

## DECKBLATT

EU 432

Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	JA	Lfd. Nr.	Rev.
N A A N	NNNNNNNNNNNN	NNNNNN	X A A X X	A A	NNNN	N Y
9K	3175.32	---	GCA	RB	0003	00

**Titel der Unterlage:** Bestimmung petrophysikalischer Gesteinsparameter

**Seite:**  
I.  
**Stand:**  
26.11.1990

**Ersteller:** 

**Textnummer:**

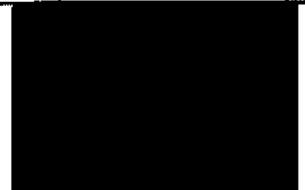
**Stempelfeld:**

**PSP-Element TP.....:**

**zu Plan-Kapitel:**



Freigabe für Behörden



Freigabe im Projekt

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung.

# Revisionsblatt

**BfS**

<b>EU 432</b>	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
	9K	3175.32	---	GCA	RB	0003	00

Titel der Unterlage: <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Bestimmung petrophysikalischer Gesteinsparameter</div>	Seite: <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">II.</div>
Stand: <div style="text-align: right; margin-top: 10px;">26.11.1990</div>	

Rev.	Revisionsst. Datum	verant. Stelle	Gegenzeichn. Name	rev. Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
 Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
 Kategorie S = substantielle Änderung.  
 Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden.



LV-Nr. 9K 3175.32

Bestimmung petrophysikalischer Gesteinsparameter

- AP 2 -

Braunschweig, den 26.11.1990

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) erstellt. Das BfS behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung des BfS zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

## Ermittlung der Diffusionskonstanten für Wasserstoff und Helium an Eisenerzproben der Schachtanlage Konrad

### 1 Vorwort

Im Februar 1989 erhielt die Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt den Auftrag zur Bestimmung der Diffusionskonstanten für Wasserstoff und Helium an Bohrkernen der Eisenerzgrube Konrad. Ähnliche Messungen wurden bereits an Salzgesteinsproben mit einem Meßstand zur Bestimmung der Permeabilität durchgeführt. Da jedoch dieser Meßstand mit bereits laufenden Untersuchungen belegt war, wurde in Anlehnung an diese bisherigen Messungen ein neues Verfahren entwickelt.

Zur Entwicklung des Verfahrens und zum Test der Methode dienten die Proben mit den Nummern 1 bis 5. Da an diesen Proben kein standardisiertes Verfahren angewandt wurde, ergaben sich keine reproduzierbaren Ergebnisse und sie sind daher in der Tabelle nicht mit aufgeführt.

### 2 Probennahme

Die in diesem Bericht aufgeführten Proben stammen aus der Schachtanlage Konrad von den horizontalen Bohrungen 5/129 in der Strecke 522 aus dem Bereich von 0 bis 7 m, 2/40 im Feld 5/1 und 2/41 im Feld 5/1 im Bereich von 0 - 10 m.

Etwa einen Tag nachdem die Kerne erbohrt worden waren und in offenen Kernkisten in der Strecke lagerten, wurden aus dem erwähnten Bereichen Kerne mit Längen zwischen 10 und 30 cm entnommen und unter Tage in dichte, dickwandige Kunststoffschläuche eingeschweißt. Für den Transport und die Lagerung über Tage wurden diese Proben dann in eine Aluminiumkiste mit Gummidichtung ( ) verpackt. Hierdurch sollte verhindert werden, daß die Proben infolge längerer Lagerung austrockneten, wodurch sich der Porenraum und somit die Diffusionskonstante veränderten.

Tabelle 1: Proben aus der Strecke 522, Bohrung 5/129, entnommen am 13.01.1989

Nach Angaben von [REDACTED] (Schachtanlage Konrad) ist diese Bohrung im unteren Erzlager des Mittleren Korallenooliths angelegt. Hierbei handelt es sich um kalkigen Eisenoolith mit dunkelgrauen Tonstein- und weißlichen Schillagen. Die Proben waren im Gegensatz zu denen aus der Bohrung 2/40 und 2/41 relativ gleichartig rotbraun (erzreich) ausgebildet.

Zu den verschiedenen Kernen gibt es keine detaillierte petrographische Beschreibung.

<u>Teufe [m]</u>	<u>Proben-Nr.</u>
0,27 - 0,43	14
0,57 - 0,82	12a und 12b
1,31 - 1,49	11
1,70 - 1,92	10a und 10b
2,00 - 2,16	13
2,16 - 2,46	9a, 9b, 9c
2,50 - 2,61	8
6,63 - 6,77	7
6,82 - 6,94	6

**Tabelle 2:** Proben aus dem Feld 5/1, Bohrung 2/40, entnommen am  
07.04.1989 - Angaben zur Petrographie nach [REDACTED]  
[REDACTED]

<u>Teufe [m]</u>	<u>Petrographie</u>	<u>Proben-Nr.</u>
0,65 - 0,85	Erzmergel	16
1,80 - 2,00	kalkstreifiges Erz	17a und 17b
2,45 - 2,80	schlecht gebundenes kalkiges Erz	18a, 18b und 18c
3,50 - 3,75	Erzmergel, grober Eisenoolith	19a, 19b und 19c
4,75 - 5,00	Mergelstein mit Kalkstreifen und sandigem Eisenoolith	20a und 20b
5,60 - 5,90	Erzmergel	15a und 15b
6,85 - 7,00	kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen	21a und 21b
7,35 - 7,60	kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen	22a und 22b
8,70 - 9,00	kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen	23a, 23b und 23c
9,50 - 9,80	kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen	24a, 24b und 24c

Tabelle 3: Proben aus dem Feld 5/1, Bohrung 2/41, entnommen am 07.04.1989 - Angaben zur Petrographie nach [REDACTED]

<u>Teufe [m]</u>	<u>Petrographie</u>	<u>Proben-Nr.</u>
0,70 - 0,90	kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen	25
1,25 - 1,55	kalkiger Eisenoolith	26a und 26b
2,50 - 2,80	kalkiger Eisenoolith	27a und 27b
3,65 - 3,85	kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen	28a und 28b
4,15 - 4,40	keine Angaben	29
5,00 - 5,30	stark kalkiger Mergelstein mit dünnen Tonsteinlagen	30a und 30b
7,60 - 7,85	Mergelstein mit Eisenoolithschichtung	31a und 31b
8,45 - 8,65	Tonstein	Probe infolge Austrocknung mehrfach zerbrochen
9,25 - 9,40	Mergelstein mit Muschelschill	32a und 32b

### 3 Präparation

Für die Bestimmung der Diffusionskonstanten mußten die Bohrkerne mit einem Durchmesser von 72 mm auf eine definierte Länge mit ebenen Stirnflächen gebracht werden. Aus den Untersuchungen zur Permeabilität hat sich als zweckmäßig ergeben, daß die Länge der Proben größer oder gleich dem Durchmesser ist.

Für die Präparation der Kerne wurden sie ins untertägige Labor des Salzbergwerks Asse transportiert und auf der Drehbank auf einheitliche Längen von 80 mm mit ebenen Stirnflächen gebracht. Konnten aus einem Kern mehrere Proben von 80 mm Länge gewonnen werden, so erhielten diese die gleiche Nummer mit der weiteren Unterteilung a, b, c, ...

Für die Bearbeitung wurde der jeweilige Kern kurz aus dem verschweißten Kunststoffschlauch genommen und anschließend wieder entsprechend verpackt. Die Austrocknung sollte dadurch trotz der relativ niedrigen Luftfeuchtigkeit im Salzbergwerk (ca. 35 % rel. Feuchte bei 28 °C) niedrig gehalten werden.

Für die Messungen wurden die Proben in ein Stahlflanschrohr mit 100 mm Innendurchmesser und 200 mm Länge eingebettet, indem im senkrecht stehenden Rohr der Ringraum von 14 mm ausgegossen wurde. Der zu untersuchende Kern wurde dabei auf einem mit Filterpapier abgedeckten Stahlkern von 100 mm Durchmesser abgesetzt, damit die verbleibenden Volumina an den Enden der Probe etwa gleich groß waren (siehe Abb. 1). Als Einbettungsmittel wurden Paraffin, Epoxidharz, Silikonkautschuk, ein spezieller Bitumen und spezieller Araldit erprobt. Paraffin und Epoxidharz waren ungeeignet, da sie beim Erstarren bzw. Aushärten stark schrumpften und somit Wegsamkeiten entstanden. Silikonkautschuk hat beim Erstarren eine geringe Volumenexpansion und bettet somit die Probe optimal ein. Das Flanschrohr mit der Probe muß jedoch etwa 48 Stunden bei 50 °C offen im Trockenschrank gelagert werden, damit die essigsäureähnlichen Lösungsmittel verdampfen und das Silikonkautschuk aushärtet. Bei dieser Lagerung trocknet die Probe jedoch ebenfalls aus, und die Diffusionskonstante wird durch diese Veränderung der Probe beeinflusst. Genauere Untersuchungen hierzu wurden nicht durchgeführt. Das spezielle Bitumen - Picein der Firma [REDACTED] mit einem Tropfpunkt bei 100 °C - sowie der Araldit - Araldit D der Firma [REDACTED]

mit einer Aushärtezeit von 24 Stunden - waren als Einbettungsmittel bestens geeignet, da sie die Proben nur kurzfristig bzw. unwesentlich aufheizten. Der Araldit benetzt die Probe und auch das Stahlrohr sehr gut, und es ergaben sich dabei keine Randläufigkeiten. Soll das Stahlrohr wiederverwendet werden, wurden die Proben bis Nr. 15 aus dem Araldit relativ zeitaufwendig herausgedreht, und die Probe wurde dabei total zerstört. Bei den späteren Untersuchungen wurde dazu übergegangen, die Proben mit einer hydraulischen Presse aus den Rohren herauszudrücken, was in den meisten Fällen ohne Zerstörung des Rohres gelang. In der Gesteinsprobe ergeben sich jedoch kleine Risse, und sie kann nach der Rückgewinnung des Rohres für ähnliche Untersuchungen nicht wieder verwandt werden. Es kann jedoch eine eingehende petrographische Beschreibung sowie eine mineralogisch-chemische Untersuchung vorgenommen werden, um die gewonnenen Daten der Diffusionskonstanten besser zu interpretieren.

Blindversuche mit gleichgroßen Aluminiumkernen, eingebettet in Araldit, haben ergeben, daß innerhalb von 1 bis 16 Tagen nach der unten beschriebenen Meßmethode kein Wasserstoff oder Helium am anderen Ende der Probe nachweisbar ist.

