunehmender Konditionierungszeit festgestellte Hydrophobierung des Kalksteins auf eine überwiegende Sorption von Toluol an Kalkstein zurückgeführt wird. Die große Kontaktwinkelhysterese an den konditionierten Platten sowie die starke Abnahme der "advancing" Winkel an Kalkstein gegenüber Toluol und 0,1 mM bzw. 1 mM DTAB-Lösungen nach einem kurzzeitigen Kontakt der in Toluol konditionierten Platten mit den DTAB-haltigen Lösungen unterstützen die Annahme einer überwiegenden Sorption von Toluol an Kalkstein während der Konditionierung, da eine solch große Hysterese und eine starke Abnahme des "advancing" Winkels auch an Kalkstein gegenüber Toluol und destilliertem Wasser beobachtet wurde.

Tab.63: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Kalkstein gegenüber Toluol/wässrigen 1mM SDS-Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
wässrige Phase							
1 mM SDS Lösung	88°	~120°C	112°	-	-	-	-
1 mM SDS Lösung	88°	72h/20°C	121°	104°	121°	112°	112°

Unkonditionierter Kalkstein, der in einer 1mM SDS-Lösung equilibriert wurde, zeigt gegenüber Toluol und einer 1 mM wässrigen SDS-Lösung ein hybridbenetzbares Verhalten mit einem großen ϕ_{R1} -Winkel ($\phi_{R1}=88^\circ$).

Eine kurzzeitige Kontaktierung der konditionierten Platten mit der wässrigen 1 mM SDS-Lösung verringert die Ölbenetzbarkeit gegenüber Toluol und 1 mM SDS-Lösungen nicht.

Die Kontaktwinkel sind an Kalkstein, der in 1 mM SDS-Lösungen equilibriert wurde, gegenüber Toluol und wässrigen 1 mM SDS-Lösungen größer als an in destilliertem Wasser equilibriertem Kalkstein gegenüber Toluol und destilliertem Wasser. Die Kalksteinoberfläche ist in destilliertem Wasser positiv gegenüber der wässrigen Phase aufgeladen (150). Die starke Sorptionsaffinität zu SDS-Molekülanionen wird auf die Bildung eines Ionenpaares zwischen Kalkstein und dem Tensidanion zurückgeführt. Die großen Kontaktwinkel an dem in 1 mM SDS-Lösungen equilibrierten Kalkstein gegenüber Toluol und 1mM SDS-Lösungen wären dadurch erklärbar, daß man davon

ausgeht, daß sich das negativ geladene Dodecylsulfatanion in der Weise an die auf der Oberfläche des Kalksteins vorhandenen Sorptionszentren (Ca^{2+} , CaHCO_3^+ , CaOH^+) (150) anlagert, daß die Längsachsen der Tensidmoleküle senkrecht von der Kalksteinplatte in die Flüssigkeit ragen und durch die Möglichkeit einer Salzbildung den Kalkstein in Form einer kondensierten, monomolekularen Schicht hydrophobieren (86).

Die beobachtete Konstanz der "advancing" und "receding" Winkel an den sorbatbehafteten und konditionierten Kalksteinplatten bei einer Kontaktierung mit wässrigen 1 mM SDS-Lösungen unterstützt die Annahme starker spezifischer Wechselwirkungen.

Durch die 72stündige Konditionierung in Toluol erhöht sich der ϕ_{A1} -Winkel gegenüber Toluol und 1 mM SDS-Lösungen geringfügig. Der "receding" Winkel steigt dagegen stärker an, so daß die Kontaktwinkelhysterese konditionierungsbedingt abnimmt. Ein ähnliches Verhalten wurde an Quarz gegenüber Toluol und den untersuchten Misch tensidlösungen beobachtet. Es wird daher davon ausgegangen, daß die Kalksteinoberfläche mit einer bimolekularen SDS-Molekülschicht belegt wird und daß die Moleküle der zweiten Schicht während der Konditionierung desorbiert werden können, was die beobachtete konditionierungsbedingten Hydrophobierung erklären würde.

Kontaktwinkelmessung an Muskovit

Tab.64: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muskovit gegenüber Toluol/wässrigen 1mM DTAB- bzw. SDS-Lösungen in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
wässrige Phase							
1 mM DTAB Lösung	106°	-/-20°C	128°	-	-	-	-
1 mM SDS Lösung	51°	-/-20°C	78°	-	-	-	-
1 mM DTAB Lösung	104°	72h/20°C	165°	125°	165°	116°	143°
1 mM SDS Lösung	50°	72h/20°C	102°	62°	102°	51°	75°

Unkonditionierter Muskovit, der in einer 1 mM DTAB-Lösung equilibriert wurde, zeigt gegenüber Toluol und einer 1 mM DTAB-Lösung ein ölbenetzbares Verhalten ($\phi_{A1}=128^\circ$; $\phi_{R1}=106^\circ$). Im Gegensatz dazu bleibt der unkonditionierte Muskovit bei einer entsprechenden Equilibrierung in einer 1 mM SDS-Lösung gegenüber Toluol und einer 1 mM SDS-Lösung wasserbenetzbar ($\phi_{A1}=78^\circ$; $\phi_{R1}=51^\circ$).

Die Kontaktwinkel sind an unkonditioniertem Muskovit, der in einer 1 mM SDS- oder DTAB-Lösung equilibriert wurde gegenüber Toluol und den beiden wässrigen Tensidlösungen größer als an in destilliertem Wasser equilibriertem Muskovit gegenüber Toluol und destilliertem Wasser.

Durch die partielle Dissoziation der an der Oberfläche von Muskovit vorhandenen OH-Gruppen verfügt die Muskovitoberfläche über negativ geladene Sorptionszentren. Eine Sorption des DTAB-Kations durch Ionenpaarbildung ist daher in Analogie zu Quarz auch an Muskovit wahrscheinlich.

Die Kontaktwinkel sind an unkonditioniertem Muskovit größer als an unkonditioniertem Quarz. Die Kontaktwinkelhysterese ist dagegen kleiner. Dies deutet auf eine gegenüber Quarz größere Packungsdichte der sorbierten DTAB-Moleküle an den Sorptionszentren des Muskovits hin.

An Gitterfehlstellen bzw. an den Kantenflächen des Muskovits können positive Ladungen lokalisiert sein, die durch die heterolytische Spaltung der Si-O bzw. Al-O Bindungen des Muskovitgitters entstanden sind. Muskovit verfügt deshalb auch über ein Sorptionsvermögen gegenüber anionischen Tensiden. Dies erklärt die nur schwache Wasserbenetzbarkeit von unkonditioniertem Muskovit gegenüber Toluol und 1 mM SDS-Lösungen. Der kleinere Kontaktwinkel θ_{A1} an unkonditioniertem Muskovit gegenüber Toluol und einer 1 mM SDS-Lösung im Vergleich zu Toluol und einer 1 mM DTAB-Lösung zeigt, daß die Sorptionsaffinität von Muskovit zu DTAB-Kationen größer ist als zu SDS-Anionen. Dies deutet darauf hin, daß die Anzahl der negativ geladenen Sorptionszentren größer ist als die Anzahl der positiv geladenen Sorptionszentren.

Nach einer 72stündigen Konditionierung in Toluol wird der in einer 1 mM DTAB-Lösung equilibrierte Muskovit in Analogie zu Kalkstein, der in einer 1 mM SDS-Lösung equilibriert wird hydrophobiert. Es wird davon ausgegangen, daß sich bei der Equilibrierung von Muskovit in einer 1 mM DTAB-Lösung im Unterschied zu Quarz das DTAB in Form einer bimolekularen Schicht an den Muskovit anlagert. Solche bimolekularen Schichten werden von Schwuger (154) an dem ebenfalls nicht quellfähigen Schichtsilicat Kaolin aufgezeigt. Während der Konditionierung in Toluol könnte diese zweite Schicht desorbiert und der Muskovit hydrophobiert werden. Geht man von einer solchen Desorption aus, so zeigen die gegenüber θ_{A1} und θ_{R2} kleineren θ_{A3} - und θ_{R3} -Winkel, daß der Muskovit durch den erneuten Aufbau der zweiten Sorptionsschicht erneut hydrophilisiert werden kann, wenn die konditionierten Platten mit der wässrigen SDS-Lösung kontaktiert werden.

Kontaktwinkelmessung an Albit

Tab.65: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Albit gegenüber Hexadecan/1mM wässrigen DTAB- bzw. SDS-Lösungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}
wässrige Phase			
1 mM DTAB Lösung	5°	--/20°C	12°
1 mM SDS Lösung	48°	--/20°C	130°

In 1 mM DTAB-Lösungen equilibrierte und unkonditionierte Albitplatten sind gegenüber Hexadecan und 1 mM DTAB-Lösungen stark wasserbenetzbar. Stark wasserbenetzbar ist auch in destilliertem Wasser equilibrierter Albit gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser.

Die in einer 1 mM SDS-Lösung equilibrierten Albitplatten zeigen gegenüber Hexadecan und einer 1 mM SDS-Lösung ein hybridbenetzbares Verhalten, während in destilliertem Wasser equilibrierter Albit gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser wasserbenetzbar ist.

Das im Vergleich zu Kationtensiden stärkere Sorptionsvermögen von Albit gegenüber Aniontensiden deutet wie beim Kalkstein auf das Vorhandensein überwiegend positiv geladener Sorptionszentren hin. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, daß beide Materialien nur durch monomolekulare Schichten von Säureanionen (Stearinsäure und 5 β -Cholansäure) stark hydrphobiert werden (Abb.66).

5.3.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse in Systemen mit Tensiden in wässriger Phase

Es konnte zusammenfassend gezeigt werden, daß in Anwesenheit wasserlöslicher Tenside die gegenüber tensidfreien Phasen gemessene Benetzbarkeit erdölreservoirrelevanter Mineralien und Gesteine stark verändert werden kann. So ist Kalkstein und Albit, der in DTAB-Lösungen equilibriert wurde, gegenüber Hexadecan bzw. Toluol/wässrigen DTAB-Lösungen hydrophiler als Quarz (Abb.61), während Quarz, wenn er in destilliertem Wasser equilibriert wurde, und gegenüber Hexadecan bzw. Toluol und destilliertem Wasser in seiner Benetzbarkeit bestimmt wird, hydrophiler ist als Kalkstein und Albit.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß die an Quarz und Calcit durch Sorption von Kation- bzw. Aniontensiden induzierten Benetzbarkeitsveränderungen gegenüber Hexadecan

bzw. Toluol/wässrigen Tensidlösungen mittels einer elektrostatischen Argumentation erklärbar sind.

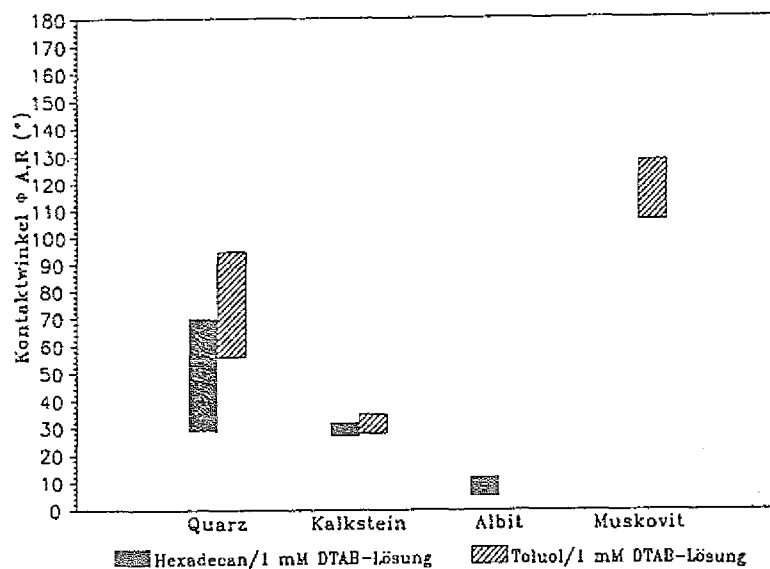


Abb.61: Kontaktwinkelhysterese $\Delta \phi_{A,R}$ an unkonditionierten Mineralien/Gestein gegenüber Hexadecan/1mM DTAB- Lösung bzw. Toluol/1mM DTAB-Lösung in Abhängigkeit von der Art des Materials (obere Balkenbegrenzung: ϕ_A ; untere Balkenbegrenzung: ϕ_R)

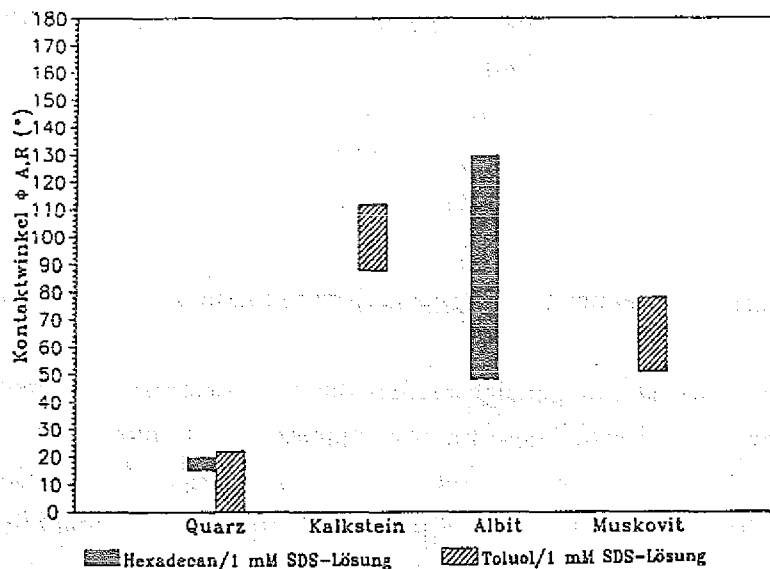


Abb.62: Kontaktwinkelhysterese $\Delta \phi_{A,R}$ an unkonditionierten Mineralien/Gestein gegenüber Hexadecan/1 mM SDS-Lösung bzw. Toluol/1mM SDS-Lösung in Abhängigkeit von der Art des Materials (obere Balkenbegrenzung: ϕ_A ; untere Balkenbegrenzung: ϕ_R)

5.3.2.2 Tenside in öliger Phase

Als öllösliche Modelltenside wurden Stearinsäure und Stearylalkohol eingesetzt. Es wurden die Kontaktwinkel gegenüber 1 mM tensidhaltigen Hexadecanlösungen und destilliertem Wasser an Quarz und an Albit bestimmt.

