

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

14. März 2013 (14.03.2013)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/034143 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2012/100256
- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 2012 (30.08.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2011 112 292.7
5. September 2011 (05.09.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HELMHOLTZ-ZENTRUM FÜR OZEANFORSCHUNG KIEL (GEOMAR) [DE/DE]; Wischhofstraße 1 - 3, 24148 Kiel (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EISENHAUER, Anton [DE/DE]; Röbsdorfer Weg 20, 24226 Heikendorf (DE). HORN, Dietrich [DE/DE]; Graf-Luckner-Höhe 27, 45239 Essen (DE).
- (74) Anwalt: HANSEN UND HEESCHEN; Patentanwälte, Eisenbahnstraße 5, 21680 Stade (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR VERIFYING AGE-DEPTH RELATIONSHIPS OF ROCK IN SEDIMENTARY BASINS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR VERIFIKATION VON ALTER-TIEFEN-BEZIEHUNGEN VON GESTEIN IN SEDIMENTBECKEN

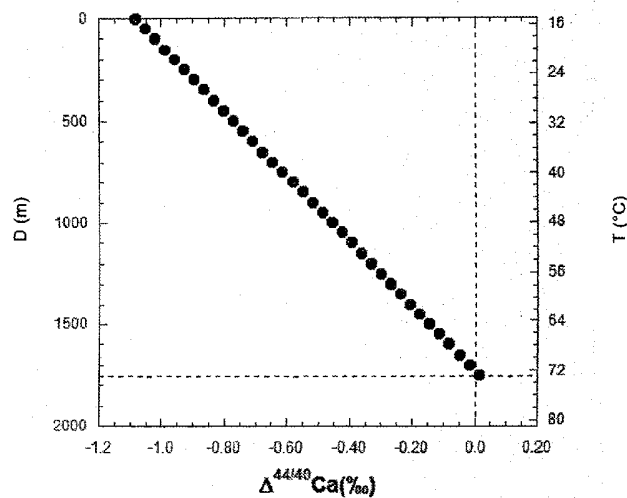


Fig. 1

(57) Abstract: Method for verifying age-depth relationships of rock in sedimentary basins by means of reconstructing the depletion rate of specimens, wherein the geological history of a certain sedimentary rock from which the specimens are taken is determined at a fixed point by determining the precipitation depth and precipitation temperature of a carbonate precipitation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Verifikation von Alters-Tiefen-Beziehungen von Gestein in Sedimentbecken durch Rekonstruktion der Absenkungsrate von Proben, bei dem durch Bestimmung der Ausfälltiefe und Ausfällungstemperatur einer Karbonatausfällung die geologische Geschichte bestimmten Sedimentgesteins, aus dem Proben genommen werden, in einem Fixpunkt festgelegt wird.

WO 2013/034143 A2

Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

B E S C H R E I B U N G

Verfahren zur Verifikation von Alters-Tiefen-Beziehungen von Gestein in Sedimentbecken

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verifikation von Alters-Tiefen-
5 Beziehungen von Gestein in Sedimentbecken nach dem Oberbegriff des Hauptanspruches. Diese Verifikation kann im Allgemeinen auf dem Gebiet der Öl und Gaserkundung genutzt werden. Insbesondere ermöglicht die Erfindung ein Verfahren zur Validierung und Kalibrierung von mathematischen Modellen sedimentärer Becken (Sedimentbecken wie z.B. das Norddeutsche Becken).

10 Sedimentbecken sind Räume, in denen sich die Erdkruste, aufgrund der Sedimenteinlagerung, absenkt. In ihnen lagern sich von den Kontinenten erodierte Sedimente ab, die durch Flüsse oder Meeresströmungen dorthin transportiert werden. Immer neue Sedimentschichten werden abgelagert, eine auf die andere, wodurch das Becken verfüllt und die Erdkruste in den Erdmantel
15 gedrückt wird.