#### 4 Meßmethode und Meßtechnik

Für die Ermittlung der Diffusionskonstanten wurde das Stahlrohr mit der eingebetteten Probe mit einem Flanschdeckel gasdicht verschraubt. An den beiden Flanschdeckeln waren je zwei -Gasdurchführungen, an die Teflonschläuche oder auch Gassepten angeschlossen werden konnten.

Bei den ersten Messungen wurde an das eine Ende der Probe Volumen I (siehe Abb. 1) über einen Gasbeutel Stickstoff mit 10 Vol.-% Wasserstoff aufgegeben und am anderen Ende der Probe aus Volumen II permanent  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$  Gas über eine Nadel durch das eingeschraubte Septum abgezogen und dem Massenspektrometer zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration zugeführt. Damit kein Unterdruck im Volumen II entstand, wurde über ein anderes Septum und eine zweite Nadel die abgezogene Gasmenge durch Laborluft ersetzt.

Diese ersten Untersuchungen haben ergeben, daß entweder die Probe (Eisenerz) bzw. das Einbettungsmaterial Wasserstoff in größerer Menge adsorbiert oder dieser durch die Schlauchleitungen, Anschlüsse und Verschraubungen des Flanschdeckels abdiffundiert und somit nicht über den gesamten Meßzeitraum (mehrere Tage) die angesetzte Gaskonzentration im Volumen I anlag.

Um diese noch unbekanntten Effekte auszuschalten, wurde in den nachfolgenden Untersuchungen das Volumen I in der ersten Stunde der Untersuchung mit  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  und danach während der gesamten Meßdauer mit  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  mit 100 % Wasserstoff gespült. Die infolge Adsorption oder Abdiffusion auftretenden Verluste wurden sofort wieder ausgeglichen. Es konnte damit sichergestellt werden, daß über Meßzeiträume von mehreren Tagen sich ein stationärer Diffusionszustand ausbilden konnte und auch erhalten blieb.

Für die weiteren Messungen wurde dazu übergegangen, gleichzeitig die Diffusionskonstanten für Wasserstoff und Helium zu bestimmen, indem das Volumen I mit einem Gasgemisch aus 50 % Wasserstoff und 50 % Helium gespült wurde.

Zum Spülen des Volumens I wurde das Gasgemisch aus der Stahlflasche mit einem Druckminderer auf 0,2 bar Ausgangsdruck reduziert und mit einem nachgeschalteten Nadelventil der Durchfluß auf  $200 \text{ cm}^3/\text{min}$  (1 Stunde) bzw.  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  (nach 1 Stunde) einreguliert. Diese Gasströmung wurde mit einem Rota-Schwebekörper-Durchflußzähler erfaßt. Damit sich im Volumen I kein Überdruck ausbildete, war im Flanschdeckel ein offener Ausgang.

Zur Bestimmung der Diffusion wurde bei den ersten Untersuchungen aus dem Volumen II ein konstanter Gasstrom von 1, 5 und  $10 \text{ cm}^3/\text{min}$  über eine Nadel und eine Teflonkapillare durch ein Septum am Flanschdeckel abgezogen. Da sich kein grundsätzlicher Unterschied ergab, wurde für sämtliche weiteren Untersuchungen ein einheitlicher Volumenstrom von  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$  gewählt. Dieser Volumenstrom wurde über eine zweite Nadel und zweites Septum durch Laborluft ausgeglichen, damit kein Unterdruck

entstand. Der Volumenstrom wurde durch einen elektronischen Durchflußregler der Firma [REDACTED] Typ 12 59 B - 000105V-10 sccm mit Multi-Gascontroller 147, auf dem vorgewählten Gasstrom konstant gehalten.

Bei den ersten Untersuchungen wurde der abgezogene Volumenstrom über den gesamten Versuchszeitraum zur Bestimmung der Komponenten Wasserstoff und Helium an ein Quadropol-Massenspektrometer der Firma [REDACTED] Typ QMG 420, überführt. Dieses Massenspektrometer wird mit einem Personalcomputer und der Software Quadstar, Version 2.2, zur Meßprogrammsteuerung und Datenerfassung betrieben. Gemessen und aufgezeichnet werden die Ionenströme der zu bestimmenden Gase. Zur Kalibrierung wurden zu Versuchsende anstelle des Gasstromes aus dem Volumen II gleichgroße Kalibriergasströme mit den Zusammensetzungen 0,1, 1,0 und 10 Vol.-% Wasserstoff und Helium in Stickstoff als Matrixgas in das Massenspektrometer eingeleitet. Es hat sich gezeigt, daß das Massenspektrometer bei gleichbleibender Gaszusammensetzung infolge Luftdruck- und Temperaturschwankungen sowie infolge von Verschmutzung in seiner Anzeige zeitlich nicht konstant ist. Es wurde dann dazu übergegangen, aus dem Volumen II weiterhin eine konstante Rate von  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$  abziehen, die Konzentration bei den langfristigen Messungen aber nur im Abstand von 1 bis 2 Tagen über eine Integrationszeit von 5 min zu bestimmen. Vor jeder dieser Konzentrationsmessungen wird über gleiche Integrationszeiträume mit Gasgemischen von 0,1, 1,0 und 10 Vol.-% Wasserstoff und Helium in Stickstoff als Matrixgas kalibriert.

Die Kalibriergasgemische sowie das Gemisch 50 Vol.-% Wasserstoff und 50 Vol.-% Helium zum Durchströmen des Volumens I wurde von der Firma [REDACTED] in 10-l-Stahlflaschen bezogen. Der angegebene relative Fehler der jeweiligen Komponente war kleiner 2 %.

## 5 Auswertung und Fehlerbetrachtung

Für die Ermittlung der Diffusionskonstante aufgrund der gemessenen Konzentration im Volumen II ist nachfolgend ein Rechenbeispiel der Probe Nr. 6 mit einer abgezogenen Gasmenge von  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$  aufgeführt.

Gemessene Konzentration an Wasserstoff in Volumen II =	2,01 Vol.-%
entspricht	1,7 g/m <sup>3</sup>
angelegte Wasserstoffkonzentration in Volumen I =	100 Vol.-%
entspricht	84,1 g/m <sup>3</sup>
Konzentrationsgefälle $\Delta C_{H_2}$ =	82,4 g/m <sup>3</sup>
Volumenstrom aus II zum Massenspektrometer =	1 cm <sup>3</sup> /min
	$\approx 1,667 \cdot 10^{-8}$ m <sup>3</sup> /s

Im stationären Zustand ist der H<sub>2</sub>-Volumenstrom durch die Probe gleich dem H<sub>2</sub>-Volumenstrom zum Massenspektrometer.

$$\dot{Q} = 1,667 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s} \cdot 1,7 \text{ g/m}^3 = 2,83 \cdot 10^{-8} \text{ g/s}$$

$$\dot{Q} = D \cdot \frac{\Delta C_{H_2}}{\Delta x} \cdot A$$

$$\Delta C_{H_2} = 82,4 \text{ g/m}^3$$

$$\text{Probenlänge } \Delta x = 0,08 \text{ m} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$\text{Probendurchmesser } d = 72 \text{ mm} = 0,072 \text{ m}$$

$$\text{Querschnittsfläche } A = \frac{0,072^2 \cdot \pi}{4} = 4,07 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$D = \frac{\dot{Q} \cdot \Delta x}{\Delta c \cdot A} = 6,76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Der Fehler bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten kann nur abgeschätzt werden, da hierfür keine Meßstandards zur Verfügung stehen. Der Gesamtfehler setzt sich aus den nachfolgend aufgeführten und abgeschätzten Einzelfehlern zusammen:

- Schwankung des Ionenstroms, Rauschen der Elektronik	5 %
- Änderung des Diffusionsstromes infolge Luftdruck- und Temperaturschwankung	10 %
- Fehler der Kalibriergase 2 x 2 %	4 %
- Fehler des Diffusionsgases	2 %
- Fehler des Durchflußreglers (Kalibrierung)	5 %
- Drift des Durchflußreglers infolge Luftdruck und Raumtemperaturschwankung sowie Rauschen der Elektronik	5 %
- weitere nicht erfaßte Fehler	10 %
	<hr/>
	41 %

Gesamtfehler bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten  $\pm 40 \%$

## 6 Meßergebnisse und Interpretation

Mit dem beschriebenen Meß- und Auswerteverfahren sind an den Gesteinsproben aus der Schachtanlage Konrad Diffusionskonstanten im Bereich zwischen  $1 \cdot 10^{-9}$  und  $289 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  errechnet worden. Auf den Seiten 13 bis 38 sind die Ergebnisse mit den zugehörigen Parametern zusammengestellt. Bei der Berechnung wurde in den Proben ein stationärer Diffusionszustand vorausgesetzt. Nach Berechnungen von [REDACTED] sind zum Erreichen des stationären Zustandes für die Diffusionskonstanten von

$1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  ca. 20 Tage  
 $10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  ca. 60 Stunden  
und  $100 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  ca. 10 Stunden erforderlich.

Da für die Abarbeitung der vereinbarten Probenzahl je Probe nur etwa 5 bis 7 Tage angesetzt werden konnten, und da das Massenspektrometer die untere Erfassungsgrenze zwischen 1 und 50 vpm  $\approx 0,0001$  und 0,005 Vol.-% hat (abhängig von der Reinheit des Systems, dem Wert des Hochvakuums und dem Alter des Ionisationsraumes im Massenspektrometer), sind die errechneten Werte von kleiner als  $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  einerseits mit einem großen Fehler behaftet, und da andererseits im gewählten Zeitraum der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist, sind die errechneten Werte von kleiner  $5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  höchstwahrscheinlich zu klein. An den Proben 6, 7, 8, 9c, 10, 11, 12 und 14 wurden die ersten Messungen durchgeführt. Diese Messungen dienten der Optimierung des Systems und des Einbettungsmittels. Die hier gewählten Meßzeiten waren aufgrund der obigen Betrachtung zu kurz angesetzt. Der Vollständigkeit wegen sind sie hier mit aufgeführt.