Tab.66: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz bzw. Albit gegenüber 1mM tensidhaltigen Hexadecanlösungen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen, vom Mineral sowie vom Tensid

Organische Phase	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}
Mineral Quarz			
1 mM stearylalkoholhaltige n-Hexadecanlösung	0°	--/20°C	11°
1 mM stearinsäurehaltige n-Hexadecanlösung	25°	--/20°C	27°
1 mM stearinsäurehaltige n-Hexadecanlösung	44°	72h/20°C	51°
Mineral Albit			
1 mM stearinsäurehaltige n-Hexadecanlösung	16°	--/20°C	37°

An unkonditionierten Quarzplatten wurden die ϕ_{A1} -Winkel nur geringfügig von 0° auf 27° vergrößert, wenn die Benetzbarkeit nicht gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser, sondern gegenüber einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung/destilliertes Wasser gemessen wurde. Der ϕ_{R1} -Winkel wurde von 0° auf 25° vergrößert. McCaffery (86) bemerkt, daß die Benetzbarkeit von Quarz gegenüber Dodecan/destilliertes Wasser durch einen Stearinsäurezusatz zum Dodecan nicht verändert wird. Er verweist auf Sorptionsstudien aus denen hervorgeht, daß die Orientierungen der Stearinsäuremoleküle an der Grenzfläche Quarz/Dodecan denjenigen Orientierungen ähneln, die in einem gasförmigen, monomolekularen Grenzflächenfilm vorliegen. Brockway (155) hingegen geht von einem kondensierten Stearinsäurefilm an Glas aus, wenn die Konzentration der Stearinsäure in Hexadecan 1 mM beträgt. Wie Messungen an Quarz zeigten, der mit einer kondensierten, monomolekularen Schicht belegt wurde (Tab.69), lösen sich vermutlich auf Grund fehlender elektrostatischer Anziehungskräfte die Stearinsäuremoleküle von den Quarzoberfläche ab, sobald dieser mit destilliertem Wasser kontaktiert wird. Quarz bleibt somit wasserbenetzbar, selbst wenn er mit einer kondensierten, monomolekularen Schicht von Stearinsäure belegt wird.

Unkonditionierter Quarz zeigt gegenüber einer 1 mM stearylalkoholhaltigen Hexadecanlösung und destilliertem Wasser mit $\phi_{A1}=11^\circ$ einen kleineren Kontaktwinkel als gegenüber einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und destilliertem

Wasser ($\theta_{A1}=27^\circ$). Dies deutet darauf hin, daß die Wechselwirkungen zwischen Quarz und Stearylalkohol kleiner sind als zwischen Quarz und Stearinsäure.

Quarz bleibt auch nach einer 72stündigen Konditionierung bei 20°C in einer 1mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung gegenüber der 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und destilliertem Wasser wasserbenetzbar.

Hjelmeland (77) bestimmte einen Kontaktwinkel $<10^\circ$ an Quarz gegenüber einer mit Stearinsäure gesättigten Dodecanlösung und destilliertem Wasser. Anderson (88) bestätigt das geringe Sorptionsvermögen acider Verbindungen an Quarz. Weiterhin erwähnt er zusammenfassend, daß die Kontaktwinkel an Quarz gegenüber tensidhaltigen öligen Phasen und destilliertem Wasser zwar größer sind als gegenüber den entsprechenden tensidfreien Flüssigkeiten, daß aber an Quarz auch gegenüber den tensidhaltigen öligen Phasen und destilliertem zumeist keine Ölbenetzbarkeit beobachtet wurde.

Auch an unkonditioniertem Albit ist der θ_{A1} -Winkel gegenüber einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und destilliertem Wasser nur geringfügig größer ($\theta_{A1}=37^\circ$) als gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser ($\theta_{A1}=20^\circ$). Das Ergebnis deutet auf ebenfalls nur geringe Wechselwirkungen zwischen Albit und Stearinsäure hin.

Die Versuche zeigten, daß durch den Zusatz acider, öllöslicher Tenside zu Hexadecan an Quarz und Albit keine Ölbenetzbarkeit gegenüber den tensidhaltigen Konditionierungsphasen und destilliertem Wasser induziert werden kann.

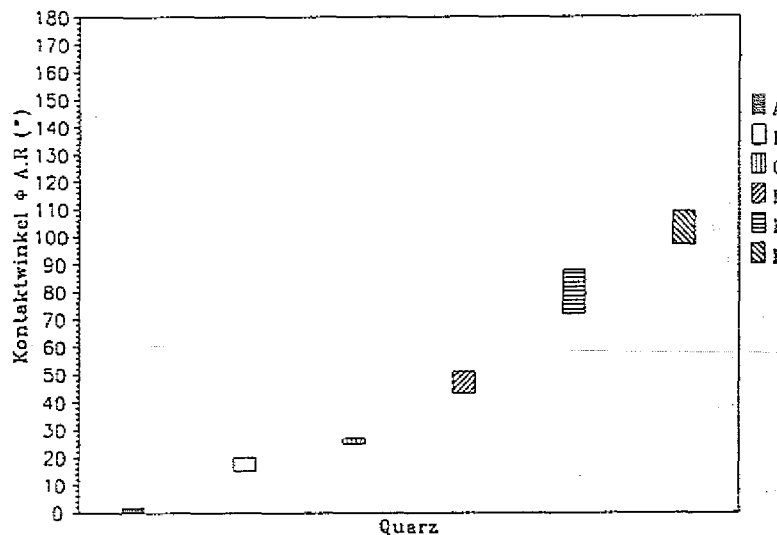
5.3.2.3 Tenside in wässriger und ölicher Phase

Die Mineralplatten wurden 18 Stunden in einer wässrigen, 1 mM DTAB- oder SDS-Lösung equilibriert und mit einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung überschichtet. Nach einer 15stündigen Equilibrierungszeit der Phasen wurden die Kontaktwinkel an unkonditionierten Mineralien bestimmt.

Tab.67: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz bzw. Albit gegenüber 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösungen/1 mM wässrigen Tensidlösungen in Abhängigkeit vom Mineral und Tensid

Organische Phase	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}
Mineral Quarz			
1 mM stearinsäurehaltige n-Hexadecanlösung / 1 mM wässrige SDS Lösung	43°	--/20°C	51°
1 mM stearinsäurehaltige n-Hexadecanlösung / 1 mM wässrige DTAB Lösung	56°	--/20°C	95°
Mineral Albit			
1 mM stearinsäurehaltige n-Hexadecanlösung / 1 mM wässrige DTAB Lösung	20°	--/20°C	161°

Besteht die wässrige Phase aus einer 1 mM SDS-Lösung und die organische Phase aus einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung, so ist unkonditionierter Quarz schwach wasserbenetzbar (System D, Abb.63). Besteht die wässrige Phase aus einer 1 mM SDS-Lösung und ist Hexadecan tensidfrei (Tab.57; System B, Abb.63), so ist der Quarz dagegen ebenso stark wasserbenetzbar, als wenn das System aus einer tensidfreien Wasserphase und einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung besteht (Tab.66; System C, Abb.63). Ist sowohl das Hexadecan als auch das destillierte Wasser tensidfrei (Tab.11; System A, Abb.63), so ist unkonditionierter Quarz völlig wasserbenetzbar. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stearinsäure in Hexadecan und von SDS in destilliertem Wasser wird unkonditionierter Quarz demnach synergistisch hydrophobiert. Die synergistische Hydrophobierung von Quarz ist jedoch geringer als in den Systemen, in denen die wässrige Phase aus 0,1 mM Misch tensidlösungen aus 0,1 M DTAB- und 0,1 M SDS-Lösungen besteht und das Hexadecan tensidfrei ist ((Tab.59)(System E, Abb.63: 1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung, 98,4 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung; System F, Abb.63: 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung, 96,8 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung)).



A: Hexadecan/destilliertes Wasser

B: Hexadecan/1 mM SDS-Lösung

C: 1 mM stearinsäurehaltige Hexadecanlösung/destilliertes Wasser

D: 1 mM stearinsäurehaltige Hexadecanlösung/1 mM SDS-Lösung

E: Hexadecan/0,1 mM Misch tensid lösung (1,6 Vol. % 0,1 mM DTAB-Lösung/98,4 Vol. % 0,1 mM SDS-Lösung

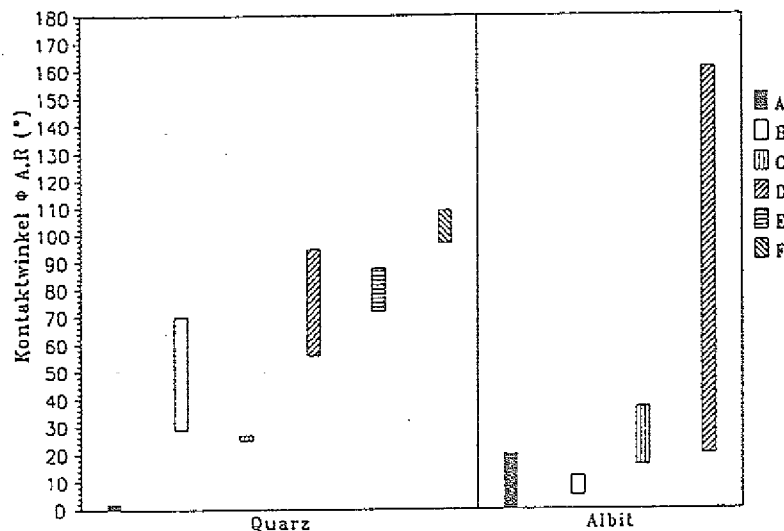
F: Hexadecan/0,1 mM Misch tensid lösung (3,2 Vol. % 0,1 mM DTAB-Lösung/96,8 Vol. % 0,1 mM SDS-Lösung

Abb.63: Kontaktwinkelhysterese $\Delta \theta_{A,R}$ an unkonditioniertem Quarz gegenüber Hexadecan/wässriger Phase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Hexadecan- und der Wasserphase (obere Balkengrenze: θ_A ; untere Balkengrenze: θ_R .)

Enthält das System als wässrige Phase eine 1 mM DTAB-Lösung und als organische Phase eine 1 mM stearinsäurehaltige Hexadecanlösung (Tab.67, System D, Abb.64), so ist unkonditionierter Quarz mit einem θ_{A1} -Winkel von 95° und einem θ_{R1} -Winkel von 56° hybridbenetzbar. An unkonditioniertem Albit ist die Hybridbenetzbarkeit mit einem θ_{A1} -Winkel von 161° und einem θ_{R1} -Winkel von 20° gegenüber einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und einer 1 mM DTAB-Lösung stärker ausgeprägt als an Quarz (Tab.67, System D, Abb.64).

Beide Mineralien sind dagegen wasserbenetzbar, wenn sowohl das Hexadecan als auch das destillierte Wasser tensidfrei sind (Tab.11,33; System A, Abb.64) oder nur eine Phase ein Tensid enthält (Tensid in wässriger Phase: 1 mM DTAB Lösung (Tab:55,65; System

B, Abb.64) Tensid in organischer Phase: 1 mM stearinsäurehaltige Hexadecanlösung (Tab.67, System C, Abb.64)).



A: Hexadecan/destilliertes Wasser

B: Hexadecan/1 mM DTAB-Lösung

C: 1 mM stearinsäurehaltige Hexadecanlösung/ destilliertes Wasser

D: 1 mM stearinsäurehaltige Hexadecanlösung/ 1 mM DTAB-Lösung

E: Hexadecan/0,1 mM Misch tensidlösung (1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung und 98,4 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung)

F: Hexadecan/0,1 mM Misch tensidlösung (3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung und 96,8 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung)

Abb.64: Kontaktwinkelhysterese $\Delta\Theta_{A,R}$ an unkonditioniertem Quarz und Albit gegenüber Hexadecan/wässrigen Phasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Hexadecan- und Wasserphase (obere Balkengrenze: Θ_A ; untere Balkengrenze: Θ_R)

Quarz wird stärker hydrophobiert, wenn das Hexadecan tensidfrei ist und die wässrige Phase aus einer der beiden 0,1 mM Misch tensidlösungen besteht (Tab.59)(System E, Abb.64: 1,6 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung und 98,4 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung; System F, Abb.64: 3,2 Vol.% 0,1 mM DTAB-Lösung, 96,8 Vol.% 0,1 mM SDS-Lösung) als wenn die ölige Phase aus einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung und die wässrige Phase aus einer 0,1 M DTAB-Lösung besteht.

Die synergistische Hydrophobierung an Quarz gegenüber einer DTAB-haltigen wässrigen Lösung und einer stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung könnte wie folgt erklärt werden:

Geht man davon aus, daß die Quarzoberfläche während der Equilibrierung in der 1 mM DTAB-Lösung mit einer monomolekularen Schicht von DTAB belegt wird, so werden die hydrophilen Gruppen des DTAB's sich unmittelbar auf der Quarzoberfläche befinden, während die Moleküllängsachse des DTAB-Kations senkrecht zur Quarzoberfläche in die Lösung zeigen wird (Abb.65 a,b). Außer an der Quarzoberfläche reichert sich das DTAB auch an der Flüssigkeitsgrenzfläche Hexadecan/wässrige DTAB-Lösung an. Enthält das Hexadecan Stearinsäure, so reichert sich auch die Stearinsäure an der Phasengrenze Hexadecan/wässrige DTAB-Lösung an. Es kommt deshalb an der Phasengrenze Hexadecan/wässrige DTAB-Lösung zur Ausbildung eines Misch tensidfilms aus DTAB-Kationen und Stearinsäuremolekülen. Dabei sind sowohl die DTAB-Kationen als auch die Stearinsäuremoleküle bzw. die aus der Dissoziation der Stearinsäure entstandenen Stearyl anionen in dem Misch tensidfilm in der Art ausgerichtet, daß die hydrophilen Gruppen in die wässrige Tensidlösung- bzw. die hydrophoben Gruppen in das Hexadecan zeigen. Der große θ_{R1} -Winkel, der beim Austauschen von Quarz und Albit aus der wässrigen DTAB-Lösung in das Hexadecan (Abb.65a) beobachtet wird, könnte dadurch erklärt werden, daß die adhäsiven Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Gruppen des an der Phasengrenze Hexadecan/Kation tensidlösung angereicherten Misch tensidfilms und den hydrophoben Alkylgruppen des an den Mineralien sorbierten DTAB's nur sehr gering sind.