In Sedimentbecken werden auch große Mengen organischer Substanz eingelagert, welche aufgrund der Einwirkung von Temperatur und Druck zu Erdgas und Erdöl in geologischen Zeiträumen umgewandelt werden. Ein für die Exploration von Erdgas oder Erdöl entscheidender Parameter ist dabei die
20 Kenntnis der Tiefe der erdölführenden Erdschichten. Als Beispiel sei angeführt, dass das meiste heute zu fördernde Erdöl im Zeitalter des Jura entstanden ist. Diese Schicht ist heute natürlich nicht mehr an der Oberfläche sondern durch die Überlagerung jüngerer abgetragener Schichten in einer gewissen Tiefe (etwa 1 bis 2 Kilometer) unterhalb der heutigen Erdoberfläche gerückt. Das zu fördernde
25 Öl lagert sich, da es leichter ist als Wasser, oberhalb der Juraschicht ein. Es ist daher wichtig zu wissen, wo das „Jura“ unterhalb der Oberfläche denn ist, und wie der allgemeine Verlauf der vertikalen Bewegung nach unten, aber auch ggf.

nach oben, zeitlich abgelaufen ist. Dies kann durch eine Alters-Tiefen-Beziehung, dieses ist ein Diagramm in dem die Tiefe der Gesteinsschicht unterhalb der Erdoberfläche als Funktion der Zeit dargestellt ist, beschrieben werden. Diese Alters-Tiefen-Beziehung wird durch mathematische Modellierung, sogenannte
5 Beckenmodelle, ermittelt.

Ein Beckenmodell ist eine diskretisierte mathematische Darstellung eines geologischen Beckens, in Form einer Vielzahl von Zellen, die ein Maschennetz bilden (Finite Elemente). Der Simulator eines Beckenmodells ermöglicht es, in jeder Zelle eine bestimmte Zahl von Parametern zu berechnen. Das Ziel der
10 Beckenmodellierung ist es eine Alters-Tiefen-Beziehung für das Sedimentbecken zu erstellen, aus dem dann die Lage gewisser, öl- und gasführender Schichten, als Funktion der Zeit vorhergesagt werden kann. Aufgrund dieser Vorhersage heraus werden Entscheidungen getroffen, ob das sogenannte Abteufen von Probebohrungen erfolgreich ist oder nicht. Die Kosten für Probebohrungen sind
15 hoch, so dass genaue Vorhersagen der Beckenmodelle ein wichtiger kalkulatorischer Posten bei der Erdöl- oder Erdgasexploration sind.

Aus der Druckschrift EP 1 435 429 A1 ist ein Verfahren und ein System zur zeitversetzten Analyse von Ursache und Wirkung von Änderungen für einen Bohrlochabschnitt bekannt, wobei ein Erfassen von ersten Protokolldaten eines
20 Logging Sensors während eines ersten Durchgangs durch den Bohrlochabschnitt sowie ein Erfassen von zweiten Protokolldaten des Protokollierungssensors während eines zweiten Durchgangs durch den Bohrlochabschnitt erfolgt, wobei weiter ein Berechnen einer Vielzahl von Delta-Werten zwischen den ersten Protokolldaten und den zweiten Protokolldaten durch Ableiten eines
25 beobachteten Effekts unter Verwendung der Delta-Werte erfolgt und im Anschluss ein Identifizieren einer Korrelation zwischen den beobachteten Effekten und einem ursächlichen Ereignis und Anzeigen der Korrelation auf einer Anzeigevorrichtung erfolgt.

Die Schwierigkeit bei der Beckenmodellierung ist es, dass es aufgrund von tektonischen Bewegungen und anderen geologischen Prozessen erhebliche individuelle Unterschiede von Becken zu Becken geben kann. Die individuelle mathematische Modellierung eines Sedimentbeckens auch zur Bestimmung der
5 relativen vertikalen Bewegung einer Schicht, in einem Becken unter Berücksichtigung aller Einflussgrößen auf die Absenkungen ist zur Zeit noch nicht befriedigend gelöst.

Um die Genauigkeit und den Wahrheitsgehalt der Beckenmodelle zu erhöhen, wäre es daher von Vorteil, wenn zu einem Becken und dessen Beckenmodell
10 „Fixpunkte“ bekannt sind, die es ermöglichen, eine Alters-Tiefen-Beziehung, unabhängig vom Beckenmodell, zu erstellen und somit die Beckenmodelle mit einer unabhängig erstellten Alters-Tiefen-Beziehung validiert und kalibriert werden könnten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass eine
15 Verifikation auf beliebigem Wege ermittelter Alters-Tiefen-Beziehungen zur Validierung und ggf. Kalibrierung von Sedimentbeckenmodellen durch die Bestimmung einer Alters-Tiefen-Beziehung ermöglicht.