Die Proben der Bohrung 5/129 wurden zur Bestimmung der Diffusionskonstanten in Kunststoffolie eingeschweißt im Labor gelagert. Aus früheren Versuchen ist bekannt, daß dennoch langfristig eine Austrocknung stattfindet. An diesen Kernen zeigte sich bei Vorversuchen eine starke Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Luftfeuchtigkeit. Da in der Grube Konrad und im Porenraum des Gebirgsverbandes Luftfeuchtigkeiten von 70 bis 100 % relative Feuchte bei 40 °C herrschen, wurden sämtliche Proben ab dem 20. Oktober 1989 in einem Exsikkator über einem Wasserbad bei 100 % relativer Feuchte und Raumtemperatur (wasserdampfgesättigte Atmosphäre) gelagert.

Proben, an denen unter beiden Lagerungsbedingungen die Diffusionskonstante bestimmt wurde, zeigten eine starke Abnahme mit höherer Luftfeuchtigkeit (Proben Nr. 17a, 17b und 19a).

Um den Effekt des Wassergehaltes in den Proben weiter zu untersuchen, wurde nach Abschluß einer Messung die senkrecht stehende Probe im Volumen II mit  $10 \text{ cm}^3$  Wasser überschichtet. Nach ca. 10 Stunden war das Wasser total von der Probe aufgenommen. Die weiteren Messungen ergaben, daß die Diffusionskonstante infolge dieser Wasserzugabe

- nur wenig abnahm bei den Proben 20a, 21a, 22a, 23a, 27b, 28a, 28b
- stark abnahm (größer Faktor 10) bei den Proben 30b, 31a, 31b
- nahezu an der Nachweisgrenze lag bei den Proben 17b, 20b, 21b, 22b, 24a, 24b, 27a, 29, 30, 32a, 32b

Eine eindeutige Erklärung hierzu konnte bisher nicht gefunden werden. Es ist möglich, daß der Porenraum zum Teil oder total mit Wasser gefüllt ist und dann entsprechend seinem Füllgrad die Diffusion behindert wird. Auch können quellfähige Minerale (Tone) den vorhandenen Porenraum total schließen und somit nur noch eine Feststoffdiffusion möglich sein, die im Vergleich zur Diffusion im Porenraum sehr gering ist. Darüber hinaus können Einflüsse der Probengewinnung und Präparation (Mikrorisse) mitwirken.

Um diesen Einfluß des Wassers eingehender zu ermitteln, sind Untersuchungen zum Gefüge, Porenraum und der mineralogischen Zusammensetzung der Proben notwendig.

Zur Ermittlung des Porenraumes und des Gefüges sind von uns bisher keine Untersuchungen durchgeführt worden.

Um den Einfluß der mineralogischen Zusammensetzung zu ermitteln, wurde nach Beendigung der Messungen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von den beiden Stirnflächen einiger ausgewählter Proben auf einer Drehbank etwa 50 g Material abgedreht und nach entsprechender Präparation im Röntgendiffraktometer untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4; Mineralogische Zusammensetzung und zugehörige Diffusionskonstanten einiger ausgewählter Proben**

Probe Nr.	Relative Flächeninhalte der wichtigsten Minerale					Diffusionskonstanten • 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s			
	Ton	Goethit	Quarz	Calcit	Halit	H <sub>2</sub> ohne H <sub>2</sub> O	He	H <sub>2</sub> mit H <sub>2</sub> O	He
13	360	1828	422	3551	185	27	17	«27	«27
14	349	1743	418	4209		4			
15a	170	2481	2778	2971	637	175	179		
17a		1446	2054	5984		82	61	«82	«61
18a		2240	1524	5983		197	214	119	108
19a		2551	3091	3285		21	18		
20a		683	5251	5322		104	81	83	66
21a	159	2722	2691	3602		284	232	119	59
21b	654	2796	1942	3212	2006	91	70	«91	«70
22a	358	2803	2466	3143	154	102	84	46	39
23a		2087	3124	2557	786	61	51	16	13
24a	518	2434	2875	5016		83	62	«83	«63
26a	133	2650	1635	4204		103	88	30	26
27a	547	2495	4921	1666		38	30	«38	«30
27b	330	2775	3878	2345		65	55	25	22
28a	201	1909	6308	2552		5	5	2	2
29	193	1704	3443	5733		7	6	2	2
32a	25	184	976	7286		67	131	«67	«131

**Bemerkungen zur Mineralbestimmung:** Die röntgenographische Mineralbestimmung hat ergeben, daß die Proben in der Regel die Minerale Goethit, Calcit, Quarz, Tone (Berthierin, Kaolin, Chlorit, geringe Mengen Illit) sowie geringe Mengen Halit und Pyrit enthalten. Das häufigste Tonmineral ist Berthierin, ein eisenhaltiges Mineral der Chloritgruppe mit Kaolinstruktur.

**Bemerkungen zur Abhängigkeit der Diffusionskonstanten vom Mineralgehalt:** Eine direkte Abhängigkeit der Diffusionskonstanten vom Tongehalt (Berthierin) deutet sich an. Der Einfluß der Zerrüttung der Probe auf die Diffusionskonstanten durch den Bohrvorgang und die Präparation könnte den Einfluß der Tongehalte überlagern.

Zusammenstellung der Meßergebnisse der Diffusionskonstanten für Wasserstoff und Helium in Gesteinsproben aus der Schachanlage Konrad

Probe Nr. 6 - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 6,82 - 6,94 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	1 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	40 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 2,01 % $\cong$ 1,7 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> >	10 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

wie vor

Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Meßzeit:	27 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 1,13 % $\cong$ 0,95 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> >	10 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 7 - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 6,63 - 6,77 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	20 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,54 % $\cong$ 0,45 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> >	10 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 8 - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 2,50 - 2,61 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	23 Stunden
Konzentration im Volumen II	H <sub>2</sub> = 0,7 % $\hat{=}$ 0,58 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante H <sub>2</sub> >	10 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 9a - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 2,16 - 2,46 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	26 Stunden
Konzentration im Volumen II	H <sub>2</sub> = 1,1 % $\hat{=}$ 0,93 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante H <sub>2</sub> >	10 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 9b - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 2,16 - 2,46 m

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	49 Stunden
Konzentration im Volumen II	H <sub>2</sub> = 1,27 % $\hat{=}$ 1,07 g/m <sup>3</sup> He = 0,99 % $\hat{=}$ 1,65 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante H <sub>2</sub> =	42,7 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
Diffusionskonstante He =	33,0 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	190 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,505 % $\approx$ 0,43 g/m <sup>3</sup> He = 0,45 % $\approx$ 0,75 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante H <sub>2</sub> =	33,8 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
He =	29,7 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe Nr. 9c - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 2,16 - 2,46 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	18 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,25 % $\approx$ 0,17 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante H <sub>2</sub> >	10 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 10 - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 1,70 - 1,92 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	20 Stunden
Konzentration im Volumen II:	0,82 % $\approx$ 0,69 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante H <sub>2</sub> >	10 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 11 - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 1,31 - 1,49 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	23 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,67 % $\cong$ 0,56 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> >	10 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 12a - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 0,57 - 0,82 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	25 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 1,7 % · 1,43 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> >	28 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 12b - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 0,57 - 0,82 m

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	122 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,056 % $\cong$ 0,0471 g/m <sup>3</sup> He = 0,050 % $\cong$ 0,0835 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> >	2 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He >	2 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 13 - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 2,00 - 2,16

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	10 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	46 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 1,86 % $\cong$ 1,57 g/m <sup>3</sup> He = 1,96 % $\cong$ 3,27 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	127,0 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	133,4 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	20 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert
Meßzeit:	26 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,66 % $\cong$ 0,55 g/m <sup>3</sup> He = 0,53 % $\cong$ 0,88 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	21,7 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	17,4 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	45 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = nicht meßbar He = nicht meßbar
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	$\ll$ 21,7 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	$\ll$ 17,4 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe Nr. 14 - Strecke 522 - Bohrung 5/129 - Teufe 0,27 - 0,43 m

Volumen I	100 % H <sub>2</sub>
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	51 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,23 % $\hat{=}$ 0,19 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> >	4 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war zu kurz gewählt, stationärer Zustand war noch nicht erreicht

Probe Nr. 15a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 5,60 - 5,90 m (Erzmergel)

Volumen II	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	77 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 4,84 % $\hat{=}$ 4,07 g/m <sup>3</sup> He = 4,93 % $\hat{=}$ 8,24 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	175 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	179 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Gasstrom durch Volumen II =	10 cm <sup>3</sup> /min
Meßzeit:	77 + 23 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 2,9 % $\hat{=}$ 2,43 g/m <sup>3</sup> He = 2,87 % $\hat{=}$ 4,7 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	200,8 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	195,2 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe Nr. 16 - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 0,65 - 0,85 m (Erzmergel)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	56 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = ca. 50 % He = ca. 50 %

Probe war stark aufgelockert und hatte einen Riß,  
Diffusionsdaten nicht bestimmbar.

Probe Nr. 17a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 1,80 - 2,00 m (Erz kalk-  
streifig)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	40 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 6,5 % $\hat{=}$ 5,48 g/m <sup>3</sup> He = 5,3 % $\hat{=}$ 8,85 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	245,3 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	194,1 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe 18 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert

Meßzeit:	30 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 2,40 % $\hat{=}$ 2,02 g/m <sup>3</sup> He = 1,94 % $\hat{=}$ 3,23 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	82,5 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	61,7 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	40 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,003 % $\cong$ 0,0023 g/m <sup>3</sup> He = 0,001 % $\cong$ 0,0024 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	$\ll 82,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für He =	$\ll 61,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Probe 17b - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 1,80 - 2,00 m (Erz kalk-streifig)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	24 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 4,56 % $\cong$ 3,84 g/m <sup>3</sup> He = 4,40 % $\cong$ 7,35 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	$164,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für He =	$157,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

wie vor, jedoch

Gasstrom durch Volumen II =	10 cm <sup>3</sup> /min
Probe	lufttrocken
Meßzeit:	23 Stunden
Konzentration in Volumen II:	H <sub>2</sub> = 2,50 % $\cong$ 2,10 g/m <sup>3</sup> He = 2,01 % $\cong$ 3,36 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	$172,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für He =	$137,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

wie vor, jedoch

Probe 3 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert

Gasstrom durch Volumen II =  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$

Meßzeit: 23 Stunden

Konzentration im Volumen II:  $\text{H}_2 = 3,86 \% \cong 3,25 \text{ g/m}^3$   
 $\text{He} = 3,27 \% \cong 5,46 \text{ g/m}^3$

Diffusionskonstante für  $\text{H}_2 = 137,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$   
für He =  $114,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit  $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  überschichtet

Gasstrom durch Volumen II =  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$

Meßzeit: 27 Stunden

Konzentration im Volumen II:  $\text{H}_2 = 0,027 \% \cong 0,023 \text{ g/m}^3$   
 $\text{He} = 0,024 \% \cong 0,039 \text{ g/m}^3$

Diffusionskonstante für  $\text{H}_2 = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$   
für He =  $\text{ca. } 0,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Meßzeit war für die Errechnung nach den Bedingungen des stationären Zustandes zu gering.