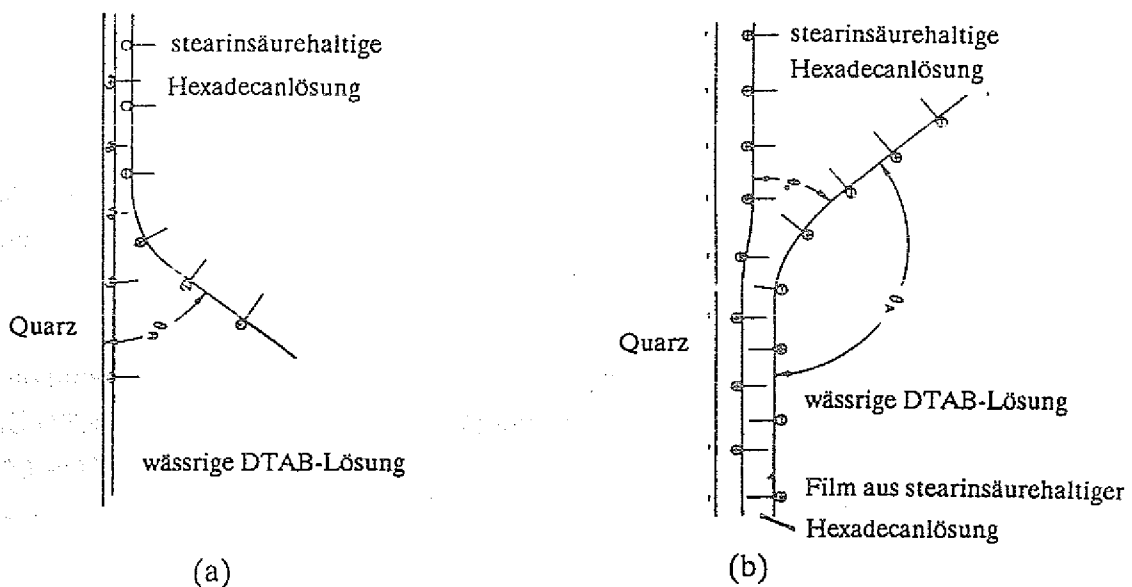


Abb.65: Ausrichtung der DTAB-Kationen an der Quarzoberfläche und an der Grenzfläche stearinsäurehaltige Hexadecanlösung/wässrige DTAB-Lösung (a) beim Austauschen (b) beim Eintauchen der Mineralien aus der wässrigen Phase

Werden die Mineralien anschließend erneut in die wässrige Phase eingetaucht, so sollte eine gegenseitige Penetration (in Analogie zum Reißverschlußsystem) der hydrophoben Alkylketten umso schwieriger sein, je kleiner der laterale Abstand der Alkylgruppen in dem jeweiligen Grenzflächenfilm ist. Es wäre nach der Theorie von Frumkin-Derjaguin und de Gennes erklärbar, daß die mit abnehmendem lateralen Abstand der Alkylgruppen zunehmende sterische Hinderung zwischen den Alkylgruppen der beiden Grenzflächen die Stabilität eines stearinsäurehaltigen Hexadecanfilms auf der Mineraloberfläche vergrößert. Die Mineralien sollten demzufolge einen großen "advancing" Winkel in den Systemen zeigen, in denen sich Misch tensidfilme ausbilden.

Solche Grenzflächenfilme mit großer Packungsdichte liegen vor, wenn die wässrige Phase eine Misch tensidlösung ist, oder aber wenn sowohl in der wässrigen Phase als auch in der Hexadecanphase jeweils ein Tensid in gelöster Form enthalten ist. In beiden Systemen wird der Abstand der Alkylgruppen in den Filmen durch eine Misch tensidfilmbildung verkleinert oder anders formuliert, der Filmdruck des Grenzflächenfilms vergrößert und damit die gegenseitige Penetration der Alkylgruppen erschwert.

Bei der Equilibrierung eines Minerals in den 0,1 mM Misch tensidlösungen entstehen sowohl an der Grenzfläche Mineral/wässrige Misch tensidlösung als auch an der Grenzfläche Hexadecan/wässrige Misch tensidlösung kondensierte Misch tensidfilme. Enthält das destillierte Wasser entweder DTAB oder SDS und Hexadecan Stearinsäure, so wird hierdurch nur der Tensidfilm an der Phasengrenze Hexadecan/wässrige Tensidlösung durch eine Misch tensidfilmbildung kondensieren. Es würde daher erwartet, daß das Mineral beim Durchqueren der Phasengrenze Hexadecan/wässrige Misch tensidlösung größere Kontaktwinkel zeigt als in einem System, in welchem nur ein Tensid in der jeweiligen Phase gelöst ist. Dies könnte erklären, warum Quarz und Albit in den Systemen E und F größere Kontaktwinkel haben als in den Systemen D.

Quarz wird gegenüber einer 1 mM stearinsäurehaltigen Hexadecanlösung/wässrige Tensidlösung stärker hydrophobiert, wenn die Tensidlösung aus einer 1 mM DTAB Lösung statt aus einer 1 mM SDS-Lösung besteht. Dies läßt auf eine größere Packungsdichte des Grenzflächenmisch tensidfilms schließen, wenn dieser statt aus SDS und Stearinsäure aus DTAB und Stearinsäure aufgebaut ist. Eine größere Packungsdichte des Grenzflächenfilms würde auch die geringere Grenzflächenspannung an der Grenzfläche stearinsäurehaltige Hexadecanlösung/wässrige 0,1 mM Tensidlösung erklären, wenn die wässrige Phase statt aus einer 0,1 mM SDS-Lösung aus einer 0,1 mM DTAB-Lösung besteht. Analog zu der größeren Verringerung der Grenzflächenspannung wird die größere Hydrophobierung in DTAB-haltigen Systemen darauf zurückgeführt, daß die durch Dissoziation der Stearinsäure entstandenen

Stearyl-anionen, einen aus DTAB-Kationen bestehenden Sorbatfilm auf Grund anziehend wirkender elektrostatischer Wechselwirkungen stärker kondensieren als einen Sorbatfilm, der aus SDS-Anionen besteht. Die größeren Kontaktwinkel und die kleinere Kontaktwinkelhysterese an Quarz gegenüber Hexadecan und 0,1 M DTAB-Lösungen im Vergleich zu Hexadecan und 0,1 M SDS-Lösungen deuten darauf hin, daß der Sorbatfilm im DTAB-haltigen System dichter gepackt ist als im SDS-haltigen System.

Es wird zusammenfassend festgestellt, daß Mineralien, die in Erdölreservoirgesteinen enthalten sind, durch Misch tensidfilmbildungen besonders stark hydrophobiert werden können. Solche Filme können gebildet werden, wenn die wässrige Phase mehrere Tenside enthält, oder aber wenn sowohl die ölige- als auch die wässrige Phase tensidhaltig sind.

Erdöl enthält grenzflächenaktive Verbindungen, die wenn auch in begrenztem Maße, in der wässrigen Phase löslich sein können. Zur Modellierung der Benetzbarkeitsverhältnisse in Erdölreservoirien sollten daher Modellsysteme herangezogen werden, in denen eine Ausbildung von Misch tensidfilmen an den Grenzflächen möglich ist.

5.3.2.4 Tensidbeschichtete Mineralien

Morrow (83) und Dubey (84) verweisen auf eine monomolekulare Belegung der Gesteine im Reservoir. Um zu untersuchen, ob ein Reservoirgestein durch Sorption monomolekularer Schichten gegenüber idealisierten Öl/Wasser-Systemen umnetzt werden kann, wurden Mineral-sowie Gesteinsplatten unter Anwendung eines Langmuir-Blodgett-Rundtroges mit einer monomolekularen Schicht chemisch definierter, erdölrelevanter Tenside belegt.

Es wurden Schub/Flächen-Diagramme aufgenommen, um zu beurteilen, ob die ausgewählten Tenside kondensierte, monomolekulare Schichten an einer Wasser/Luft-Oberfläche ausbilden. Die Ausbildung einer solchen Monoschicht äußert sich in einem starken Anstieg des Oberflächendruckes π bei einer nur geringfügigen Verkleinerung der Spreitungsfläche A in der Schub-Flächen-Isotherme der Monoschicht.

Das Tensid wurde in Dichlormethan aufgelöst und 10 μ l der 5 mM Tensidlösung auf die Subphase aufgebracht. Die Subphase bestand aus destilliertem Wasser (Millipore). Die Schub-Flächen-Isotherme folgender Verbindungen wurden aufgenommen:

- Stearinsäure
- Cholesterol
- 5 β -Cholansäure
- 1,2 Hexadecylglycerol
- α -Kephalin (D.P.P.C.)
- Digalactosyldiglyceridgemisch
- Ni-Etio-1-Porphyrin
- VO²⁺-Etio-1-Porphyrin

Die Schub-Flächen-Isothermen verfügen mit Ausnahme der Porphyrine über einen Bereich, in dem der Oberflächendruck π bei einer nur geringfügigen Verkleinerung der Subphasenoberfläche (Spreitungsfläche) stark anstieg. Diese Verbindungen bilden auf der Wasseroberfläche orientierte, monomolekulare Schichten. Die Spreitungsoberfläche wurde anschließend soweit verkleinert, daß die monomolekularen Schichten unter einem Spreitungsdruck von 18 mN/m standen. Die monomolekularen Schichten lagen dadurch im kondensierten Zustand vor. Die Übertragung der Monoschichten auf die Mineralien wurde bei einem Oberflächendruck von 18 mN/m durchgeführt, da sich geringe Schubdifferenzen auf die Packungsdichte kondensierter Monoschichten kaum auswirken. Solche Schubdifferenzen treten beim Übertragen der Schichten mechanisch bedingt auf. In den Schub-Flächen-Isothermen wurde die Spreitungsfläche auf ein Molekül normiert. Die Schub-Flächen-Isothermen befinden sich im Anhang. Die Stearinsäuremoleküle sind in der kondensierten, monomolekularen Schicht rechtwinkelig zur Subphasenoberfläche orientiert. Dies zeigt die für ein Molekül benötigte Fläche von 0.2 nm², die dem van der

Waalsschen Radius einer Methylengruppe entspricht. Die nichtlinearen Moleküle Cholesterol und 5 β -Cholansäure benötigen im kondensierten Zustand 0,4 nm²/Molekül, ebenso 1,2 Hexadecylglycerol und DPPC (Dipalmitoylphosphatidylcholin). Die Moleküle des Gemisches der Digalactosyldiglyceride zeigen schon Wechselwirkungen ab ca. 1nm²/Molekül. Zusätzlich wurden monomolekulare Schichten aus Eicosylamin und Eicosansäure bei einem Oberflächendruck von 18 mN/m auf die Mineralien übertragen. Die Schub-Flächen-Isotherme der beiden Verbindungen sind den Schub-Flächen-Isothermen von Stearinsäure ähnlich (124). Die beschichteten Mineralplatten tauchten trocken aus der Lösung aus und wurden bzgl. ihrer Benetzbarkeit vermessen. Um nur die durch die monomolekulare Belegung induzierte Kontaktwinkelveränderung zu erfassen, wurde nur die obere Hälfte der Mineralplatten mit der Tensidschicht belegt. Die Mineralien wurden in ihrer gesamten Länge in das Hexadecan eingetaucht und die Kontaktwinkel der unbeschichteten und der beschichteten Plattenteile registriert.

Tab.68 zeigt die Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ des unbeschichteten/ beschichteten Teiles einer Quarzplatte, die in Hexadecan eingetaucht wurde (ϕ_{A1}). Die Platte wurde wieder ausgetaucht (ϕ_{R1}), um sie erneut in Hexadecan einzutauchen (ϕ_{A2}). Die Größe der Differenz zwischen ϕ_{A2} und ϕ_{A1} ermöglicht Aussagen über das Desorptionsverhalten der jeweiligen monomolekularen Schicht.

Tab.68: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an unbeschichteten/beschichteten Quarzplatten gegenüber Hexadecan/Luft

	ϕ_{A1} -unbeschichtet	ϕ_{A1} -beschichtet	ϕ_{R1} -unbeschichtet	ϕ_{R1} -beschichtet	ϕ_{A2} -unbeschichtet	ϕ_{A2} -beschichtet
Monoschicht:						
Stearinsäure	0°	42°	0°	13°	0°	29°
Eicosansäure	0°	44°	0°	13°	0°	31°
Eicosylamin	0°	41°	0°	37°	0°	37°
Cholesterol	0°	22°	0°	0°	0°	22°
5 β -Cholansäure	0°	0°	0°	0°	0°	0°
1,2Hexadecylglycerol	0°	44°	0°	0°	0°	0°
α -Kephalin	0°	43°	0°	40°	0°	3°
Digalactosyldiglycerid	0°	0°	0°	0°	0°	0°

Die ϕ_{A1} -Winkel werden durch die monomolekularen Schichten von Stearinsäure, Eicosansäure, Eicosylamin, 1,2 Hexadecylglycerol und DPPC einheitlich von 0° auf ca. 42° gegenüber Hexadecan und Luft vergrößert. Die ϕ_{R1} -Winkel werden nur durch Monoschichten von Eicosylamin und DPPC vergrößert. Beim zweiten Eintauchen der Quarzplatten in Hexadecan zeigt die mit Eicosylamin beschichtete Platte den größten ϕ_{A2} -Winkel mit 37°. Durch die Monoschichten der Eicosansäure, der Stearinsäure und des Cholesterols werden die ϕ_{A2} -Winkel ebenfalls vergrößert.