Die Erfinder haben erkannt, dass sich die Aufgabe der Erfindung lösen lässt, wenn ein Verfahren zur Bestimmung der Alters-Tiefen-Beziehung angewendet
20 wird, dass z.B. die folgenden Schritte umfasst :

- i. Herauslösen des ausgefallenen Kalziumcarbonats aus Sedimentgesteinen mittels verdünnter Säuren (->Lösung A)
- ii. Bestimmung des Ca Isotopenverhältnisses der beiden häufigsten Ca-Isotope ^{40}Ca und ^{44}Ca ($^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) oder auch eines anderen Ca-
25 Isotopenverhältnisses zur Ermittlung des Isotopenverhältnisses des ausgefallten CaCO_3 (CC). Das Verhältnis kann in der Isotopengeologie üblichen Delta-Notation angegeben ($\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}}$) werden.

- iii. Berechnung des Ca-isotopischen Unterschiedes ($\Delta^{44/40}\text{Ca}$) zwischen der Lösung (BS=Bulk Solution) und dem aus der Lösung ausgefallenen CaCO_3 (CC) nach ($\Delta^{44/40}\text{Ca} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$) wenn $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ bekannt ist. Anderen falls zunächst Bestimmung der $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ -Werte.
- 5 iv. Ermittlung der CaCO_3 -Ausfällungstemperatur über den Zusammenhang $\Delta^{44/40}\text{Ca}(\text{‰}) = 0.02 (\text{‰}/^\circ\text{C}) \cdot \text{Temperatur } (^\circ\text{C}) - 1.46\text{‰}$ (Gussone et al. 2004) nach Gleichung 1.

Gleichung 1:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{\Delta^{44/40}\text{Ca} + 1.46}{0.02}$$

- 10 v. Die Ermittlung der CaCO_3 -Ausfällungstiefe (X in Metern (m)) erfolgt nach Gleichung 2:

Gleichung 2:

$$X(\text{m}) = \frac{\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}} + 1.16}{0.00066}$$

Sollte $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ nicht bekannt sein sind die folgenden Schritte notwendig:

- 15 a) Abtrennung und Gewinnung der Strontiumionen (Sr^{2+}) aus Lösung A beispielsweise durch Ionenchromatographie.
- b) Bestimmung des Sr-Isotopenverhältnisses $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oder eines anderen Sr-Isotopenverhältnisses der abgetrennten Strontiumionen (Sr^{2+}).
- 20 c) Bestimmung des Alters der Proben durch Vergleich des gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisses mit dem bekannten Sr-Isotopenverhältnisses des phanerozoischen Meerwassers (Fig. 2).
- d) Bestimmung des $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ anhand bekannter Zusammenhänge (Fig. 3).

Anschließend wird weiter nach Schritt iv verfahren.

Es kann dabei von Vorteil sein, wenn vor der Bestimmung des Ca Isotopenverhältnisses (Schritt ii) zur Kalibrierung eine Lösung bekannter Ca-isotopischer Zusammensetzung (Spike-Lösung) zugegeben wird.

- 5 Das Herauslösen des ausgefallenen Kalziumcarbonats aus Sedimentgesteinen mittels verdünnter Säuren (Schritt i) sollte dabei mit einer schwachen organischen oder anorganischen Säure, z.B. Ameisensäure, oder 2 N HNO₃ geschehen, damit sichergestellt ist, dass kein Kalzium aus dem nicht-kalziumkarbonatischen Wirtsgestein herausgelöst wird, d.h. es sicher gestellt
- 10 wird, dass die originäre Kalziumisotopenzusammensetzung des im Gestein ausgefallenen Kalziumcarbonats gemessen werden kann. Dem Fachmann sind geeignete Säuren und ihre Stärken bekannt.

- Die Erfinder haben erstmalig erkannt, dass sich das Phänomen der temperaturabhängigen Kalziumisotopen-Fraktionierung bei der Ausfällung von
- 15 Kalziumcarbonat (CaCO₃) in porösen Gesteinen zur Bestimmung einer empirischen Alters-Tiefen-Beziehung nutzen lässt.

- Aus dem Zusammenhang von Ausfällungstemperatur (T_{Ausfall}), Bohrtiefe und geogener Temperaturzunahme als Funktion der Bohrtiefe kann eine empirische Alters-Tiefen-Beziehung für einen oder mehrere Tiefen ermittelt werden
- 20 (Fixpunkte). Diese Werte können dann mit den aus theoretischen Beckenmodellen ermittelten Werten verglichen werden. Diese Fixpunkte ermöglichen eine Kalibrierung von Beckenmodellen was zu einer Verbesserung bei der Identifizierung von ölführenden Schichten und zur Einsparung von Bohrkosten führen kann.