Probe Nr. 18a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 2,45 - 2,80 m  
(Erz kalkig, schlecht gebunden)

Volumen I  $50 \% \text{ H}_2 + 50 \% \text{ He}$

Gasstrom durch Volumen II =  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$

Probe lufttrocken

Meßzeit: 24 Stunden

Konzentration im Volumen II:  $\text{H}_2 = 5,39 \% \cong 4,5 \text{ g/m}^3$   
 $\text{He} = 5,76 \% \cong 9,62 \text{ g/m}^3$

Diffusionskonstante für  $\text{H}_2 = 197 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$   
für He =  $214 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

wie vor, jedoch

Gasstrom durch Volumen II =	10 cm <sup>3</sup> /min
Meßzeit:	23 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 2,61 % $\cong$ 2,2 g/m <sup>3</sup> He = 2,51 % $\cong$ 4,2 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	181 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	174 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 1 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Gasstrom durch Volumen II =	10 cm <sup>3</sup> /min
Meßzeit:	26 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 1,75 % $\cong$ 1,47 g/m <sup>3</sup> He = 1,61 % $\cong$ 2,69 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	119 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	108 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe Nr. 18b - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 2,45 - 2,80 m (Erz kalkig, schlecht gebunden)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe 2 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	46 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,87 % $\cong$ 0,73 g/m <sup>3</sup> He = 0,66 % $\cong$ 1,1 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	29,0 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	44,0 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe Nr. 18c - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 2,45 - 2,80 m (Erz kalkig,  
schlecht gebunden)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe 4 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	48 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,017 % $\cong$ 0,015 g/m <sup>3</sup>
	He = 0,015 % $\cong$ 0,026 g/m <sup>3</sup>

Meßzeit war für die Errechnung nach den Bedingungen des stationären Zustandes zu gering.

Probe Nr. 19a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 3,50 - 3,75 m  
(grober Eisenoolith)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom durch Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe:	lufttrocken
Meßzeit:	168 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 2,24 % $\cong$ 1,89 g/m <sup>3</sup>
	He = 1,82 % $\cong$ 3,04 g/m <sup>3</sup>

Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	77,0 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	61,8 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe 23 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	56 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,66 % $\cong$ 0,55 g/m <sup>3</sup>
	He = 0,57 % $\cong$ 0,94 g/m <sup>3</sup>

Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	21,7 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	18,6 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe 20 a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 4,75 - 5,00 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom durch Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 17 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 24 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 3,01 % ≅ 2,53 g/m<sup>3</sup>  
He = 2,36 % ≅ 3,94 g/m<sup>3</sup>

Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 104,8 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 81,0 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O überschichtet  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 2,44 % ≅ 2,04 g/m<sup>3</sup>  
He = 1,96 % ≅ 3,28 g/m<sup>3</sup>

Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 83,5 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 66,9 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

Probe 20b - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 4,75 - 5,00 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 19 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 32 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 3,84 % ≅ 3,23 g/m<sup>3</sup>  
He = 3,18 % ≅ 5,31 g/m<sup>3</sup>

Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 136 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 111 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	45 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = nicht meßbar He = nicht meßbar
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	nicht bestimmbar
für He =	nicht bestimmbar (kleiner als die Nachweisgrenze)

Probe 21 a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 6,85 - 7,00 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom im Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe 21 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	29 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 7,38 % $\cong$ 6,21 g/m <sup>3</sup> He = 6,20 % $\cong$ 10,36 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	284 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	232 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	35 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 1,56 % $\cong$ 2,87 g/m <sup>3</sup> He = 1,39 % $\cong$ 2,98 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	119,9 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	59,9 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe 21b - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 6,85 - 7,00 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 24 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 24 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 2,64 %  $\hat{=}$  2,22 g/m<sup>3</sup>  
He = 2,07 %  $\hat{=}$  3,46 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 91,1 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 70,7 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O überschichtet  
Meßzeit: 32 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,03 %  $\hat{=}$  0,026 g/m<sup>3</sup>  
He = 0,028 %  $\hat{=}$  0,046 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> =  $\ll$  91 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He =  $\ll$  70 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

Meßzeit war für die Berechnung nach den Bedingungen des stationären Zustandes zu gering.

Probe 22a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 7,35 - 7,60 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 29 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 35 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 3,28 %  $\hat{=}$  2,76 g/m<sup>3</sup>  
He = 2,68 %  $\hat{=}$  4,47 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 115,0 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 92,6 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

Meßzeit: 68 Stunden  
Konzentration im Volumen II:  $H_2 = 2,95 \% \cong 2,48 \text{ g/m}^3$   
 $He = 2,45 \% \cong 4,1 \text{ g/m}^3$   
  
Diffusionskonstante für  $H_2 = 102,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$   
für He =  $84,54 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit  $10 \text{ cm}^3 H_2O$  überschichtet  
Meßzeit: 43 Stunden  
Konzentration im Volumen II:  $H_2 = 1,37 \% \cong 1,16 \text{ g/m}^3$   
 $He = 1,17 \% \cong 1,96 \text{ g/m}^3$   
  
Diffusionskonstante für  $H_2 = 46,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$   
für He =  $39,35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Probe 22b - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 7,35 - 7,60 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I  $50 \% H_2 + 50 \% He$   
Gasstrom im Volumen II =  $5 \text{ cm}^3/\text{min}$   
Probe 56 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 113 Stunden  
Konzentration im Volumen II:  $H_2 = 0,38 \% \cong 0,32 \text{ g/m}^3$   
 $He = 0,33 \% \cong 0,55 \text{ g/m}^3$   
  
Diffusionskonstante für  $H_2 = 12,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$   
für He =  $10,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	122 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = nicht meßbar He = nicht meßbar
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	nicht bestimmbar
für He =	nicht bestimmbar (kleiner als die Nachweisgrenze)

Probe 23a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 8,70 - 9,00 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom im Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe 37 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	40 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 1,82 % $\hat{=}$ 1,53 g/m <sup>3</sup> He = 1,52 % $\hat{=}$ 2,54 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	61,8 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	51,4 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	72 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,51 % $\hat{=}$ 0,43 g/m <sup>3</sup> He = 0,41 % $\hat{=}$ 0,69 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	16,9 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	13,4 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe 24a - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 9,50 - 9,80 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 42 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 55 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 2,42 % ≅ 2,03 g/m<sup>3</sup>  
He = 1,83 % ≅ 3,05 g/m<sup>3</sup>

Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 83,0 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 62,1 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O überschichtet  
Meßzeit: 97 h  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,002 % ≅ 0,002 g/m<sup>3</sup>  
He = nicht meßbar

Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = << 83,0 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = nicht bestimmbar  
(kleiner als die Nachweisgrenze)

Probe 24b - Feld 5/1 - Bohrung 2/40 - Teufe 9,50 - 9,80 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 48 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 47 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,77 % ≅ 0,65 g/m<sup>3</sup>  
He = 0,68 % ≅ 1,14 g/m<sup>3</sup>

Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 25,7 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 22,7 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ überschichtet
Meßzeit:	73 Stunden
Konzentration im Volumen II:	$\text{H}_2 = 0,003 \% \cong 0,002 \text{ g/m}^3$ $\text{He} = \text{nicht meßbar}$
Diffusionskonstante für $\text{H}_2 =$	$\ll 25,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für $\text{He} =$	nicht bestimmbar (kleiner als die Nachweisgrenze)

Probe Nr. 26a - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 1,25 - 1,55 m (kalkiger Eisenoolith)

Volumen I	$50 \% \text{ H}_2 + 50 \% \text{ He}$
Gasstrom im Volumen II =	$5 \text{ cm}^3/\text{min}$
Probe 63 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	142 Stunden
Konzentration im Volumen II:	$\text{H}_2 = 2,96 \% \cong 2,49 \text{ g/m}^3$ $\text{He} = 2,57 \% \cong 4,28 \text{ g/m}^3$
Diffusionskonstante für $\text{H}_2 =$	$103,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für $\text{He} =$	$88,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ überschichtet
Meßzeit:	240 Stunden
Konzentration im Volumen II:	$\text{H}_2 = 0,90 \% \cong 0,76 \text{ g/m}^3$ $\text{He} = 0,81 \% \cong 1,35 \text{ g/m}^3$
Diffusionskonstante für $\text{H}_2 =$	$30,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für $\text{He} =$	$26,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Probe Nr. 27a - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 2,50 - 2,80 m (kaliker Eisenoolith)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 63 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 142 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 1,15 %  $\cong$  0,96 g/m<sup>3</sup>  
He = 0,92 %  $\cong$  1,54 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 38,25  $\cdot$  10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 30,76  $\cdot$  10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O überschichtet  
Meßzeit: 240 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,0004 %  $\cong$  0,0003 g/m<sup>3</sup>  
He = nicht meßbar  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> =  $\ll$  38,25  $\cdot$  10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = nicht bestimmbar  
(kleiner als die Nachweisgrenze)

Probe Nr. 27b - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 2,50 - 2,80 m (kaliker Eisenoolith)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 79 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 77 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 1,93 %  $\cong$  1,62 g/m<sup>3</sup>  
He = 1,62 %  $\cong$  2,72 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 65,6  $\cdot$  10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 55,1  $\cdot$  10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	184 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,76 % $\hat{=}$ 0,64 g/m <sup>3</sup> He = 0,68 % $\hat{=}$ 1,14 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	25,1 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	22,6 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe 28a - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 3,65 - 3,85 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom im Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe 79 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	78 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,17 % $\hat{=}$ 0,14 g/m <sup>3</sup> He = 0,16 % $\hat{=}$ 0,27 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	5,47 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	5,31 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	190 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,07 % $\hat{=}$ 0,06 g/m <sup>3</sup> He = 0,07 % $\hat{=}$ 0,12 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	2,34 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	2,36 · 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe 28b - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 3,65 - 3,85 m (kalkiger Eisenoolith mit Tonsteinschmitzen)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 92 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 87 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 6,77 %  $\cong$  5,7 g/m<sup>3</sup>  
He = 2,92 %  $\cong$  4,87 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 256,7 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 101,4 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O überschichtet  
Meßzeit: 127 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 4,23 %  $\cong$  3,56 g/m<sup>3</sup>  
He = 1,67 %  $\cong$  2,78 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 231,7 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 56,4 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

Probe Nr. 29 - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 4,15 - 4,40 m (keine Angab.)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 79 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 78 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,21 %  $\cong$  0,18 g/m<sup>3</sup>  
He = 0,20 %  $\cong$  0,34 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 7,34 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 6,69 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	185 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,07 % $\cong$ 0,06 g/m <sup>3</sup> He = 0,07 % $\cong$ 0,12 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	2,34 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	2,36 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Probe 30a - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 5,00 - 5,35 m (kalkiger Mergelstein mit dünnen Tonsteineinlagen)

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom im Volumen II =	5 cm <sup>3</sup> /min
Probe 92 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	87 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 2,81 % $\cong$ 2,36 g/m <sup>3</sup> He = 0,99 % $\cong$ 1,66 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	97,4 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	33,2 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	127 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,002 % $\cong$ 0,002 g/m <sup>3</sup> He = 0,001 % $\cong$ 0,002 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	$\ll$ 97,4 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
für He =	$\ll$ 33,2 $\cdot$ 10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

Meßzeit war für die Berechnung nach den Bedingungen des stationären Zustandes zu gering.