Um Aussagen über das Verhalten tensidbeschichteter Mineralien an einer idealisierten Öl/Wasser-Grenzfläche zu erhalten, wurden die halbbeschichteten Mineralplatten sukzessiv in Hexadecan und in eine dem Hexadecan unterschichtete Wasserphase (destilliertes Wasser) eingetaucht. Die Kontaktwinkel der unbeschichteten und der beschichteten Plattenteile wurden an der Grenzfläche Hexadecan/destilliertes Wasser registriert (ϕ_{A1}). Die in destilliertes Wasser eingetauchten Platten wurden erneut mit Hexadecan kontaktiert (ϕ_{R1}), um sie ein zweites Mal in destilliertes Wasser einzutauchen (ϕ_{A2}).

Tab.69: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an unbeschichteten/beschichteten Quarzplatten gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser

	ϕ_{A1} -unbeschichtet	ϕ_{A1} -beschichtet	ϕ_{R1} -unbeschichtet	ϕ_{R1} -beschichtet	ϕ_{A2} -unbeschichtet	ϕ_{A2} -beschichtet
Monoschicht:						
Stearinsäure	16°	16°	0°	0°	0°	10°
Eicosylamin	13°	13°	0°	0°	0°	10°
Cholesterol	13°	13°	0°	0°	0°	0°
5 β -Cholansäure	24°	24°	0°	0°	0°	10°
α -Kephalin	23°	23°	0°	0°	0°	0°

Die Benetzbarkeit von Quarz gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser wird durch die Beschichtungen mit den monomolekularen Tensidschichten nicht verändert. Der Quarz bleibt stark wasserbenetzbar. Nach der Kontaktierung der Quarzplatten mit destilliertem Wasser verringern sich die "advancing" Winkel an den unbeschichteten Plattenteilen gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser.

Tab.70: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an unbeschichteten/beschichteten Kalksteinplatten gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser

	ϕ_{A1} -unbeschichtet	ϕ_{A1} -beschichtet	ϕ_{R1} -unbeschichtet	ϕ_{R1} -beschichtet	ϕ_{A2} -unbeschichtet	ϕ_{A2} -beschichtet
Monoschicht:						
Stearinsäure	53°	122°	0°	0°	14°	34°
Cholesterol	62°	62°	0°	0°	20°	20°
5 β -Cholansäure	57°	127°	0°	0°	23°	75°
α -Kephalin	61°	61°	0°	0°	18°	18°
Digalactosylglycerid	54°	62°	0°	0°	18°	18°

Monomolekulare Schichten von Stearinsäure und 5 β -Cholansäure vergrößern den ϕ_{A1} -Winkel an Kalkstein gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser. Nach einer kurzzeitigen Kontaktierung mit destilliertem Wasser wird der mit diesen monomolekularen Schichten belegte Kalkstein gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser erneut wasserbenetzbar.

Durch die Kontaktierung der Kalksteinplatte mit destilliertem Wasser verringern sich auch die "advancing" Winkel an den unbeschichteten Plattenteilen. Die "receding" Winkel werden durch die Beschichtungen nicht verändert.

Tab.71: Kontaktwinkel $\theta_{A,R}$ an unbeschichteten/beschichteten Albitplatten gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser

	θ_{A1} -unbeschichtet	θ_{A1} -beschichtet	θ_{R1} -unbeschichtet	θ_{R1} -beschichtet	θ_{A2} -unbeschichtet	θ_{A2} -beschichtet
Monoschicht:						
Stearinsäure	91°	150°	0°	0°	54°	98°
Eicosylamin	87°	87°	0°	0°	44°	44°
Cholesterol	81°	81°	0°	0°	45°	45°
5 β -Cholansäure	88°	120°	0°	0°	52°	-

Monomolekulare Schichten von Stearinsäure und 5 β -Cholansäure induzieren bzgl. θ_{A1} an Albit eine Ölbenetzbarkeit gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser. Die Ölbenetzbarkeit bleibt bei einer Beschichtung mit Stearinsäure auch nach einem kurzzeitigen Wasserkontakt erhalten ($\theta_{A2}=98^\circ$). Durch die kurzzeitige Kontaktierung von Albit mit destilliertem Wasser verringern sich die "advancing" Winkel gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser an den unbeschichteten Plattenteilen. Die "receding" Winkel werden durch die Beschichtungen nicht verändert.

Die θ_{A1} -Winkel werden an Quarz gegenüber Hexadecan und Luft durch monomolekulare Schichten von Stearinsäure, Eicosylamin, 1,2 Hexadecylglycerol und DPPC einheitlich von 0° auf 42° vergrößert. Die Kontaktwinkelvergrößerungen stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Zisman (143).

Zisman untersuchte weiterhin den Einfluß, den unterschiedlich lange Alkylketten von gesättigten, unverzweigten, aliphatischen Monocarbonsäuren und primären Aminen auf die Benetzbarkeit von Quarz gegenüber Hexadecan und Luft ausüben. Er fand eine Unabhängigkeit der Benetzbarkeit von der Kettenlänge bei Carbonsäuren, deren n-Alkylketten mehr als 14 Kohlenstoffatome enthielten, wenn die Alkylreste über gleiche Packungsdichten verfügen. Er zeigte, daß die Kontaktwinkel substratunabhängig waren und daß die Benetzbarkeit in erster Linie von der chemischen Zusammensetzung der äußersten Molekülgruppen abhängig ist.

Die oben genannten Verbindungen verfügen einheitlich über lange, unverzweigte Alkylreste mit mehr als 14 Kohlenstoffatomen. Wie die Schub-Flächen-Diagramme der Verbindungen zeigen, bilden die Verbindungen gleich dicht gepackte, kondensierte, monomolekulare Schichten an der Wasser/Luft-Oberfläche. Der Verlauf der Schub-Flächen-Isotherme von Stearinsäure und DPPC wird auch von Möbius (124)

beschrieben. Die Kontaktwinkel werden an den beschichteten Quarzplatten unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Kopfgruppe erhöht.

Damit wird auch die von Zisman formulierte Aussage, daß die Benetzbarkeit einer Oberfläche in erster Linie nur von der chemischen Zusammensetzung der äußersten Molekülschicht abhängig ist, bestätigt. Dies ist dadurch erklärbar, daß kopfgruppenspezifischen Unterschiede durch die langen Alkylketten abgeschirmt werden. Die Übereinstimmung der gemessenen Kontaktwinkel mit den von Zisman berichteten Kontaktwinkeln bestätigt, daß unter den verwendeten Versuchsbedingungen kondensierte, monomolekulare Schichten auf Quarz übertragen wurden.

Während alle untersuchten Monoschichten an der Phasengrenze Hexadecan/destilliertes Wasser durch destilliertes Wasser von der Quarzoberfläche verdrängt wurden (Tab.69), blieben die Monoschichten von Stearinsäure und 5 β -Cholansäure auf Kalkstein und auf Albit bestehen. An Kalkstein wird der θ_{A1} -Winkel durch die monomolekulare Belegung mit Stearinsäure bzw. 5 β -Cholansäure um 69° bzw. 70° erhöht, während die aciden Monoschichten den θ_{A1} -Winkel auf Albit nur um 59° bzw. 32° vergrößerten (Abb.66). Die chemische Zusammensetzung des Substrates und der Kopfgruppe der monomolekularen Schicht bestimmen die Stärke der sorptiven Bindung. Ist die sorptive Bindung zwischen den hydrophilen Kopfgruppen der die Monoschicht aufbauenden Moleküle und dem Substrat größer als die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Hexadecan, so bleiben die monomolekularen Schichten auf der Substratoberfläche, wenn das Substrat mit Hexadecan kontaktiert wird.

Werden die mit den unterschiedlichen monomolekularen Schichten belegten Substrate anschließend in destilliertes Wasser getaucht, so desorbieren die monomolekulare Schichten, wenn die Wechselwirkungen zwischen der Substratoberfläche und destilliertem Wasser größer sind als zwischen dem Substrat und den hydrophilen Kopfgruppen der Monoschicht. Die an Kalkstein und Albit beobachteten Vergrößerungen der θ_{A1} -Winkel gegenüber Hexadecan und destilliertem Wasser durch Monoschichten aus Stearinsäure bzw. 5 β -Cholansäure zeigen, daß die Stärke der sorptiven Bindung zu Kalkstein und Albit größer ist als die Wechselwirkungen zwischen Kalkstein und Wasser bzw. Albit und Wasser. Die Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Kopfgruppen der Monoschichten und Quarz sind dagegen bei allen untersuchten Monoschichten kleiner als die Wechselwirkungen von Quarz zu Wasser. Kalorimetrisch wurden größere Wechselwirkungen zwischen Quarz und Wasser gegenüber Calcit und Wasser festgestellt (145). Die Ergebnisse lassen vermuten, daß dies auch für Albit zutrifft.

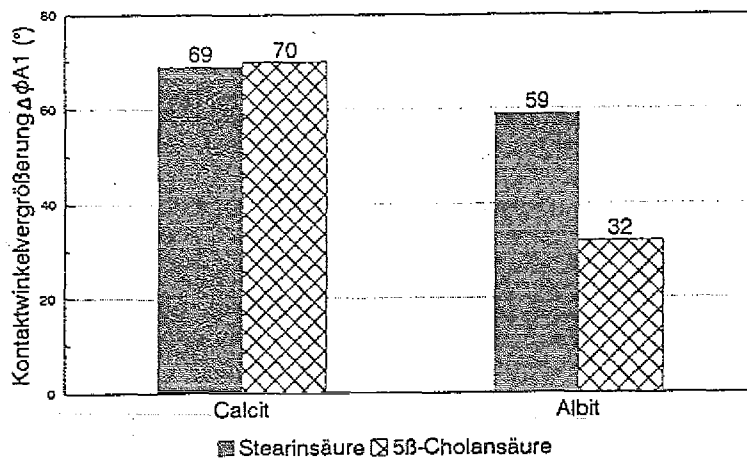


Abb.66: Kontaktwinkelvergrößerung $\Delta\phi_{A1}$ durch eine monomolekulare Belegung von Kalkstein und Albit gegenüber Hexadecan/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der monomolekularen Schicht

Die starken Wechselwirkungen zwischen den aciden Monoschichten und Kalkstein werden auf eine Chemisorption unter Bildung von Calciumsalzen zurückgeführt.

Die Versuche zeigen, daß im Gegensatz zu Quarz, Kalkstein und Albit durch die Belegung mit aciden, kondensierten, monomolekularen Schichten an der Grenzfläche Hexadecan/destilliertes Wasser bzgl. ϕ_{A1} umnetzt wird.

5.3.3 Kontaktwinkelmessung in Systemen nach Zusatz undefinierter Tenside

5.3.3.1 Kontaktwinkelmessung in erdöhlhaltigen Systemen

Bei der als "Rohöl" bezeichneten Phase handelte es sich um ein bei 80°C abgetopptes Erdöl aus Ägypten ("Baker Field"). Das "Rohöl" wurde mittels einer modifizierten Methode nach Wilkens (127) in die Fraktionen Dispersionsmittel, Erdölharze und Erdölasphaltene zerlegt. Dazu wurden die im "Rohöl" enthaltenen Kolloide mit einer 50fachen Menge von Essigsäureethylester aus dem "Rohöl" ausgefällt. Die Kolloide wurden abfiltriert und das im Filtrat befindliche Dispersionsmittel durch Abrotieren vom größten Teil des Essigsäureethylesters befreit. Anschließend wurde das Dispersionsmittel 24 Stunden lang durch Abrotieren bei 50°C unter einem Druck von 90 mbar vom restlichen Essigsäureethylester befreit. Die in der Fritte verbliebenen Kolloide wurden solange mit Essigsäureethylester gewaschen, bis ein farbloses Filtrat entstand. Die Kolloide wurden in einer Soxhletapparatur bis zur Farblosigkeit des Extraktes mit n-Pentan extrahiert. Das n-Pentan wurde abrotiert. Die zurückbleibenden bräunlich gefärbten Anteile des Extraktes werden als "Erdölharze" definiert. Die nicht in n-Pentan löslichen Anteile der Erdölkolloide heißen definitionsgemäß "Erdölasphaltene". Beide Kolloidfractionen werden in der Literatur als benetzbarkeitsbestimmende Fraktionen genannt.

Die Mineral- oder Gesteinsplatte wurde in die wässrige Phase gegeben und mit Toluol überschichtet, das 50 mg der jeweiligen Fraktion in 170 ml Toluol enthielt. Die Zugaben der Erdölfractionen sind den SDS- bzw. DTAB Zugaben für 1 mM-Lösungen nahezu gleichgewichtig. Das Öl/Wasser-System wurde zur Equilibrierung 18 Stunden lang unter Lichtausschluß aufbewahrt und anschließend vermessen.

Kontaktwinkelmessung an Quarz

Tab.72: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber erdöhlhaltigen Toluollösungen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Erdölfraction und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Mineral: Quarz							
Rohöl	23°	--/20°C	70°	-	-	-	-
Dispersionsmittel	0°	--/20°C	87°	-	-	-	-
Erdölharze	0°	--/20°C	17°	-	-	-	-
Erdölasphaltene	0°	--/20°C	60°	-	-	-	-
Rohöl	23°	72h/20°C	108°	44°	85°	23°	78°
Dispersionsmittel	0°	72h/20°C	155°	46°	155°	35°	122°
Erdölharze	0°	72h/20°C	104°	32°	83°	23°	76°
Erdölasphaltene	0°	72h/20°C	120°	32°	78°	14°	67°

Die einzelnen Erdölfractionen beeinflussten die Benetzbarkeit unkonditionierter Quarzplatten unterschiedlich. So zeigten Quarzplatten gegenüber den erdölharzhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser eine starke Wasserbenetzbarkeit ($\theta_{A1}=17^\circ$). Auch gegenüber den erdölaspaltenhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser war Quarz hydrophiler ($\theta_{A1}=60^\circ$) als gegenüber den dispersionsmittelhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser ($\theta_{A1}=87^\circ$).

Das Hinzufügen von Fraktionsanteilen zum Toluol, in denen die Erdölkolloide angereichert waren, bewirkte einen geringeren Anstieg des θ_{A1} -Winkels als eine Zugabe gleicher Masse von kolloidbefreitem Dispersionsmittel. Eine starke Hydrophobierung der Quarzplatten durch die Erdölkolloide konnte demzufolge an unkonditionierten Quarzplatten nicht festgestellt werden.

Nach einer 72stündigen Konditionierung war Quarz gegenüber allen erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser hybridbenetzbar.