- 25 Bei der Reifung des Öls werden große Menge an Methan (CH₄) und evtl. Kohlendioxid (CO₂) produziert, welches in den Gesteinsschichten aufsteigt und mit dem im Gestein noch vorhandenen Meerwasser (meistens aus dem Jura Meer, aber auch Wässern aus anderen Epochen) und dem darin gelösten

Kalzium zu Kalziumcarbonat (CaCO_3) reagiert. Dies geschieht in einer gewissen Tiefe oberhalb der ölführenden Schichten, die eindeutig durch Druck und vor allem Temperatur charakterisiert sind. Insbesondere ist die T_{Ausfall} durch den geogenen Gradienten mit einer Temperaturzunahme von $\sim 0.033 \text{ }^\circ\text{C/m}$ definiert (die Daumenregel dabei ist eine Zunahme von 3°C pro 100 m Tiefe im Erdreich). In anderen Worten in ca. 100 m Tiefe ist die Temperatur um 3.3°C höher als an der Oberfläche. Die tatsächliche Temperatur in 100 m Tiefe ergibt sich dann aus der durchschnittlichen Temperatur an der Erdoberfläche von $\sim 15^\circ\text{C}$ und der geogenen Zunahme (T_{Ausfall}) von 3.3°C ; d.h. man kann in einer Erdtiefe von 100 m von einer Temperatur in der Größenordnung von $\sim 18,3^\circ\text{C}$ ausgehen ($T_{\text{geogen}} = 15^\circ\text{C} + (0.033 \text{ }^\circ\text{C/m}) \cdot \text{Tiefe(m)}$). Die geogene Zunahme der Temperatur mit der Tiefe ist eine Faustregel, die in einem gewissen statistischen Rahmen schwanken kann. Der tatsächliche Temperaturverlauf in einem Sedimentbecken kann durch die direkten Temperaturmessungen in einem Bohrloch korrigiert werden.

Unabhängig vom geogenen Zusammenhang kann T_{Ausfall} durch die Messung eines bestimmten Ca-Isotopenverhältnisses (hier: $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) rekonstruiert werden. Beim Vergleich von T_{Ausfall} mit T_{geogen} stellt man in der Regel fest, dass T_{Ausfall} immer geringer ist als T_{geogen} ($T_{\text{Ausfall}} < T_{\text{geogen}}$). Dies liegt daran, dass die erbohrte Tiefe in der die Gesteine heute erbohrt werden und natürlich einer höheren Temperatur entsprechen als die Tiefe in welcher die Kalziumcarbonat Ausfällung, in der Regel viele Millionen Jahre früher erfolgt ist.

Die Ca-Isotopie der Calciumcarbonate (CaCO_3 , Calcite und Aragonite) ist temperaturabhängig, in der Form, dass der aus kinetischen Gründen negative Ca-isotopische Unterschied zwischen der Lösung (BS=Bulk Solution) und dem aus der Lösung ausgefallenen CaCO_3 (CC) als Funktion der Temperatur (siehe Gleichung) betragsmäßig immer kleiner wird

$$\Delta^{44/40}\text{Ca} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$$

Entsprechend der folgenden Gleichung ist $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ (=Fraktionierungsfaktor) relativ groß für niedrige und klein für höhere Temperaturen. Das isotopische Gleichgewicht (gleicher Wert von BS und CC) wird dabei entsprechend bei einer Temperatur von annähernd 73 °C erreicht, bei der es keinen isotopischen Unterschied mehr zwischen BS und CC gibt. Eine Temperatur Rekonstruktion ist daher nur im Temperaturintervall bis ≤ 73 °C möglich.

$$T (\text{°C}) = (\Delta^{44/40}\text{Ca} + 1,46) / 0,02$$

Die Gleichung gilt für Temperaturen $< \sim 73$ °C ($\Delta^{44/40}\text{Ca}=0$). $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ wird in Promill (‰) angegeben.

Geht man von dem allgemeinen Geothermischen Gradienten von 0.033 °C/m und einer durchschnittlichen Temperatur an der Erdoberfläche von annähernd 15 °C aus, so kann die Temperaturabhängigkeit der Ca-Isotopie Werte in eine Tiefenabhängigkeit, entsprechend der folgenden Gleichung, überführt werden. Dies bedeutet, dass, falls es zu einer CaCO_3 Ausfällung in der geologischen Tiefe kommt, dessen $\Delta^{44/40}\text{Ca}$ Isotopenwert eindeutig die geologische Tiefe und Temperatur widerspiegelt, es mithin möglich ist, die geologische Absenkungsrate und -geschichte zu rekonstruieren.