Probe 30b - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 5,00 - 5,35 m (kalkiger Mergelstein mit dünnen Tonsteineinlagen)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 92 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 87 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 7,52 %  $\approx$  6,32 g/m<sup>3</sup>  
He = 2,79 %  $\approx$  4,66 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 289,5 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 96,7 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O überschichtet  
Meßzeit: 127 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,54 %  $\approx$  0,46 g/m<sup>3</sup>  
He = 0,24 %  $\approx$  0,40 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 18,1 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 7,9 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

Probe Nr. 31a - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 7,60 - 7,85 (Mergelstein mit Eisenoolithschichten)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 101 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 69 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,71 %  $\approx$  0,60 g/m<sup>3</sup>  
He = 0,37 %  $\approx$  0,62 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> = 23,7 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s  
für He = 12,2 · 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ überschichtet
Meßzeit:	266 Stunden
Konzentration im Volumen II:	$\text{H}_2 = 0,13 \% \cong 0,11 \text{ g/m}^3$ $\text{He} = 0,08 \% \cong 0,13 \text{ g/m}^3$
Diffusionskonstante für $\text{H}_2 =$	$4,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für He =	$2,55 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Probe Nr. 31b - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 7,60 - 7,85 (Mergelstein  
mit Eisenoolithschichten)

Volumen I	$50 \% \text{ H}_2 + 50 \% \text{ He}$
Gasstrom im Volumen II =	$5 \text{ cm}^3/\text{min}$
Probe 101 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert	
Meßzeit:	69 Stunden
Konzentration im Volumen II:	$\text{H}_2 = 0,76 \% \cong 0,64 \text{ g/m}^3$ $\text{He} = 0,39 \% \cong 0,66 \text{ g/m}^3$
Diffusionskonstante für $\text{H}_2 =$	$25,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für He =	$13,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II	mit $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ überschichtet
Meßzeit:	266 Stunden
Konzentration im Volumen II:	$\text{H}_2 = 0,11 \% \cong 0,09 \text{ g/m}^3$ $\text{He} = 0,07 \% \cong 0,11 \text{ g/m}^3$
Diffusionskonstante für $\text{H}_2 =$	$3,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für He =	$2,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Probe Nr. 32a - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 9,25 - 9,40 m (Mergelstein  
mit Muschelschill)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 79 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 78 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 4,09 %  $\cong$  3,44 g/m<sup>3</sup>  
He = 3,71 %  $\cong$  6,2 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> =  $67,3 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s  
für He =  $131,3 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s

wie vor, jedoch

Probe im Volumen II mit 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O überschichtet  
Meßzeit: 184 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,002 %  $\cong$  0,002 g/m<sup>3</sup>  
He = nicht meßbar  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> =  $\ll 67,3 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s  
für He = nicht bestimmbar  
(kleiner als die Nachweisgrenze)

Meßzeit war für die Berechnung nach den Bedingungen des stationären Zustandes zu gering.

Probe 32b - Feld 5/1 - Bohrung 2/41 - Teufe 9,25 - 9,40 m (Mergelstein  
mit Muschelschill)

Volumen I 50 % H<sub>2</sub> + 50 % He  
Gasstrom im Volumen II = 5 cm<sup>3</sup>/min  
Probe 101 Tage in wasserdampfgesättigter Atmosphäre gelagert  
Meßzeit: 69 Stunden  
Konzentration im Volumen II: H<sub>2</sub> = 0,61 %  $\cong$  0,51 g/m<sup>3</sup>  
He = 0,35 %  $\cong$  0,58 g/m<sup>3</sup>  
  
Diffusionskonstante für H<sub>2</sub> =  $20,1 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s  
für He =  $11,45 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s

wie vor jedoch

Probe im Volumen II	mit 10 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O überschichtet
Meßzeit:	266 Stunden
Konzentration im Volumen II:	H <sub>2</sub> = 0,003 % $\approx$ 0,003 g/m <sup>3</sup> He = 0,001 % $\approx$ 0,002 g/m <sup>3</sup>
Diffusionskonstante für H <sub>2</sub> =	$< 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
für He =	$< 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Meßzeit war für die Berechnung nach den Bedingungen des stationären Zustandes zu gering.

Probe 'Aluminiumkern 1'

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom im Volumen II = Einguß	5 cm <sup>3</sup> /min wie Gesteinsproben
Meßzeit:	24 Stunden
Konzentration im Volumen II:	kein H <sub>2</sub> oder He meßbar (kleiner als die Nachweisgrenze)

Probe 'Aluminiumkern 2'

Volumen I	50 % H <sub>2</sub> + 50 % He
Gasstrom im Volumen II = Einguß	5 cm <sup>3</sup> /min wie Gesteinsproben
Meßzeit: H <sub>2</sub> und He Bestimmung	nach 142 Stunden 287 Stunden und 382 Stunden
Konzentration im Volumen II:	kein H <sub>2</sub> oder He meßbar (kleiner als die Nachweisgrenze)

## 7 Permeabilitätsmessungen

Ergänzend zu den Bestimmungen der Diffusionskonstante wurde an 5 Proben aus den Bohrungen 5/129 und 2/40 die Permeabilität für Wasserstoff, Helium und Wasser bestimmt. Da der für diese Untersuchungen bei der ██████████ vorhandene Meßstand zur Zeit ausgelastet ist, wurden diese Arbeiten an das Zentrallabor der ██████████ in Berkhöpen übergeben. Der Aufbau der hierfür eingesetzten Hassler-Zelle ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Zur zusätzlichen Abdichtung der Mantelfläche wurden die nachfolgend aufgeführten Proben mit einer dünnen Bleifolie umhüllt.

Probenbezeichnung	12b	18a	19c	23c	24c
Bohrung	5/129	2/40	2/40	2/40	2/40
Teufe	0,57-0,82	2,45-2,80	3,50-3,75	8,70-9,00	9,50-9,80
Probendurchm.(cm)	2,968	2,954	2,957	2,962	2,953
Probenlänge (cm)	5,049	5,029	5,040	5,036	5,032

Zur Ermittlung der Werte der Permeabilität für Wasserstoff und Helium wurden zwei Parametervariationen durchgeführt:

1. - konstanter Gasvordruck (Druck des Fluids am Probeneingang) von ca. 0,2 MPa Überdruck (0,3 MPa Absolutdruck)
  - konstanter Gashinterdruck (Druck am Probenausgang) von 0,0 MPa Überdruck (0,1 MPa Absolutdruck = atmosphärischer Luftdruck)
  - Variation des Manschettendruckes (hydrostatischer Einspanndruck) in den Stufen
    - 1,0 MPa
    - 5,0 MPa
    - 10,0 MPa
2. - konstanter Manschettendruck (hydrostatischer Einspanndruck) von 5,0 MPa
  - konstanter Gashinterdruck (Druck am Probenausgang) von 0,0 MPa Überdruck (0,1 MPa Absolutdruck = atmosphärischer Luftdruck)

- Variation des Gasvordruckes (Druck des Fluids am Probeneingang)  
in den Druckstufen
  - ca. 0,1 MPa Überdruck
  - ca. 0,2 MPa Überdruck
  - ca. 1,0 MPa Überdruck

Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) durchgeführt.

Nach Einbau des Kernes bzw. nach Änderung des Gasvordruckes oder des Manschettendruckes wurde der Gasvordruck mindestens eine Stunde konstant gehalten, um die Durchflußmessung in einem stationären Zustand durchzuführen.

Wurde bei Änderung des Fluids (von H<sub>2</sub> auf He) von einem hohen Manschettendruck auf einen niedrigen zurückgegangen, so lagen zwischen den Durchflußmessungen mindestens 12 Stunden, damit sich der Kern regenerieren konnte.

Berechnet wurde die Permeabilität nach der Darcy-Gleichung für kompressible Medien:

$$k = \frac{Q \cdot \eta \cdot p_1 \cdot l}{\Delta p \cdot \bar{p} \cdot A}$$

l = Probenlänge [m]

A = Probenfläche [m<sup>2</sup>]

p<sub>1</sub> = Gasdruck am Probenausgang [Pa] = Atmosphärendruck

p<sub>2</sub> = Gasdruck am Probeneingang [Pa]

Δp = Differenzgasdruck zwischen Probeneingang und -ausgang = (p<sub>2</sub> - p<sub>1</sub>)

$\bar{p}$  = mittlerer Poreninnendruck [Pa] =  $\frac{p_2 + p_1}{2}$

η = dynamische Viskosität [kg/m·s]

Q = Volumenstrom am Probenausgang für p<sub>1</sub> [m<sup>3</sup>/s]

Eine Klinkenberg-Korrektur wurde nicht vorgenommen, da hierfür nicht genügend Meßwerte in Abhängigkeit vom Gaseingangsdruck vorlagen.