Die grenzflächenaktiven Verbindungen können in der Erdölphase ihren Energiegehalt verringern, indem sie sich entweder an den polaren Grenzflächen anreichern (Erdöl/Gestein; Erdöl/Formationswasser) oder sich im Erdöl zu Micellkörpern zusammenlagern. Die Sorption grenzflächenaktiver Verbindungen an polare Grenzflächen steht in Konkurrenz zur Micellbildung. In Toluol deaggregieren die den Micellkörper aufbauenden Verbindungen. Außerdem werden die Micellen bei der Annäherung an polare Grenzfläche zerstört. Es wird daher davon ausgegangen, daß sich die grenzflächenaktiven Verbindungen in Form nur kleiner Aggregate an den Grenzflächen Erdöl/Formationswasser bzw. Erdöl/polares Gestein anreichern. Auf Grund der durch die Aggregation eingeschränkten Bewegungsfreiheit der Moleküle wäre es möglich, daß sich die hydrophilen Gruppen der grenzflächenaktiven Verbindungen an den Grenzflächen nicht einheitlich, sondern vorzugsweise zur polaren Phase hin ausrichten. Bei der Sorption aggregierter, grenzflächenaktiver Verbindungen an ein Mineral würde dann die Mehrheit der hydrophilen Gruppen zum Mineral gerichtet sein, während einige hydrophile Gruppen in die erdölfractionshaltige Toluollösung zeigen würden. Der beobachtete niedrige "receding" Winkel würde dann die Sorbatoberflächenbereiche charakterisieren, in denen die hydrophilen Gruppen der Sorbatschicht die unmittelbare Grenzschicht zur jeweiligen erdölfractionshaltigen Toluollösung aufbauen.

Die beobachteten großen θ_{A1} -Winkel könnten auf Sorbatoberflächenbereiche hinweisen, die aus Alkylketten aufgebaut sind. Solche Oberflächen haben eine niedrige Festkörperoberflächenspannung. Die beobachtete, große Kontaktwinkelhysterese unterstützt die Annahme einer chemisch stark heterogenen Sorbatoberfläche.

Nach einer 72stündigen Konditionierung waren die in der dispersionsmittelhaltigen Toluollösung konditionierten Quarzplatten bzgl. θ_{A1} gegenüber der Konditionierungslösung und destilliertem Wasser hydrophober als die Quarzplatten, die in einer mit Erdölkolloiden angereicherten Toluollösung konditioniert worden waren. Es konnte somit auch nach einer 72stündigen Konditionierung der Quarzplatten keine von den Kolloiden ausgehende besonders starke Hydrophobierung festgestellt werden.

Den Messungen zufolge geht eine besonders starke Hydrophobierung von den Verbindungen aus, die im Dispersionsmittel vorhanden sind. In dispersionsmittelhaltiger Toluollösung konditionierter Quarz war auch hydrophober als Quarz, der in rohölhaltigen Toluollösungen konditioniert worden war.

In der dispersionsmittelhaltigen Toluollösung ist das micellbildende Material weitgehend entfernt. Die hydrophilen Gruppen der grenzflächenaktiven Verbindungen des Dispersionsmittels könnten sich daher möglicherweise zu einem größeren Anteil zur Quarzoberfläche orientieren. Dies würde die Festkörperoberflächenspannung der Sorbatoberfläche verringern, wodurch sich der "advancing" Winkel vergrößern würde. Der θ_{A1} -Winkel und die Kontaktwinkelhysterese wären daher wie beobachtet, an Quarz gegenüber den dispersionsmittelhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser größer als gegenüber den anderen erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser.

Durch eine stärker orientierte Ausrichtung der hydrophilen Gruppen der Sorbatmoleküle in Richtung auf die Quarzoberfläche würde auch die Stärke der sorptiven Bindungen vergrößert werden. Dies könnte die Beobachtung erklären, daß sich durch eine kurzzeitige Kontaktierung der in den dispersionsmittelhaltigen Toluollösungen konditionierten Quarzplatten mit destilliertem Wasser der "advancing" Winkel gegenüber der dispersionsmittelhaltigen Toluollösung und destilliertem Wasser nicht verringerte ($\theta_A = 155^\circ$). Die in den anderen erdölfraktionshaltigen Toluollösungen konditionierten Quarzplatten wurden dagegen durch die kurzzeitige Wasserkontaktierung stark hydrophilisiert, so daß sie gegenüber den jeweiligen erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser erneut wasserbenetzbar wurden.

Um die Konzentrationsabhängigkeit des benetzbarkeitsverändernden Einflusses der Erdölfraktionen abzuschätzen, wurde die Rohöl- und Dispersionsmittelzugabe zum Toluol um 90 Gew.% verringert.

Tab.73: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber niedrigkonzentrierten, erdölfractionshaltigen Toluollösungen/destilliertem Wasser in Abhängigkeit von der Erdölfraction und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Mineral: Quarz							
Rohöl	21°	--/20°C	53°	-	-	-	-
Dispersionsmittel	0°	--/20°C	78°	-	-	-	-
Rohöl	21°	72h/20°C	106°	35°	74°	30°	65°
Dispersionsmittel	0°	72h/20°C	102°	40°	102°	41°	101°

Unkonditionierter Quarz war gegenüber den stärker verdünnten, rohöl- und dispersionsmittelhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser wasserbenetzbar. Die Kontaktwinkel liegen auf Grund der geringeren Mengen an sorbierten grenzflächenaktiven Substanzen geringfügig unter den entsprechenden Winkeln der höher konzentrierten Toluollösungen. Der ϕ_{A1} -Winkel war in Analogie zu den höher konzentrierten Toluollösungen gegenüber der dispersionsmittelhaltigen Toluollösung und destilliertem Wasser an Quarz erneut größer als gegenüber der rohölhaltigen Toluollösung und destilliertem Wasser.

Eine 72stündige Konditionierung vergrößerte die ϕ_{A1} -Winkel an Quarz gegenüber den erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser. Der ϕ_{A1} -Winkel war gegenüber der rohölhaltigen Toluollösung und destilliertem Wasser von der Konzentration des Rohöls im Toluol unabhängig (Abb.67), während der ϕ_{A1} -Winkel durch die Verringerung der Zugabemenge von Dispersionsmittel stark verkleinert wurde. Die ϕ_{R2} -Winkel lagen geringfügig unter den Winkeln der höher konzentrierten Toluollösungen.

Die kurzzeitige Wasserkontaktierung der konditionierten Platten verringerte erneut den "advancing" Winkel gegenüber den rohölhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser stark, während der "advancing" Winkel gegenüber den dispersionsmittelhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser erneut unverändert blieb.

Tab.74 beschreibt die Benetzbarkeit der Quarzplatten gegenüber rohölhaltigen Toluollösungen (Tab.72), nachdem das destillierte Wasser durch 0,1 M Elektrolytlösungen ausgetauscht worden war.

Tab.74: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Quarz gegenüber rohölhaltigen Toluollösungen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von den Konditionierungsbedingungen und der Art des Elektrolyten.

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}
Mineral: Quarz					
Rohöl/0.1 M NaCl	15°	--/20°C	55°	-	-
Rohöl/0.1 M CaCl ₂	15°	--/20°C	58°	-	-
Rohöl/0.1 M NaCl	15°	72h/20°C	118°	30°	71°
Rohöl/0.1 M CaCl ₂	15°	72h/20°C	123°	40°	120°

Die in den Elektrolytlösungen equilibrierten unkonditionierten Quarzplatten waren gegenüber der rohölhaltigen Toluollösung und der jeweiligen Equilibrierungsphase ähnlich stark wasserbenetzbar.

An unkonditionierten Quarzplatten verringerten sich die Kontaktwinkel gegenüber rohölhaltigen Toluollösungen und den jeweiligen Equilibrierungsphasen, wenn der Quarz statt in destilliertem Wasser in 0,1 M NaCl- bzw. 0,1 M CaCl₂-Lösungen equilibriert wurde. Die Elektrolyte könnten in Konkurrenz zu den gleichgeladenen erdöleigenen Tensiden die Sorptionszentren von Quarz belegt haben, was zu einer Verkleinerung der Sorptionsgeschwindigkeit führen würde, wodurch Quarz in geringem Maße hydrophobiert werden sollte.

Wurde hingegen 72stündig konditionierter Quarz statt in destilliertem Wasser in 0,1 M NaCl- bzw. CaCl₂-Lösungen equilibriert und wurde der ϕ_{A1} -Winkel statt gegenüber der rohölhaltigen Toluollösung und destilliertem Wasser gegenüber der rohölhaltigen Toluollösung und den 0,1 M Elektrolytlösungen gemessen, so blieb der Kontaktwinkel nahezu unverändert (Abb.67). Eine ebenfalls nur geringe Veränderung der Benetzbarkeit von Quarz durch Zusatz von NaCl zu einem idealisierten Formationswasser wird auch bei Johansen und Dunning (142) erwähnt. Nach 72stündiger Konditionierung war Quarz unabhängig von der Art des Elektrolyten gleich stark hybridbenetzbar.

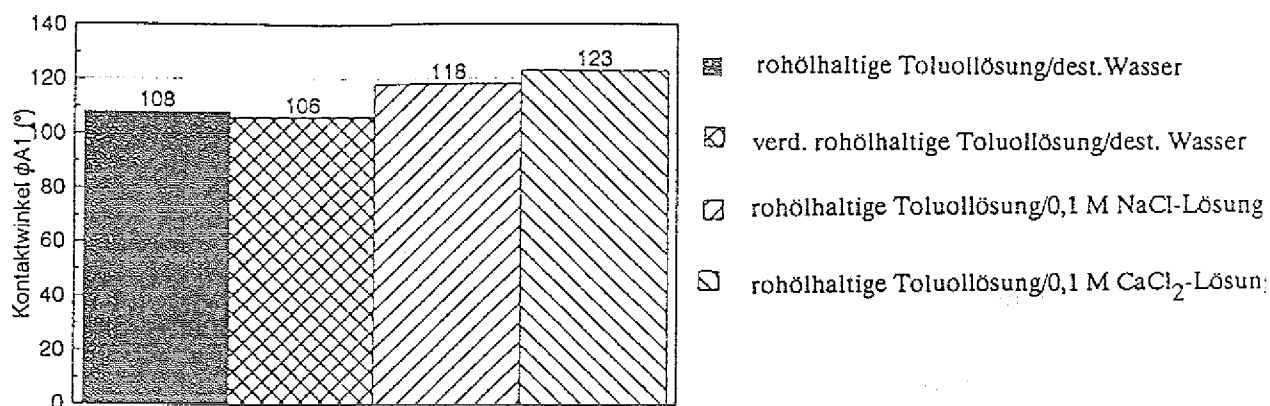


Abb.67: Kontaktwinkel ϕ_{A1} an bei 20°C und 72 Stunden konditioniertem Quarz gegenüber rohölhaltigen Toluollösungen/wässrige Phase in Abhängigkeit von der Konzentration des Rohöles und der Zusammensetzung der wässrigen Phase

Kontaktwinkelmessung an Calcit

Tab.75: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Calcit gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Erdölfraction und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}
Gestein: Kalkstein					
Rohöl	61°	~/20°C	74°	-	-
Dispersionsmittel	47°	~/20°C	72°	-	-
Erdölharze	47°	~/20°C	66°	-	-
Erdölaspaltene	31°	~/20°C	51°	-	-
Rohöl	60°	72h/20°C	137°	91°	137°
Dispersionsmittel	47°	72h/20°C	125°	48°	121°
Erdölharze	46°	72h/20°C	126°	120°	126°
Erdölaspaltene	31°	72h/20°C	180°	172°	180°

Der unkonditionierte Calcit zeigte ein in erster Näherung von der Art der Erdölfraction unabhängiges, schwach wasserbenetzbares Verhalten gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser. Die mit Erdölkolloiden angereicherten Toluolphasen induzierten an unkonditioniertem Calcit ebenso wie an unkonditioniertem Quarz gegenüber den kolloidhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser kleinere

Θ_{A1} -Winkel als gegenüber rohöl- bzw. dispersionsmittelhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser. Die Θ_{R2} -Winkel sind an Calcit gegenüber den erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser deutlich größer als die entsprechenden Θ_{R2} -Winkel an Quarz, so daß unkonditionierte Calcitplatten gegenüber allen erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser eine geringere Kontaktwinkelhysterese aufweisen als unkonditionierte Quarzplatten. Calcit verfügt auf seiner Oberfläche über positiv geladene Sorptionszentren. Erdöle enthalten überwiegend anionische, grenzflächenaktive Verbindungen. Die Ausbildung einer gegenüber Quarz stärkeren Bindung des Sorbats an Calcit als an Quarz läßt sich durch spezifische Wechselwirkungen wie z.B. Salzbildungen begründen und erklärt die großen Θ_{R2} -Winkel und die kleinen Kontaktwinkelhysteresen. Neumann (85) wies die Bildung von Calciumnaphthenaten an Calciten nach, die mit einem Naphthensäuregemisch behandelt worden waren. Naphtensäuren wurden in Erdölen identifiziert.

Die Kontaktwinkel nehmen gegenüber den erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser mit zunehmender Konditionierungszeit zu. Auch an 72stündig konditionierten Calcitplatten sind die Θ_{R2} -Winkel gegenüber den erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser größer als an Quarz. Mit Ausnahme des dispersionsmittelhaltigen Systems sind sie größer als 90° . Im Unterschied dazu waren die Θ_{R2} -Winkel an Quarzplatten gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser kleiner als 47° . Die Θ_{R2} -Winkel sind auch größer als an Calcit gegenüber Toluol und destilliertem Wasser. Die Θ_{R2} -Winkel sind mit denen vergleichbar, die erhalten wurden, wenn Calcit in einer 1 mM SDS-Lösung equilibriert wurde und die Kontaktwinkel gegenüber Toluol und 1mM SDS-Lösungen bestimmt wurden.

Die Calcitplatten waren ebenso wie die Quarzplatten bzgl. Θ_{A1} gegenüber den erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser ölbenetzbar, während beide Mineralien gegenüber Toluol und destilliertem Wasser wasserbenetzbar waren. Im Unterschied zu Quarz war Calcit mit einer kleinen Hysterese gegenüber asphaltenhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser völlig ölbenetzbar ($\Theta_{A1} = 180^\circ$).