Tabelle 5: Ergebnisse der Permeabilitätsmessungen

Probe: 12b      Probendurchmesser      2,968 cm  
 Probenlänge                      5,049 cm

Fluid	Manteldruck [MPa]	mittlerer Poreninnendruck [MPa]	Meßzeit [s]	Anzahl der Messungen	mittlerer Durchfluß [ $\text{cm}^3/\text{s} \cdot 10^{-3}$ ]	Permeabilität [ $\text{m}^2 \cdot 10^{-18}$ ]	Standardabweichung
Wasserstoff	1,0 5,0 10,0	0,2017 0,2 0,2	669	33 Probe war dicht, Probe war dicht,	50,8 keine Permeabilität keine Permeabilität	80,02	12,3 - -
	5,0	-	-	-	-	-	-
Helium	1,0 5,0 10,0	0,2033 0,2 0,2	88,8	10 Probe war dicht, Probe war dicht,	113,0 keine Permeabilität keine Permeabilität	389,1	1,99 - -
	5,0	-	-	-	-	-	-

Probe: 18a      Probendurchmesser      2,954 cm  
 Probenlänge                      5,029 cm

Wasserstoff	1,0 5,0 10,0	0,1998 0,1998 0,2019	25,2 156 247,2	22 17 16	872,7 109,4 64,9	1404,6 176,0 102,9	23,5 6,1 3,9
	- 5,0 -	0,1016(0,1) 0,2006(0,2) 0,9993(1,0)	408 120,6 151,8	12 12 10	30,2 100,0 1321,3	127,6 160,4 142,1	21,2 3,4 0,5
	1,0 5,0 10,0	0,1916 0,2005 0,2179	1,64 262,8 581,4	11 15 25	945,1 57,2 43,1	3589,2 202,6 134,6	19,2 0,7 1,7
Helium	- 5,0 -	0,1011(0,1) 0,1990(0,2) 0,9997(1,0)	273,0 160,8 241,8	6 9 8	22,0 56,0 670,0	206,1 201,6 158,1	3,0 1,6 7,9

Probe: 19c      Probendurchmesser      2,957 cm  
 Probenlänge                      5,040 cm

Wasserstoff	1,0 5,0 10,0	0,1853 0,1973 0,1933	5,0 133,8 521,4	9 13 13	1821,8 97,6 25,0	3300,4 161,0 42,5	0,0 5,6 1,5
	- 5,0 -	0,0994(0,1) 0,2015(0,2) 0,9987(1,0)	311,4 129,6 142,8	9 10 11	29,0 77,2 1542,3	125,08 122,79 165,76	0,83 0,48 0,38
	1,0 5,0 10,0	0,1979 0,1999 0,2121	36 235,2 612	15 10 10	415,0 42,6 16,4	1508,2 152,5 53,7	4,6 0,5 1,1
Helium	- 5,0 -	0,1016(0,1) 0,2014(0,2) 0,9986(1,0)	343,2 189 288	6 8 7	17,5 42,3 487,3	162,82 149,4 115,9	1,4 0,9 0,2

Probe: 23c      Probendurchmesser      2,962 cm  
 Probenlänge                      5,036 cm

Wasserstoff	1,0 5,0 10,0	0,2005 0,1953 0,1832	23,4 1122,0 750,0	20 6 1	860,5 5,6 1,3	1382,65 9,27 < 2,5	12,94 0,17 -
	- 5,0 -	0,0959(0,1) 0,1975(0,2) 0,997(1,0)	2318 597 63,6	8 9 12	3,5 15,1 188,6	15,74 24,83 20,27	0,46 0,73 0,60
	1,0 5,0 10,0	0,1944 0,2138 0,1968	16,2 730,8 2911,8	15 10 5	942,3 13,7 1,8	3508,1 44,2 6,4	14,47 0,37 0,74
Helium	- 5,0 -	0,0959(0,1) 0,1947(0,2) 0,9900(1,0)	2319 851 104	8 8 11	3,5 9,4 105,6	34,81 35,28 25,58	1,03 0,36 0,05

Probe: 24c      Probendurchmesser      2,953 cm  
 Probenlänge      5,032 cm

Wasserstoff	1,0	0,2004	127,8	13	102,2	166,00	5,81
	3,0	0,2075	558,6	6	10,8	16,34	0,91
	5,0	0,2150	691,8	5	7,2	10,58	0,23
	10,0	0,2220	1431,0	5	3,5	4,91	0,45
	-	0,0987(0,1)	3396	6	1,8	7,84	0,23
	5,0	0,1955(0,2)	1266	7	5,6	9,38	0,63
	-	0,9982(1,0)	126	9	71	7,81	0,09
Helium	1,0	0,1982	75,6	15	198,1	723,67	6,64
	5,0	0,1987	936	5	5,4	19,62	1,12
	10,0	0,2176	2316,6	5	2,1	6,9	0,22
	-	0,0987(0,1)	2807	5	1,8	17,5	0,21
	5,0	0,1997(0,2)	3368	6	1,8	6,4	0,23
	-	1,0425(1,0)	131,4	6	45,8	10,24	0,12

Die in die Darcy-Gleichung für die Berechnung der Permeabilität eingesetzten Viskositäten sind ( [REDACTED] Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Erster Band):

$$\begin{aligned} \text{für Wasserstoff } \eta &= 8,86 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \\ \text{für Helium } \eta &= 19,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \end{aligned}$$

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Untersuchung für die verschiedenen Proben in Abhängigkeit von den Variationsparametern Manteldruck und Gasvordruck zusammengestellt.

Die Ergebnisse der Tabellen zeigen, daß, mit Ausnahme einiger Messungen an der Probe 19c, die Permeabilität im Erzgestein für Helium größer ist als für Wasserstoff. Nach Klinkenberg <sup>1)</sup> ist der Zusammenhang zwischen gemessener Permeabilität  $k$  und der wahren Permeabilität  $k_{\infty}$

$$k = k_{\infty} \left( 1 + \frac{\alpha}{p} \right)$$

wobei  $\frac{\alpha}{p} \sim \lambda$  der mittleren freien Weglänge des durchströmenden Gases ist.

Die gemessene Permeabilität ist somit immer um den Faktor  $\left( 1 + \frac{\alpha}{p} \right)$  größer als die wahre Permeabilität. Da die Ergebnisse aufgrund der wenigen Messungen nicht Klinkenberg-korrigiert sind und  $\lambda_{\text{He}} > \lambda_{\text{H}_2}$  ist (für 0 °C und 1 bar  $\lambda_{\text{He}} = 13,32 \cdot 10^{-8}$  m und  $\lambda_{\text{H}_2} = 8,81 \cdot 10^{-8}$  m) <sup>2)</sup>, kann z. T. der obige Sachverhalt erklärt werden.

Die Messungen der Permeabilität bei 5,0 MPa Manteldruck und ca. 0,2 MPa Gasvordruck (Fluiddruck) wurden in zwei voneinander unabhängigen Serien durchgeführt:

- bei Variation des Manteldruckes (1,0, 5,0 und 10,0 MPa) und konstantem Gasvordruck von ca. 0,2 MPa

<sup>1)</sup> [REDACTED], Group V, Volume 1, Subvolume a, Physical Properties of Rocks, p. 280, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1982)

[REDACTED], The Permeability of Porous Media to Liquids and Gases, API Drill and Prod. Proc., 1941, p. 200-210

<sup>2)</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics 62nd Edition, p. F-172

- bei Variation des Gasvordruckes (ca. 0,1, 0,2 und 1,0 MPa) und konstantem Manteldruck von 5,0 MPa

Zwischen beiden Messungen lag ein Zeitraum von 6 Monaten. Die Proben waren während dieser Zeit aus dem Autoklaven ausgebaut und in einer Kunststoff-Folie eingeschweißt. Die Werte für die Wasserstoff- und Heliumpermeabilität beider Messungen stimmen bis auf den Faktor 1,3 überein (Ausnahme Probe 23c für Wasserstoff Faktor 2,5 und Probe 24c für Helium Faktor 3).

Der Fehler bei der Bestimmung der Permeabilität kann nur abgeschätzt werden, da hierfür keine Standards zur Verfügung stehen. Der Gesamtfehler setzt sich aus den nachfolgend aufgeführten und abgeschätzten Einzelfehlern zusammen:

- Fehler der Druckkonstanz des Vordruckes	4 %
- Fehler bei der Bestimmung des Durchflusses	1 %
- Einfluß von sonstigen Fehlern (Manteldruck und Geometrie der Probe)	<u>10 %</u>
Gesamtfehler bei der Bestimmung der Permeabilität	$\pm$ 15 %

Zur Ermittlung der Permeabilität für Wasser wurden die Proben mit Wasser gesättigt und in einen gleichen Autoklaven wie für die Gasmessungen (Abb. 2) eingebaut. Die angelegten Manschettendrucke waren 1,0, 5,0 und 10,0 MPa und die Wasservordrucke 0,2 und 0,4 MPa. Innerhalb von 12 Stunden konnte in keiner der 5 Proben ein Wasseraustritt beobachtet werden.

Unter der Annahme, daß  $0,1 \text{ cm}^3$  (untere Nachweisgrenze) ausgetreten wären, ergäbe sich eine Wasserpermeabilität von ca.  $10^{-18} \text{ m}^2$ . Somit ist die Permeabilität für Wasser im Erzgestein unter den günstigsten Bedingungen (1,0 MPa Einspanndruck) auf jeden Fall kleiner als  $10^{-18} \text{ m}^2$ .

## 8 Adsorption und Desorption von Wasserstoff und Helium

Bei den ersten Untersuchungen zur Diffusion wurde festgestellt, daß Wasserstoff und Helium im Diffusionsbehälter in nicht zu vernachlässigenden Mengen verlorengelassen. Die Frage, die sich dabei erhob war, ob das durch Undichtigkeiten im Behälter hervorgerufen wird, oder ob die Gesteinsproben in größerem Umfange Wasserstoff und Helium adsorbieren.

Zur Ermittlung des Adsorptionsverhaltens wurden aus den Bohrungen 5/129, 2/40 und 2/41 fünf unterschiedliche Proben (Tabelle 6) in je einem weitestgehend gasdichten Glasreaktionsgefäß von 5,08 l eingelagert. Zu Versuchsbeginn wurden die mit je einer Probe bestückten Behälter über 2 Septa innerhalb von 5 min. mit ca. 100 l mit dem Gasgemisch aus 10 % Wasserstoff und 10 % Helium in Stickstoff intensiv gespült und somit eine definierte Ausgangsatmosphäre geschaffen. Es wird davon ausgegangen, daß innerhalb der Spülzeit keine nennenswerte Gasabsorption stattgefunden hat. Durch Messung der Konzentration nach 1, 3, 10 und 22 Tagen wurde ermittelt, welche Gasmenge von der Probe adsorbiert wurde. Um die Dichtigkeit des Behälters zu ermitteln, wurde unter gleichen Bedingungen ein Behälter ohne eingelagerte Probe präpariert und durchgemessen.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der Gaskonzentrationsmessung in den verschiedenen Behältern in Abhängigkeit von der Zeit zusammengestellt.