Eine kurze Kontaktierung der konditionierten Calcitplatten mit destilliertem Wasser verringerte den "advancing" Winkel gegenüber allen erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser. Eine solche Konstanz des Θ_{A1} -Winkels wurde auch an Calcit gefunden, der in SDS-Lösungen equilibriert worden war und dessen Benetzbarkeit gegenüber Toluol und wässrigen SDS-Lösungen bestimmt wurde. Dieses Verhalten unterscheidet sich von der Benetzbarkeit an konditioniertem Calcit gegenüber Toluol und destilliertem Wasser. Hier führte bereits eine kurzzeitige Kontaktierung der

Calcitplatten zu einer erneuten Wasserbenetzbarkeit von Calcit. Die Ergebnisse zeigen, daß Calcit durch grenzflächenaktive, erdöleigene Verbindungen stark hydrophobiert wird.

Kontaktwinkelmessung an Albit

Tab.76: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Albit gegenüber erdölfraktionshaltigen Toluollösungen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Erdölfraction und den Konditionierungsbedingungen

	$\phi R1$	Aufenthalt in org. Phase	$\phi A1$	$\phi R2$	$\phi A2$	$\phi R3$	$\phi A3$
Mineral: Albit							
Rohöl	43°	--/20°C	58°	-	-	-	-
Erdölasphaltene	0°	--/20°C	33°	-	-	-	-
Rohöl	43°	72h/20°C	178°	91°	166°	91°	157°
Erdölharze	0°	72h/20°C	168°	160°	168°	129°	142°
Erdölasphaltene	0°	72h/20°C	159°	137°	-	-	-

Unkonditionierter Albit war gegenüber den erdölasphaltenhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser stärker wasserbenetzbar als gegenüber den rohölhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser. Ein von den Erdölkolloiden ausgehender besonders stark hydrophobierender Einfluß wurde auch an Albit nicht festgestellt. In Analogie zu Calcit, aber im Unterschied zu Quarz, war Albit nach einer 72stündigen Konditionierung in den Toluollösungen gegenüber allen erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser ölbenetzbar. Die in den kolloidangereicherten Toluollösungen konditionierten Albitplatten verfügten nur über geringe Kontaktwinkelhysteresen. Die konditionierten Platten blieben auch nach einer kurzzeitigen Kontaktierung mit destilliertem Wasser gegenüber allen erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser ölbenetzbar.

Kontaktwinkelmessung an Muskovit

Tab.77: Kontaktwinkel $\phi_{A,R}$ an Muskovit gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Erdölfraction und den Konditionierungsbedingungen

	ϕ_{R1}	Aufenthalt in org. Phase	ϕ_{A1}	ϕ_{R2}	ϕ_{A2}	ϕ_{R3}	ϕ_{A3}
Mineral: Muskovit							
Rohöl	0°	--/20°C	106°	-	-	-	-
Dispersionsmittel	0°	--/20°C	80°	-	-	-	-
Erdölasphaltene	0°	--/20°C	73°	-	-	-	-
Rohöl	0°	72h/20°C	156°	114°	148°	68°	136°
Dispersionsmittel	0°	72h/20°C	131°	113°	131°	-	-
Erdölasphaltene	0°	72h/20°C	164°	112°	150°	52°	66°

Unkonditionierte Muskovitplatten zeigten gegenüber den verschiedenen erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser ein erdölfractionabhängiges Benetzbarkeitsverhalten. Während unkonditionierter Muskovit gegenüber der dispersionsmittelhaltigen und asphaltenhaltigen Toluollösung und destilliertem Wasser schwach wasserbenetzbar war, erwies er sich im Unterschied zu Quarz, Calcit und Albit gegenüber der rohölhaltigen Toluollösung und destilliertem Wasser als hybridbenetzbar. Bzgl. ϕ_{R1} blieb unkonditionierter Muskovit gegenüber allen erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser völlig wasserbenetzbar. Die Zugabe der Tenside DTAB bzw. SDS zum destillierten Wasser vergrößerte die ϕ_{A1} -Winkel an unkonditioniertem Muskovit gegenüber Toluol und den wässrigen Tensidlösungen ebenfalls. Durch diese Zugaben wurden aber gleichzeitig die ϕ_{R1} -Winkel stark vergrößert.

Nach einer 72stündigen Konditionierung waren die Muskovitplatten gegenüber allen Toluollösungen und destilliertem Wasser ölbenetzbar und zeigten kleine Kontaktwinkelhysteresen.

Die "advancing" Winkel der konditionierten Platten blieben durch einen kurzzeitigen Kontakt mit destilliertem Wasser in Analogie zu Calcit und Albit gegenüber allen erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser nahezu unverändert.

Deutungsversuch der Kontaktwinkel an Mineralien gegenüber erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser unter Anwendung der Theorie von Frumkin-Derjaguin und de Gennes

Geht man davon aus, daß die grenzflächenaktiven Verbindungen in Form einzelner Moleküle an den Phasengrenzen vorliegen, so lassen sich die gemessenen Kontaktwinkel nach der Theorie von Frumkin-Derjaguin und de Gennes unter Anwendung elektrostatischer und sterischer Argumente veranschaulichen.

Die grenzflächenaktiven Verbindungen werden sich an der Phasengrenze erdölfraktionshaltige Toluollösung/wässrige Phase in der Art orientieren, daß die hydrophilen Gruppen in die wässrige Phase und die hydrophoben Gruppen in die erdölfraktionshaltige Phase zeigen. Geht man davon aus, daß an der Grenzfläche erdölfraktionshaltige Toluollösung/destilliertes Wasser überwiegend anionische Tenside angereichert sind (123) und daß Quarz über eine negative Oberflächenladung verfügt, so wären beide Grenzflächen eines Wasserfilms, der gebildet werden kann, wenn Quarz aus der wässrigen Phase in die erdölfraktionshaltige Toluollösung austaucht, negativ geladen (Abb.68). Durch die von den Filmgrenzflächen ausgehenden abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkungen würde ein Ausdünnen eines solchen Filmes verhindert werden. Dies könnte die beobachteten kleinen Θ_{R1} -Winkel an Quarz gegenüber den erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser erklären.

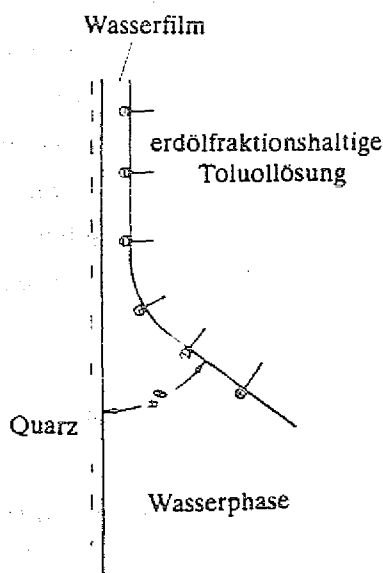


Abb.68: Hypothetische Ausrichtung erdöleigener Tenside an der Flüssig/Flüssig und an der Fest/Flüssig-Grenzfläche beim Austauschen des Minerals aus der wässrigen Phase

Calcit verfügt, wie elektrokinetische Messungen zeigten, über eine positive Oberflächenladung. An Calcit würden die anziehenden elektrostatischen

Wechselwirkungen zwischen den Filmgrenzflächen einen solchen Wasserfilm ausdünnen, wodurch die im Vergleich zu Quarz beobachteten größeren Θ_{R1} -Winkel an Calcit gegenüber den erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser verständlich wären. Auf Grund des präferentiellen Sorptionsverhaltens von Muskovit gegenüber kationischen Tensiden (Tab.64) kann vermutet werden, daß sich auf der Muskovitoberfläche überwiegend negative Sorptionszentren befinden. Es werden daher in Analogie zum Quarz kleine Θ_{R1} -Winkel gegenüber erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser erwartet und beobachtet. Ebenfalls wird ein großer Θ_{R1} -Winkel gegenüber den erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und den wässrigen Phasen an Albit erwartet, da dieser in Analogie zu Kalkstein über ein präferentielles Sorptionsvermögen gegenüber Aniontensiden verfügt (Tab.65) und damit in Analogie zu Calcit über mehrheitlich positive Sorptionszentren verfügen sollte. In Übereinstimmung mit dem Modell wurde gegenüber der rohölfraktionshaltigen Toluollösung und der wässrigen Phase ein erhöhter Θ_{R1} -Winkel vorgefunden.

Während des Aufenthalts der Mineralien in den erdölfraktionshaltigen Toluollösungen sorbieren grenzflächenaktive Verbindungen an die Mineraloberfläche. Geht man davon aus, daß beim erneuten Eintauchen der Mineralien in das destillierte Wasser die Alkylgruppen der sorbierten grenzflächenaktiven Verbindungen sich mit den Alkylgruppen der an der Flüssig/Flüssig-Grenzfläche sorbierten Verbindungen verzahnen, so könnte durch sterische Hinderung das Ausdünnen des Flüssigkeitsfilm aus erdölfraktionshaltigem Toluol verhindert und die Ausbildung eines solchen Films auf dem Mineral gefördert werden (Abb.69).

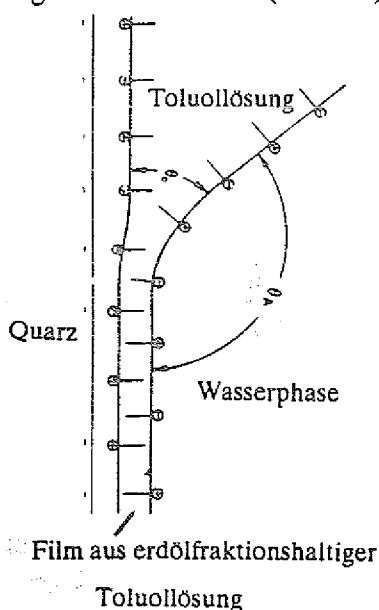


Abb.69: Hypothetische Ausrichtung erdöleigener Tenside an der Flüssig/Flüssig und an der Fest/Flüssig-Grenzfläche beim Eintauchen des Minerals in die wässrige Phase

Die beobachteten großen Θ_{A1} -Winkel an den konditionierten Mineralien sowie die großen Kontaktwinkelhysteresen gegenüber den erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und den wässrigen Phasen wären somit verständlich. Große Θ_{A1} -Winkel, mit einer großen Kontaktwinkelhysterese wurden auch in Systemen mit definiertem Tensidzusatz beobachtet (Abschnitt 5.3.2.1 und 5.3.2.3).

5.3.3.2 Zusammenfassung der Ergebnisse in erdölhaltigen Systemen

Die gegenüber den erdölfraktionshaltigen Toluollösungen an den unkonditionierten- bzw. an den bei 20°C und 72 Stunden konditionierten Mineralien festgestellten Zusammenhänge lassen sich wie folgt zusammenfassen (Abb.70,71):

An den unkonditionierten Mineralien Quarz, Muskovit, Albit sowie an Calcit ist die Benetzbarkeit gegenüber erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser von der Art des Minerals und der chemischen Zusammensetzung der Erdölfraktion abhängig (Abb.70).

Ein von den Erdölkolloiden ausgehender, besonders stark hydrophobierender Einfluß auf die unkonditionierten Mineralien wurde gegenüber erdölfraktionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser nicht festgestellt.

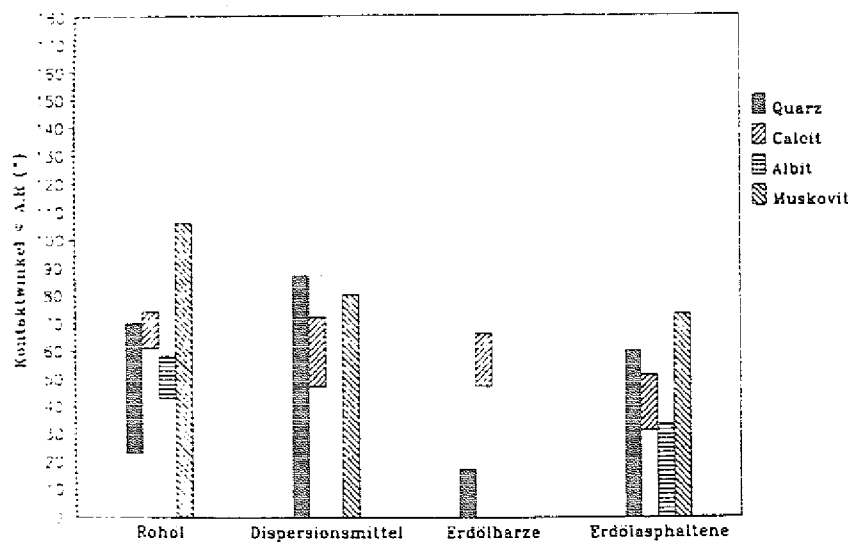


Abb.70: Kontaktwinkelhysterese $\Delta\Theta_{A,R}$ an unkonditionierten Mineralien gegenüber erdölfraktionshaltigen Toluollösungen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Erdölfraktion und der Art des Minerals (obere Balkenbegrenzung: Θ_A ; untere Balkenbegrenzung: Θ_R)

Während einer Konditionierung der Mineralien in erdölfractionshaltigen Toluollösungen wurden die Mineralien gegenüber den erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser stark hydrophobiert. Die Hydrophobierung der Mineralien war stärker als wenn die Mineralien in Toluol konditioniert wurden und ihre Benetzbarkeit gegenüber Toluol und destilliertem Wasser bestimmt wurde. Die Meßergebnisse bestätigen damit die Annahme (88), daß durch den Einfluß erdöleigener, grenzflächenaktiver Verbindungen erdölreservoirrelevante Mineralien stark hydrophobiert werden.

Es wurde festgestellt, daß auch nach der Sorption erdöleigener, grenzflächenaktiver Verbindungen die Benetzbarkeit der reservoirrelevanten Mineralien gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser von der Art des Substratminerals abhängig ist (Abb.71).

Weiterhin wurde beobachtet (Abb.71), daß die Benetzbarkeit an den konditionierten Mineralien gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser stärker durch die Art des Minerals beeinflußt wird als durch die Zusammensetzung der zugesetzten Erdölfraction. So ist Quarz gegenüber allen erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser hybridbenetzbar, während Albit und Muskovit gegenüber allen erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser ölbenetzbar sind.

Ein von den Erdölkolloiden ausgehender, besonders stark hydrophobierender Einfluß konnte auch an konditionierten Mineralien gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser nicht festgestellt werden.

Die Benetzbarkeit idealisierter Reservoirgesteinsoberflächen ist gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser bzgl. des "advancing" Winkels von der Art des Minerals abhängig.

Gegenüber erdölhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser sind Calcit, Muskovit und Albit bzgl. des "advancing" Winkels stärker ölbenetzbar als Quarz. Die Ölbenetzbarkeit gegenüber erdölhaltigen Toluollösungen und destilliertem Wasser steigt in der Reihenfolge Quarz < Calcit < Muskovit < Albit.

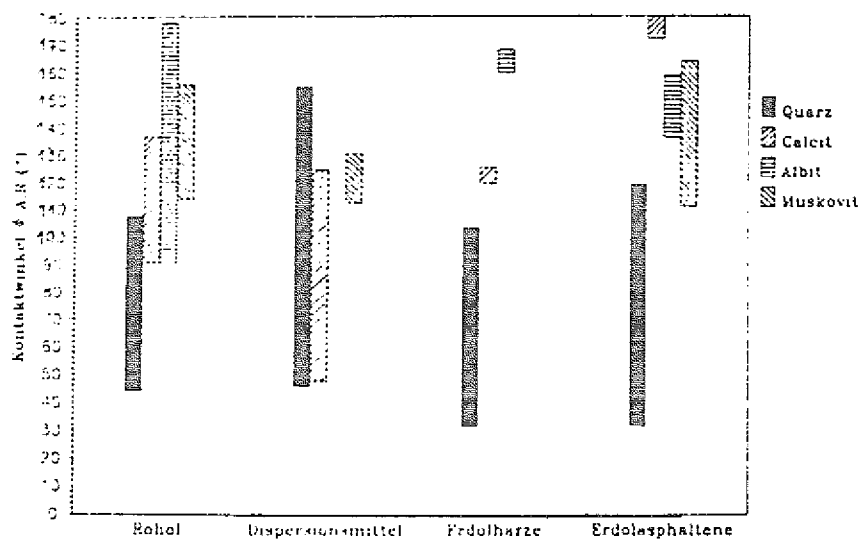


Abb.71: Kontaktwinkelhysterese $\Delta \theta_{A,R}$ an bei 20°C und 72 Stunden konditionierten Mineralien gegenüber erdölfractionshaltigen Toluollösungen/destilliertes Wasser in Abhängigkeit von der Erdölfraction und der Art des Minerals (obere Balkenbegrenzung: θ_A ; untere Balkenbegrenzung: θ_R)

6.0 LITERATURVERZEICHNIS

1. N. MUNGAN (1966) "Interfacial Effects in Immiscible Liquid-Liquid Displacement in Porous Media", Soc. Pet. Eng. J, Sept.1966; pp.247-253
2. C.C. MATTAX (1971) "Effect of Reservoir Environment on Water-Oil Displacements", J. Pet. Eng. July; pp.579-582
3. W.W. OWENS & D.L. ARCHER (1973) "The Effect of Rock Wettability on Oil-Water Relative Permeability Relations", J. Pet. Tech., July, pp. 873-878
4. J.G. RICHARDSON (1955) "Differences in Behaviour of Fresh and Aged East Texas Woodbine Cores", J. Pet. Tech., June, pp. 86-91
5. R.A. SALATHIEL (1973) "Oil Recovery by Surface Film Drainage in Mixed Wettability Rocks", J. Pet. Tech., October, pp.1216-1224
6. J.J. RATHMELL (1973) "Reservoir Waterflood Residual Oil Saturation From Laboratory Tests", J. Pet. Tech., February, pp. 175-185
7. N.R. MORROW & H.T. LIM & J.S. WARD (1986) "Effect of Crude Oil Induced Wettability Changes on Oil Recovery", SPE-Formation Evaluation, February 1986, pp.89-103
8. P.G. NUTTING (1934) "Some Physical and Chemical Properties..", Problems of Petroleum Geology, Editor: W.E. Wrather and L.H. Lahee, AAPG, Tulsa, pp.825-832
9. L.E. TREIBER & D. L. ARCHER & W.W. OWENS (1972) " A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil-Producing Reservoirs", SPE-Journal, December 1972, pp.531-540
10. G.V. CHILINGAR & T.F. YEN (1983) " Some Notes on Wettability", Energy Sources, 7, No.1, pp.67-75
11. W.A. ZISMAN (1972) " Surface Energetics of Wetting, Spreading and Adhesion", Journal of Paint Technology, 44, No.564, pp. 42-57

12. F.M. FOWKES (1964) "Attractive Forces at Interfaces", Industrial and Engineering Chemistry, Vol.56, No 12, pp.40-52
13. S. WU (1973) "Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion", Journal of Adhesion, Vol.5, pp.39-55
14. R.J. GOOD (1964) in: "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Advances in Chemistry Series 43, p.73
15. D.H. Kaelble (1970) "Dispersion-Polar Surface Tension Properties", Journal of Adhesion, 2,p.66-81
16. C. BISCHOF (1982) "Adhäsion", Akademie Verlag Berlin; Best.Nr.763 0560 (66676)
17. Y. TAMAI & K. MAKUUCHI & M.SUZUKI (1967) "Experimental Analysis of Interfacial Forces", Journal of Physical Chemistry, 71, 13,p.4176
18. J.K. SPELT & A.W. NEUMANN (1988) "The Theory of Surface Tension", Prog. Colloid & Polymer Sci., 77, pp.26-39
19. J. LASKOWSKI & J.A. KITSCHENER (1969) "The Hydrophilic-Hydrophobic Transition on Silica", Journal of Colloid and Interface Sci., Vol.29, No.4., pp.670-679
20. J.F. PADDY (1978) "Wetting, Spreading and Adhesion", Academic Press; Editor J.F. Padday, pp.161-181
21. A.M. CAZABAT & M.A. COHEN STUART (1986) "Dynamics of Wetting", Journal of Phys. Chem., 90, pp.5845-5849
22. D. BEAGHOLE (1989) "Profile of the Precursor of Spreading Drops" Journal of Phys. Chem., 93, pp.893-899
23. J.W. HARDY (1926), Proc. Roy. Soc., 112, p.62
24. BANGHAM (1938) Proc. Roy. Soc. A, 166, p.558
25. A. FRUMKIN (1938) Acta Physicochim. URSS 9, p.313

26. B.V. DERJAGUIN (1955) "Definition of the Concept of Disjoining Pressure", Colloid Journal of the USSR, Vol.17, 3, pp.191-197
27. M.P. ARONSON & H.M. PRINCEN (1975) "Destabilisation of Aqueous Films on Silica", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.52, No.2, pp.345-355
28. J.F. PADDAY (1970) "Cohesive Properties of Thin Films", Special Discussions Faraday Soc., 1, pp.64-72
29. K.K. MOHANTY & H.T. DAVIS & L.E. SCRIVEN (1981) "Thin Films and Fluid Distribution in Porous Media", in: Surface phenomena in E.O.R. edited by D.O. Shah
30. P.G. DE GENNES (1985) "Wetting: statics and dynamics", Rev. Mod. Phys., Vol.57, No.3, pp.827-863
31. D. BEAGHOLE (1989) "Finite Thickness Variation of the Spreading Coefficient", Journal of Phys. Chem., 93, pp.5900-5902
32. P.G. DE GENNES private communications
33. R.N. WENZEL (1949) Journal of Phys. Chem., 53, p.1466
34. A.B.D. CASSIE (1948) Discuss. Faraday Soc., 3, p.11
35. H.V. NGUYEN & S. PADMANABHAN & W.J. DESISTO & A. BOSE (1987) "Sessile Drops on Nonhorizontal Solid Substrates", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.115, No.2, pp.410-416
36. E.B. DUSSAN & TAO-PING CHOW (1983) "On The Ability of Drops or Bubbles To Stick", Journal of Fluid Mechanics, Vol.137, pp.1-29
37. G.E.R. ELLIOT & A.C. RIDDIFORD (1967) "Dynamic Contact Angles", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.23, pp.389-398
38. A. EL SHIMI & GODDARD (1974) "Wettability of Some Low Energy Surfaces", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.48, No.2, pp.242-255

39. H.L. ROSANO & W. GERBACIA & M.E. FEINSTEIN & J.W.SWAIN, JR (1971) "Determination of the Critical Surface Tension", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.36, No.3. pp.398-307
40. B. MILLER & L. PENN & S.HEDVAT (1983) "Wetting Force Measurements on single Fibers", Colloids and Surfaces, 6, pp.49-61
41. J.D. ANDRADE " Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers", Vol.1, Surface Chemistry and Physics
42. R.J. GOOD (1952), Journal of the American Chemical Society, 74, p.5041
43. R.H. DETTRE & R. E. JOHNSON JR. (1965) "Contact Angle Hysteresis", Journal of Phys. Chem., Vol.69, No.5, pp.1507-1515
44. A.W. NEUMANN & R.J. GOOD (1972) "Thermodynamics of Contact Angles", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.38, No.2, pp.341-358
45. J.F. OLLIVER & C. HUH & S.G. MASON (1980) "An Experimental Study of some Effects of Solid Surface Roughness on Wetting", Colloids and Surfaces, 1, pp.79-104
46. A.W. NEUMANN (1974) " Contact Angles And Their Temperature Dependence", Advances in Colloid and Interface Science 4, pp.105-191
47. R. JOHNSON & R. DETTRE (1964) in: " Contact Angle, Wettability, and Adhesion", Advances in Chemistry Series, No.43, edited by R.F.Gould, p.102
48. R. JOHNSON & R. DETTRE (1969) in (43) pp.85-153
49. L.S. PENN & B. MILLER (1980) "A Study Of The Primary Cause Of Contact Angle Hysteresis", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.78, No.1, pp.238-241
50. D. TEETERS & B. SMITH (1988) "Surface Studies Related To The Oil Industry", A.C.S.-Meeting, Div. of Petr. Chem., Toronto, June 5-11, pp.146-151
51. L.S. PENN & E.R. BOWLER (1981) "A New Approach To Surface Energy Characterisation", Surface and Interface Analysis, Vol.3, pp.161-164

52. Z. KESSAÏSSIA & E. PAPIRER & J.B. DONNET (1981) "The Surface Energy of Silica", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.82, No.2, pp.526-533
53. A.M. CAZABAT & M.A. STUART (1987) "Dynamics of Wetting on smooth and rough surfaces", Progress in Colloid and Polymer Science, 74, pp.69-75
54. A.M. CAZABAT (1987) "How Does A Droplet Spread", Contemp. Phys. Vol.28, No.4, pp.347-364
55. S. PADMANABHAM & A. BOSE (1988) "Sessile Drops of Surfactants On Nonhorizontal Solid Surfaces", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.123, No.2, pp.494-501
56. S. BHARESH & S.DAMANIA & A. BOSE (1986) "Effects of Surfactants in the Spreading of Liquids on Solid Surfaces", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.113, No.2, pp.321-335
57. S. PADMANABHAN & A. BOSE (1988) "The Importance of Direct Measurement of Dynamic Contact Angles during the wetting of Solids by Surfactant Solutions", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.126, No.1, pp.164-170
58. M.R.ARONSON & M.F. PETKO & H.M. PRINCEN (1978) "On the Stability of Aqueous Films between Oil and Silica", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.65, No.2, pp.296-306
59. H. SONNTAG (1977) Lehrbuch der Kolloidwissenschaften, VEB-Verlag Berlin, Bestellnummer: 5702540
60. A.D. READ & J.A.KITSCHENER (1969) "Wetting Films On Silica", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.30, No.3, pp.391-398
61. H.J. SCHULZE (1975) "Einige Untersuchungen über das Zerreißen dünner Flüssigkeitsfilme", Colloid & Polymer Science, 256, S.730-737
62. M.P. ARONSON & H.M. PRINCEN (1978) "Aqueous Films On Silica", Colloid & Polymer Science, 256, pp.140-149
63. C. HUH & L.E. SCRIVEN (1971) "Hydrodynamic Modell of Steady Movement of a Contact Line", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.35, No.1, pp.85-101

64. A.M. SCHWARTZ & S.B. TEJADA (1972) "Studies of Dynamic Contact Angles on Solids", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.38, No.2., pp.359-375
65. G.E.P. ELLIOTT & A.C. RIDDIFORD (1962) "Dynamic Contact Angles and Rates of Adsorption", *Nature*, No.4843, pp.795-796
66. R. HOFFMAN (1975) "A Study of the Advancing Interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.50, No.2, pp.228-241
67. E.G. GUTOFF (1991) "Coating of Imaging Systems", Tutorial Notes #3, May 1991 Society for Imaging Science and Technology, 44th Annual conference Minnesota
68. G. STRÖM & M. FREDRIKSSON & P. STENIUS (1990) "Kinetics of Oil Displacement from a Solid Surface by Aqueous Solution", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.134, No.1, pp.107-116
69. R.E. JOHNSON & R.H. DETTRE & D.A. BRANDETH (1977) "Dynamic Contact Angles and Contact Angle Hysteresis", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.62, No.2, pp.205-212
70. H.R. HANSEN & T.Y. TOONG (1971) "Dynamic Contact Angles", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.37, No.1, pp.146-207
71. G. STRÖM & M. FREDRIKSSON & P. STENIUS & B. RADOEV (1990) "Kinetics of Steady State Wetting", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.134, No.1, pp.107-116
72. N.R. MORROW & M.D. NGUYEN (1982) "Effects of Interface Velocity on Dynamic Contact Angles", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.89, No.2., pp.523-531
73. A.M. CAZABAT (1987) "The Dynamics of Wetting", I.F.P.-Exploration Research Conference, Migration of H.C. in Sedimentary Basins, pp.297-311
74. M.A. STUART & A.M. CAZABAT (1988) "A Moving Contact Line", *Progress in Colloid & Polymer Science*, 74, pp.64-68