Die von der Gesteinsprobe adsorbierte Menge des jeweiligen Gases wird nach der Formel errechnet:

$$m_{ad} = m_0 \cdot \frac{V_G}{V_0} - m_G \quad [g]$$

$m_0$  = Gasmenge im Behälter für den Blindversuch [g]

$$= C_0 \cdot V_0$$

$C_0$  = Konzentration im Behälter für den Blindversuch [ $g/m^3$ ]

$V_0$  = Volumen des Behälters für den Blindversuch [ $m^3$ ]

$V_G$  = Gasvolumen im Behälter mit Probe [ $m^3$ ]

$$= V_0 - V_p$$

$V_p$  = Probenvolumen [ $m^3$ ]

$m_G$  = Gasmenge im Behälter mit Probe [g]

$$= C_G \cdot V_G$$

$C_G$  = Konzentration im Behälter mit Probe [ $g/m^3$ ]

Die spezifische von der Probe adsorbierte Gasmenge ergibt sich nach der Beziehung:

$$C_{ad} = \frac{m_{ad}}{m_p} \quad [\text{g Gas/g Probe}]$$

$$m_p = \text{Probenmasse [g]}$$

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. Sie zeigt, daß die Adsorption mit der Zeit zunimmt und nach 22 Tagen noch nicht abgeschlossen ist. Am 3. Tag hat offensichtlich durch Raumtemperaturschwankungen die adsorbierte Menge kurzfristig abgenommen.

Das Ergebnis ist, daß nach 22 Tagen von den Proben

3,2 bis  $7,9 \cdot 10^{-6}$  g Wasserstoff pro g Gestein  
entsprechend 8,0 bis 19,8 g Wasserstoff pro  $\text{m}^3$  Gestein  
oder 0,10 bis  $0,24 \text{ m}^3$  Wasserstoff pro  $\text{m}^3$  Gestein  
adsorbiert wird.

Für Helium sind die entsprechenden Werte

4,7 bis  $11,6 \cdot 10^{-6}$  g Helium pro g Gestein  
entsprechend 11,8 bis 29,0 g Helium pro  $\text{m}^3$  Gestein  
oder 0,07 bis  $0,17 \text{ m}^3$  Helium pro  $\text{m}^3$  Gestein.

**Tabelle 6:** Proben zur Ermittlung der Wasserstoff- und Helium-Adsorption  
Probenbehälter mit 5,080 l Rauminhalt wurden mit 10 % Wasserstoff und 10 % Helium beaufschlagt

Probe I	Blindversuch, leerer Behälter zur Ermittlung der Leckage
Probe II	Bohrung 5/129, Teufe 1,70 - 1,92 m, Reste aus Probe 10 eingesetzte Menge: 2478 g
Probe III	Bohrung 2/40, Teufe 0,65 - 0,85 m, Reste von Probe 16 eingesetzte Menge: 1346 g
Probe IV	Bohrung 2/41, Teufe 1,25 - 1,55 m, Reste von Probe 26 eingesetzte Menge: 1792 g
Probe V	Bohrung 2/41, Teufe 6,30 - 6,50 m eingesetzte Menge: 1855 g
Probe VI	Bohrung 2/41, Teufe 4,15 - 4,40 m, Reste von Probe 29 eingesetzte Menge: 1882 g

**Tabelle 7:** Gaskonzentrationen in den Adsorptionsbehältern

Behälter/Probe		I		II		III		IV		V		VI	
		Vol.-%	g/m <sup>3</sup>										
Versuchsbeginn	H <sub>2</sub>	10	8,41	10	8,41	10	8,41	10	8,41	10	8,41	10	8,41
	He	10	16,7	10	16,7	10	16,7	10	16,7	10	16,7	10	16,7
1 Tag	H <sub>2</sub>	9,670	8,13	8,213	6,91	9,363	7,87	9,055	7,62	9,019	7,58	9,268	7,79
	He	10,00	16,7	8,702	14,53	9,382	15,67	9,118	15,23	8,992	15,02	8,987	15,01
3 Tage	H <sub>2</sub>	8,845	7,44	7,292	6,13	8,335	7,01	8,521	7,17	8,416	7,08	8,522	7,17
	He	9,937	16,59	8,442	14,09	9,721	16,23	9,629	16,08	9,339	15,70	9,551	15,95
10 Tage	H <sub>2</sub>	8,313	6,99	5,681	4,78	7,317	6,15	7,464	6,28	6,406	5,39	6,210	5,22
	He	8,592	14,349	6,065	10,13	7,724	12,90	7,887	13,171	7,416	12,38	8,049	13,44
22 Tage	H <sub>2</sub>	7,206	6,06	2,980	2,51	4,472	3,76	5,645	4,75	3,817	3,21	3,109	2,61
	He	7,636	12,75	3,419	5,71	5,300	8,85	6,486	10,83	5,317	8,880	5,634	9,409

**Tabelle 8:** Spezifische adsorbierte Gasmengen von Erzgestein für die Komponenten Wasserstoff und Helium [g Gas/g Probe]  $\cdot 10^{-6}$

Probe		I	II	III	IV	V	VI
Behältervol. [m <sup>3</sup> ·10 <sup>-3</sup> ]		5,08	5,08	5,08	5,08	5,08	5,08
Probenmasse [g]		-	2478	1346	1792	1855	1882
Probenvolumen [m <sup>3</sup> ·10 <sup>-3</sup> ]		-	0,99	0,538	0,717	0,742	0,753
Gasvolumen [m <sup>3</sup> ·10 <sup>-3</sup> ]		5,08	4,09	4,542	4,363	4,338	4,327
1 Tag	H <sub>2</sub>	-	2,01	0,88	1,24	1,29	0,78
	He	-	3,58	3,48	3,58	3,93	3,89
3 Tage	H <sub>2</sub>	-	2,16	1,45	0,66	0,84	0,62
	He	-	4,13	1,21	1,24	2,08	1,47
10 Tage	H <sub>2</sub>	-	3,65	2,83	1,73	3,74	4,07
	He	-	6,97	4,89	2,87	4,61	2,09
22 Tage	H <sub>2</sub>	-	5,86	7,76	3,19	6,66	7,93
	He	-	11,62	13,16	4,67	9,05	7,68

Zur Bestimmung des Desorptionsverhaltens der zuvor adsorbierten Menge an Wasserstoff und Helium wurden am 3. Januar 1990 die Proben II, IV und VI aus den bisherigen Behältern in nicht mit Wasserstoff und Helium kontaminierte Behälter in Luftatmosphäre umgelagert und nach 1, 4, 16 und 29 Tagen die Konzentration dieser Komponenten im Gasraum der Behälter bestimmt. Die Behälter wurden während dieser Zeit bei Raumtemperatur (ca. 18 - 20 °C) gelagert.

Zur Beschleunigung der Desorption wurde nach jeder Messung die Luft im Behälter durch Offenhalten des Deckels über 10 min. ausgetauscht. Es wird davon ausgegangen, daß die während dieser Zeit freigesetzte Gasmenge im Vergleich zu der in der gesamten Meßzeit zu vernachlässigen ist. Die Gesamtmenge des desorbierten Wasserstoffs und Heliums ist also die Summe der Einzelmengen.

Nach 29 Tagen (1. Febr.) wurden die Proben II, IV, und VI erneut umgelagert und dann im Trockenschrank im gasdicht verschlossenen Behälter auf 80 °C zur Beschleunigung der Gasfreisetzung aufgeheizt. Nachdem diese Messung erfolgreich durchgeführt worden ist, wurden (2. Febr.) die Proben III und V aus ihren bisherigen Adsorptionsgefäßen umgelagert und ebenfalls aufgeheizt.

Um eine eventuelle Wasserstoff- und Heliumfreisetzung aus den natürlichen Gesteinsproben zu ermitteln, wurden (5. Febr.) 1380 g Kernreste aus den verschiedenen Bohrungen als Blindprobe ebenfalls in einen Entgasungsbehälter eingelagert und in gleicher Weise wie die Proben II bis VI aufgeheizt, behandelt und durchgemessen.

Nach jeder Messung wurde, wie zuvor beschrieben, die Atmosphäre in allen Behältern ausgetauscht. Da die Behälter und Proben während der Messung und der Zeit für den Luftaustausch abkühlten, wurden sie immer mit Raumtemperatur in den Trockenschrank eingesetzt. Es kam dann im Gasraum des Behälters zu einem thermisch bedingten Druckanstieg. Vor der jeweils nächsten Messung wurde der Gasdruck im Behälter mit einem Nadelmanometer gemessen. Er lag bei allen Behältern und allen Messungen im Bereich zwischen 0,3 und 0,4 bar Überdruck. Daraus folgt, daß die Entgasungsbehälter über die jeweilige Ausheizzeit für Luft dicht waren.

In Tabelle 9 sind die Konzentrationen von Wasserstoff und Helium im Gasraum der Behälter zusammengestellt. Die Werte für das Behältervolumina, Gasvolumina, Probenmasse und Probenvolumina sind die gleichen wie in Tabelle 8, sie sind daher nicht erneut aufgeführt.

Aus den Messungen an den Proben II, IV und VI ist ersichtlich, daß bei Raumtemperatur vom adsorbierten Wasserstoff und Helium im Zeitraum von 29 Tagen (vom 3. Jan. bis 1. Febr.) meßbare Gasmengen freigesetzt werden. Nach 29 Tagen ist die Desorption bei Raumtemperatur offensichtlich noch nicht abgeschlossen.