75. Y.K. KAMATH & C.J. DANSIZER & H.D. WEIGMANN (1984) "Maranghoni Effect in the Wetting of Surfactants", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.102, No.1, pp.164-172
76. O. HJELMELAND & O.M. SELLE & H. RUESLATTEN (1987) "The Effects of Rock Properties on Wettability of Oil Reservoirs", From: Proceedings 4th European Symp. on E.O.R., 27th.- 29th.Oct.1987, Hamburg
77. P.K. MUNKERUD & O. SELLE & O. HJELMELAND (1984) "Study of the Effect of Temperature..", SINTEF-Report, Trondheim STF 28-A84039
78. S.H. COLLINS & J.C. MELROSE (1983) "Adsorption of Asphaltenes on Reservoir Rock Minerals", SPE-Paper 11800, pp.249-256
79. F.G. MC CAFFERY (1972) "Measurements of Interfacial Tensions and Contact Angles at High Temperture and Pressure", J. Can. Petr. Techn., July-Sept., pp.24-32
80. A.C. LOWE & M.C. PHILLIPS & A.C. RIDDIFORD (1973) "On the Wetting of Carbonate Surfaces by Oil and Water", Journal of Canadian Petroleum Technology, 12, No.44, pp.33-40
81. H.K. CHRISTENSON & J.N. ISRAELACHVILI (1987) "Direct Measurements of Interactions and Viscosity of Crude Oils in Thin Films between Model Clay Surfaces", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.119,No.1, pp.194-202
82. J.N. ISRAELACHVILI (1986) "Measurements of the Viscosity of thin fluid films between two Surfaces", Colloid & Polymer Sci., 264, pp.1060-1065
83. P.P. JADHUNANDAN and N.R. MORROW (1991) "Effect of Waterflood Recovery for Crude-Oil/Brine/Rock Systems" SPE-Paper 22597, pp. 111-126
84. S.T. DUBEY and M.H. WAXMAN. (1989) "Asphaltene Adsorption and Desorption from Mineral Surfaces", SPE-paper 18463, pp.51-62
85. H.J. NEUMANN (1966) "Untersuchungen zur Benetzbarkeit in Lagerstätten und zur Erdölmigration", Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, März, Seite 171-172

86. F.G Mc CAFFERY & N. MUNGAN (1970) "Contact Angle and Interfacial Tension Studies of Some Hydrocarbon-Water-Solid-Systems", J. of Can. Petr.Tech., July-September, pp.185-196
87. N.R. MORROW & P.J.CRAM & F.G. MC CAFFERY (1973) "Displacement Studies in Dolomite with Wettability Control by Octanoic Acid", Soc. of Petr. Eng., August, pp.221-232
88. W.G. ANDERSON (1986) "Wettability Literature Survey", Part 1-6 Journal of Petroleum Technology, December 1987, pp.1605-1622
89. G. GONZALEZ & A. MIDDEA (1988) "The Properties of the Calcite-Solutions Interface...", Colloids and Surfaces, 33, pp.217-229
90. G. GONZALEZ & A. MIDDEA (1987) "Asphaltenes Adsorption by Quartz and Feldspar", Journal of Dispersion (Science and Technology), 8, No.5/6 pp.525-548
- 91 O. HJELMELAND & L.E. LARRONDO (1983) "Experimental Investigations of the Effect...", SPE-Paper 12124, pp.1-9
92. O. HJELMELAND & L.E. LARRONDO (1986) "Experimental Investigations of the Effect...", SPE-Reservoir Engineering, July 1986, pp.321-328
93. F.E. BARTLETT & F.L. MILLER (1928) "Degree of Wetting of Silica by Crude Oil", Ind. Eng. Chem.,20, No.7, pp.738-742
94. M.O. DENEKAS & C.C.MATTAX & G.T. DAVIS (1959) "Effects of Crude Oil Components", Petroleum Transactions, A.I.M.E., Vol.216, pp.330-333
95. L. CUIEC (1986) "Wettability and Rock/Crude Oil Component Interactions", 21th. Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 25th.-29th. August 1986, San Diego
96. L. CUIEC (1977) "Study of Problems Related to the Restoration", J. of Canadian Petroleum Technology, Oct.-Dec. 1977, pp.68-80
97. L. CUIEC (1984) "Rock/Crude Oil- Interactions and Wettability", SPE-Paper 13211, pp.1-14

98. M.E. CROCKER & L.M. MARCHIN (1986) "Wettability and Adsorption Characteristics of Crude Oil Asphaltenes", SPE/DOE-Paper 14885, pp.49-59
99. E.C. DONALDSON (1981) "Oil/Water Rock Wettability Measurements", A.C.S.-Div. of Petr. Chem., Symp. of Chem. of E.O.R.- Atlanta Meeting March 29-April 3 1981, pp.110-122
100. W.K. SEIFERT (1975) "Carboxylic Acids in Petroleum and Sediments", Springer Verlag, Editor: W. Herz
101. K. SEIFERT (1969) "Analysis of Crude Oil Carboxylic Acids", Analytical Chemistry, Vol.41, No.12, pp. 1638-1647
102. G. EGLINGTON (1975) "The Petroporphyrins of a Cretaceous Oil", Chemical Geology, 15, pp.193-208
103. K. OPPENLÄNDER & M.A. AKSTINAT & H. MURTADA (1980) "Tenside für die Tertiärforschung", Tenside Detergents, 17. Jahrgang, Heft 2, S. 57-67
104. C.G. DODD (1952) "Metalliferous Substances adsorbed at Crude Petroleum-Water Interface", Industrial and Engineering Chemistry, Vol.44, No.11, pp.2585-2590
105. H.N. DUNNING & M.O. DENEKAS (1953) "Interfacial Activities and Porphyrin Contents", Industrial and Engineering Chemistry, Vol.45, No.8., pp.1759-1765
106. I.C. CALLAGHAN (1985) "Identification of Crude Oil Components", Society of Petr. Eng. Journal, 25, 2, pp.171-175
107. H.J. HAARDT (1973) "Abtrennung und Identifizierung grenzflächenaktiver Substanzklassen aus Rohölen", Dissertation Clausthal
108. L.L. SCHRAMM & R.G. SMITH & J.A. STONE (1984) "The Influence of Natural Surfactants", AOSTRA-Journal of Research Vol.1., PP.5.13
109. C.E. CROOKE (1974) "Oil Recovery by Alkaline Waterflooding", Journal of Petroleum Technology, Dec.1974, pp.1365-1374
110. J. CASON & D.W. GRAHAM (1965) "Isolation of Isoprenoid Acids", Tetrahedron, Vol.21, pp.471-483

111. K. SEIFERT (1971) "Proof of Structure of Carboxylic Acids", Journal of the American Society, 94, pp.5880-5887
112. C. CAHN & R.G. HORN (1985) "The Drainage of Thin Liquid Films", J. Chem. Phy., 83, No.10, pp.5311-5324
113. S.T. DUBEY and P.H. DOE (1991) "Base Number and Wetting Properties of Crude Oils" SPE-Paper 22598, pp.127
114. C.E. BROWN & E.L. NEUSTÄDTER (1980) "The Wettability of Oil/Water/Silica", The Journal of Canadian Petroleum Technology, July-Sept. 1980, pp.100-110
115. K. TAKAMURA (1982) "Microscopic Structure of Athabasca Oil Sand", The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.60, pp.538-545
116. A.C. HALL & S.H. COLLINS & J.C. MELROSE (1983) "Stability of Aqueous Wetting Films in Athabasca Tar Sands", Society of Petroleum Engineers Journal, Vo.23, No.2, pp.249-258
117. J.S. BUCKLEY & K. TAKAMURA & N.R. MORROW (1987) "Influence of Electrical Surfaces Changes on Wetting Properties...", SPE-Paper 16964, pp.317-325
118. J.S. BUCKLEY & N.R. MORROW (1991) "An Overview of Crude Oil Adhesion Phenomena", I.F.P.-6th. Research Conference on Exploration and Production, Phys. Chem. of Colloids and Interfaces in Oil Production, San Raphael (France)
119. G. HIRASAKI (1988) "Wettability: Fundamentals and Surface Forces", SPE/DOE Paper 17367, pp.513-528
120. J. ISRAELACHVILI & P.M. MC GUIGGAN & A.M. HOMOLA (1988) "Dynamic Properties of Molecularly Thin Liquid Films", Science, Vol.240, 8. April 1988, Report Pages 189-191
121. J. ISRAELACHVILI (1985) "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press ISBN: 0-12-375-180-2
122. A.W. NEUMANN (1979) "Techniques of Measuring Contact Angles", Surface and Colloid Science, Plenum Press, New York City, 11, pp.31-91

123. D. MÖBIUS (1975) "Manipulieren in molekularen Dimensionen", Chemie in unserer Zeit, Bd.9, Seite 173-182
124. V. VOGEL & D.MÖBIUS (1988) "Local Surface Potentials and Electric Dipole Moments of Lipid Monolayers", J. of Colloid and Interface Science, Vol.126, No.2, pp.408-420
125. D. TEETERS & D.C. THOMAS (1988) "A Dynamic Wilhelmy Plate Technique Used for Wettability Evaluations of Crude Oils", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.126, No.2, December, pp.641-644
126. R.G. SCHÄFER (in press) "Zur Geochemie niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe im Posidonienschiefer der Hilsmulde", Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie
127. WILKENS Bitumen-Teere-Asphalte, 25, S.246
128. LANDOLD & BÖRNSTEIN (1955) "Zahlenwerke und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik", Springer Verlag Berlin (6.Auflage) 2.Band 3.Teil
129. B. JANCZUK & T. BIALOPIOTROWICZ & W. WOJCIK (1989) "The Components of Surface Tensions of Liquids and their Usefulness in Determinations of Surface Free Energy of Solids", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.127, No.1, pp.59-66
130. C. GHOSH & K.P.DAS & D.K. CHATTORAJ (1988) "Thermodynamics of Adsorption of Inorganic Elektrolytes at Air/Water and Oil/Water-Interfaces", Journal of Colloid and Interface Science, Vol 121, No.1, pp.278-288
131. K. MARSHALL & C.H. ROCHESTER (1975) "Simultaneous Measurement of Infrared Spectra and Adsorption Isotherms", Journal of the Colloid and Interface Science Faraday 1,71, pp.2478-2484
132. A.K. MILLS & J.A. HOCKEY (1975) "Selective Adsorption of Methyl Esters of n-Fatty-Acids", Journal of Colloid and Interface Science, Farady 1,71, pp.2484-2491

133. E.I. VARGHA-BUTTLE & T.K. ZUBOVITS & C.J. BUDZIAK & A.W. NEUMANN (1988) "Surface Tension of Bitumen from Contact Angle Measurements on Films of Bitumen", Energy and Fuels, 2, pp.653-656
134. J. ISRAELACHVILLI (1988) "Properties of Capillary Fluids at the Microscopic Level", SPE-Res.Eng., May, pp.155-165
135. N.R. MORROW (1991) private communications
- 136 B. JANCZUK (1988) "The critical Surface Tension of Polish coals and their surface free energy compnents", Fuel, Vol.67, May, pp.688-692
137. M.H. AKSTINAT (1977) "Grenzflächenaktive Wirkstoffe für die tertiäre Erdölgewinnung", Tenside Detergents, 14. Jahrgang, Heft 2, S.57
138. F. JOST & H.LEITER & M.J. SCHWUGER (1988) "Synergisms in binary surfactant mixtures", Colloid and Polymer Science, 266, pp.554-561
139. M.J. SCHWUGER (1971) "Das Verhalten unterstöchiometrischer Mischungen von Kationentensiden und Anionentensiden in Wasser", Kolloid-Z. u. Z. Polymere 243, S129-135
140. H.MÜLLER (1968) "Beeinflussung der Adsorption kationenaktiver Verbindungen durch grenzflächenaktive Anionen", Tenside, 5, Heft 11/12, S.333-335
141. M.J. ROSEN & D.S. MURPHY (1989) "Synergism in Binary Mixtures of Surfactants", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.129, No.1, pp.208-216
142. R.T. JOHANSEN & H.N. DUNNING (1959) "Relative Wetting Tendencies of Crude Oils by Capillarimetric Method", Producers monthly, September, pp.20-22
143. W.C. BIGELOW & E. GLASS & W.A. ZISMAN (1947) "Oleophobic Monolayers. Part 2", Journal of Colloid Sci, 2, pp. 563-591
144. M.J. SCHWUGER & H.G. SMOLKA (1977) "Mixed adsorption of ionic and nonionic surfactants on active carbon", Colloid & Polymer Sci. 255, pp.589-594
145. K. TRABELSI (1987) "Study of Rock-Fluid Interactions", IFP-Exploration Research Conference-Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Rocks; pp. 313-329

146. H. KERN & W. RYBINSKI & G.H. FINDENEGG (1976) "Prefreezing of Liquid n-Alkanes Near Graphite Surfaces", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.59, No.2, pp.301-307
147. G.H. FINDENEGG (1971) "The Volumetric Behaviour of Hydrocarbon Liquids near the Graphon Surface", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.35, No.2, pp.249-253
148. B. JANCZUK & E. CHIBOWKSI & P. STRASZCZUK (1983) "Determination of Surface Free Energy Components of Marble", Journal of Colloid and Interface Science, Vol.96, No.1, pp.1-6
149. B.P. TISSOT & D.H. WELTE (1978) "Petroleum Formation and Occurrence" Springer-Verlag
150. D.O. SHAH & R.S. SCHECHTER (1977) "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding" Academic Press New York, pp.205-249
151. M.J. ROSEN (1975) "Relationship of Structure to Properties in Surfactants", J. of the American Oil Chemist's society, pp.431-435
152. L.T. MINASSIAN SARAGA (1964) "Chemisorption and Dewetting of Glass and Silica", in R.F. Gould: Contact Angle, wettability and adhesion, Adv. in Chem. Series, Vol.43
- 153 W.P. DOYLE & A.H. ELLISON (1964) "Coadsorption of n-Octadecane and Stearic Acid on Metall Surfaces", in (152)
154. E. KLUMPP & H. HEITMANN & M.J. SCHWUGER (1991) Wechselwirkungen in Tensid/Schadstoff/Bodenmineralsystemen", Tenside, Surf. Det., 28, 6, S.441-446
155. BOOCKWAY & JONES (1964) "Adsorption of Fatty Acids" in (152)

100

100

100

100

100

100

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637
TEL: 773-936-5000
FAX: 773-936-5001
WWW.CHICAGO.EDU

JüI-2762

Mai 1993

ISSN 0366-0885