Bei der Entgasungstemperatur von 80 °C sind vergleichsweise niedrige Konzentrationen an Wasserstoff und Helium in den Entgasungsbehältern gemessen worden. Es gibt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben II, IV sowie VI, bei denen zuvor eine meßbare Desorption bei Raumtemperatur stattgefunden hat, und den Proben III sowie V, die bis zur Desorption bei 80 °C in den Adsorptionsbehältern bei ca. 10 Vol.-% H<sub>2</sub> und 10 Vol.-% He in Stickstoff gelagert wurden. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß die Behälter bei 80 °C für Wasserstoff und Helium nicht dicht sind, obwohl der thermisch bedingte Druckanstieg in der Zeitspanne zwischen zwei Messungen (bis zu 12 Tagen) erhalten blieb. Es findet offensichtlich eine Diffusion von Wasserstoff und Helium durch die O-Ring-Dichtung im Deckel und durch die Septa statt. Eine Berechnung der desorbierten Menge bei der Temperatur von 80 °C ist demzufolge nicht sinnvoll, da sich wesentlich zu kleine Werte ergeben würden. Messungen zur Leckage bei 80 °C und bei den eventuellen Konzentrationen sind nicht durchgeführt worden.

Aus der Messung der Blindprobe ergibt sich, daß offensichtlich Wasserstoff und Helium bei erhöhten Temperaturen aus dem Erzgestein freigesetzt werden. Jedoch liegen die Meßergebnisse in der Nähe der Nachweisgrenze. Für weitere Betrachtungen wären genauere Messungen notwendig.

Unter der Annahme, daß bei Raumtemperatur aus den Behältern kein Verlust an Wasserstoff und Helium stattgefunden hat, kann die desorbierte Menge während der Zeitspanne von 29 Tagen berechnet werden.

**Tabelle 9:** Gemessene Konzentrationen an Wasserstoff und Helium in den Entgasungsbehältern [g/m<sup>3</sup>]

Zeitp. der Gas- konzentrations- messung	Temper. im Ent- gasungsbehälter [°C]	gemessene Gaskompon.	P r o b e n N r .						Blindprobe
			II	III	IV	V	VI		
4. Januar	ca. 20	H <sub>2</sub>	0,062		0,02		0,005		
		He	0,132		0,046		0,021		
7. Januar	ca. 20	H <sub>2</sub>	0,064		0,015		0,003		
		He	0,139		0,035		0,017		
19. Januar	ca. 20	H <sub>2</sub>	0,056		0,012		0,003		
		He	0,126		0,029		0,016		
1. Februar	ca. 20	H <sub>2</sub>	0,050		0,012		0,003		
		He	0,117		0,028		0,016		
2. Februar 7.00 Uhr	ca. 80	H <sub>2</sub>	0,001		0,004		0,009		
		He	<0,117		<0,003		<0,003		
2. Februar 14.00 Uhr	ca. 80	H <sub>2</sub>	0,005	0,027	0,026	0,026	0,011		
		He	<0,003	<0,062	<0,003	<0,094	<0,003		
3. Februar	ca. 80	H <sub>2</sub>	0,001	0,001	0,005	0,003	0,016		
		He	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003		
6. Februar	ca. 80	H <sub>2</sub>	0,022	0,011	0,004	0,009	0,021	0,002	
		He	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,005	
8. Februar	ca. 80	H <sub>2</sub>	0,002	0,007	0,003	0,009	0,012	0,002	
		He	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	
16. Februar		H <sub>2</sub>	0,010	0,012	0,007	0,008	0,009	0,010	
		He	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	

$$m_{\text{des}} = \sum c \cdot V_G \text{ [g]}$$

$\sum c$  = die Addition der für die jeweilige Probe und Gaskomponente in Tabelle 9 aufgeführten Konzentrationen [g/m<sup>3</sup>]

$V_G$  = Gasvolumen des Behälters [m<sup>3</sup>] (siehe Tabelle 8)

Die spezifische desorbierte Menge errechnet sich nach der Beziehung:

$$c_{\text{des}} = \frac{m_{\text{des}}}{m_p} \text{ [g Gas/g Probe]}$$

$m_p$  = Probenmasse [g]  
(siehe Tabelle 8)

Tabelle 10: Spezifische desorbierte Mengen an Wasserstoff und Helium aus dem Erzgestein [g Gas/g Probe]  $\cdot 10^{-6}$

Gaskomponente	II	IV	VI
H <sub>2</sub>	0,383	0,10	0,032
He	0,848	0,336	0,161

Aufgrund der wenigen Messungen und der eventuellen Fehlerquellen infolge Wasserstoff- und Heliumleckage in den Behältern können die desorbierten Mengen an Wasserstoff und Helium nur als grobe Richtgrößen angesehen werden.

Die Fehler bei der Bestimmung der Gaskonzentration in den Behältern sind gleich den Fehlern bei der Bestimmung der Konzentration in den Diffusionsbehältern mit  $\pm 40 \%$  (siehe Seite 9).

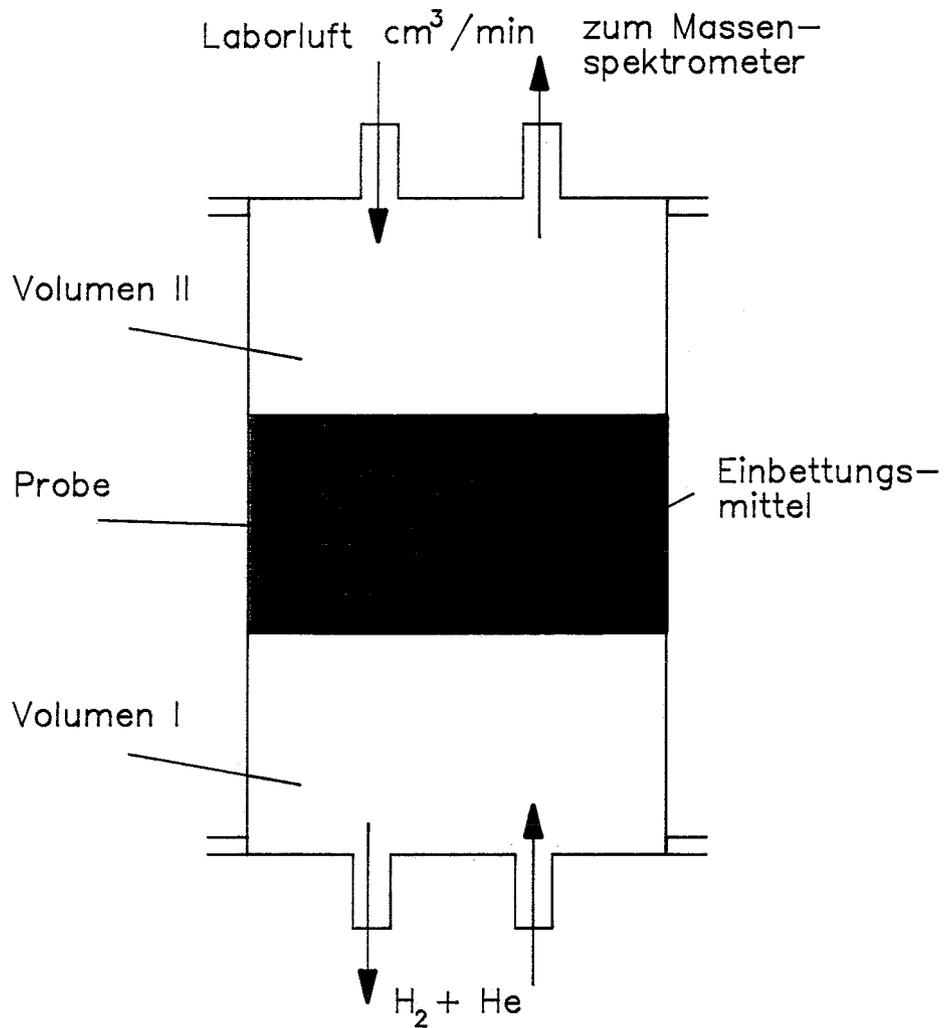


Abb.1 Probenbehälter zur Bestimmung der Diffusionskonstanten

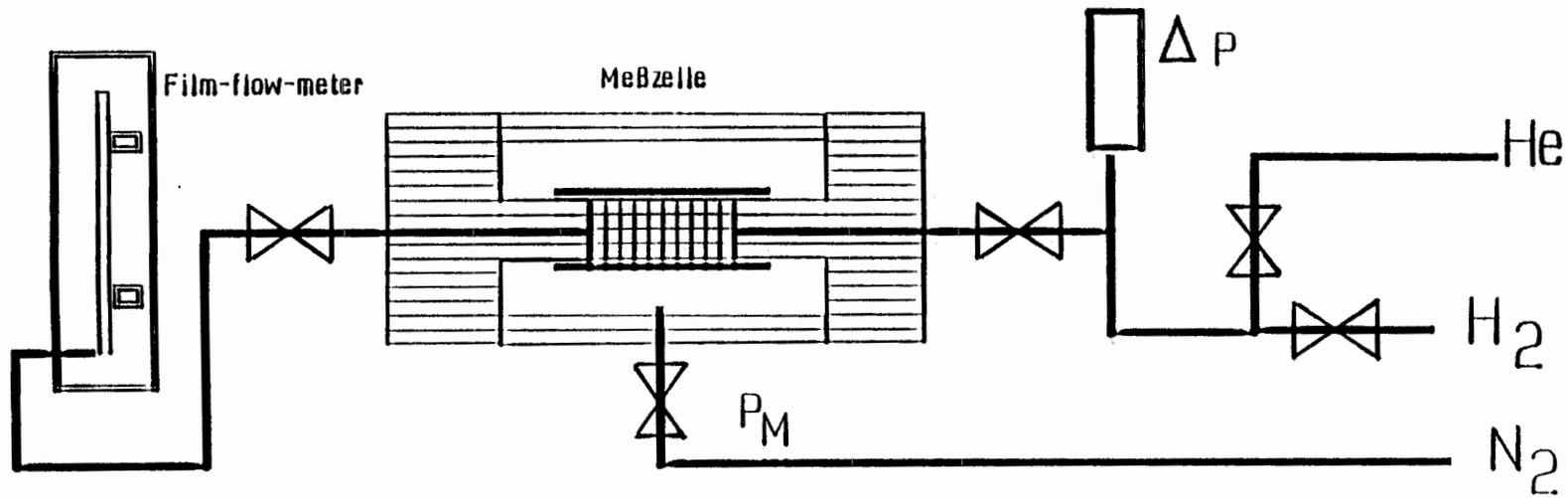


Abb.2 Versuchsaufbau zur Bestimmung  
der Gaspermeabilität

[REDACTED]

[REDACTED]

**Im Auftrag:**

[REDACTED]

**Sachbearbeiter:**

[REDACTED]