20

$$\Delta^{44/40}\text{Ca}(m) = [15 + 0,033 \cdot X(m)] \cdot 0,02 - 1,46$$

Zur Temperaturbestimmung ist bei der CaCO_3 -Ausfällung neben dem Messwert der Ca-isotopischen Zusammensetzung für ausgefallenes CaCO_3 ($\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}}$) auch noch eine Angabe über die Ca-isotopische Zusammensetzung der Mutterlösung ($\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$) erforderlich. Der Zusammenhang zwischen ausgefälltem CaCO_3 (CC) ($\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}}$), der Mutterlösung BS ($\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$), dem geothermischen Gradienten und der Tiefenlage X(m) in der Erdkruste während der CaCO_3 -Ausfällung ergibt sich über

25

$$\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}} = [15 + 0.033 \cdot X(m)] \cdot 0.02 - 1.40 + \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$$

Zur Gleichung 2

$$\text{Gl. 2} \quad X(m) = \frac{\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}} + 1.76}{0.00066}$$

- 5 Die Fig. 1 zeigt graphisch den Zusammenhang zwischen der Ca-Isotopenfraktionierung, der Temperatur (T) und der Tiefenlage (X)

Für die Bestimmung von $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ muss die Calcium-isotopische Zusammensetzung der Mutterlösung (BS) bekannt sein, z.B. durch Meerwasser des entsprechenden erdgeschichtlichen Ablagerungsmilieus. Falls keine
 10 originalen Lösungen mehr vorhanden sind, kann das Alter der Mutterlösung, aus dem die Karbonate ausgefallen sind, mittels einer Bestimmung der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Isotopenverhältnisse der aus dem Sedimentgestein extrahierten Strontiumionen (Sr^{++}) und dem Vergleich mit der phanerozoischen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Meerwasserkurve ermittelt werden. Eine derartige $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Meerwasserkurve ist in Fig. 2 dargestellt.

- 15 Ist das Alter der Mutterlösung bekannt, kann dann auch der $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ aus der Fig. 3 abgelesen werden.

Die (CaCO_3) -Aufällungstemperatur und -Tiefe des ausgefällten CaCO_3 ergibt sich dann entsprechend Gl. 2.

Die Bestimmung des Ca- und Sr-Isotopenverhältnisses findet mit Hilfe der
 20 Massenspektrometrie (MS) statt. Im Folgenden soll exemplarisch diese Methode genauer erläutert werden, mit Hilfe derer das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, der Fachmann wird gegebenenfalls in der ihm bekannten Art und Weise Änderungen einzelner Prozessparameter vornehmen.

Das Eluat, welches im wesentlichen nur noch das Kalzium enthält, wird auf ca. 1 μl eingeeengt und auf ein ca. 1 mm breiten Rheniumdraht, das sogenannte Filament, aufgetragen. Diese Probe wird dann in die Ionisationseinheit eines Thermionenmassenspektrometers eingebaut. Nachdem die Ionisierungseinheit evakuiert ist und dort ein Druck von weniger als 10^{-6} mbar herrscht, wird das Filament langsam, bis es rotglühend wird, hochgeheizt. Dadurch wird das auf dem Filament befindliche Kalzium und seine Isotopen ^{40}Ca und ^{44}Ca thermisch evaporiert und ionisiert. Die evaporierten Ionen geraten in ein angelegtes elektrisches Feld mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 10.000 Volt. Die beschleunigten Ionen, welche verschiedene Ionen-optische Linsen passieren müssen, erreichenden Magneten, welche aufgrund des massenabhängigen Gleichgewichts der Lorentz-Kraft und der Zentripetalkraft für eine Aufspaltung des Ionenstrahls sorgen. Die leichteren Ionen (hier ^{40}Ca) fliegen einen engeren Radius als die schwereren Ionen (hier ^{44}Ca). Nach dem Durchgang des Magneten treffen die Ionen auf Nachweiseinheiten, sogenannten Faraday Becher, wo die Ionen von einer leitenden Schicht gebremst werden. Die Ionen generieren in diesem Becher einen elektrischen Strom, welcher über einen hochohmigen Widerstand ($\sim 10^{11}$ Ohm) fließt und eine relativ hohe elektrische Spannung erzeugt, welche einfach gemessen werden kann. Dies wird für jedes Ion einzeln getan, so dass man für die Auswertung der Intensitäten die gemessene Spannung zur Auswertung hat. Die Anzahl der geflossenen Ionen ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Massen, da die Spannung direkt proportional der geflossenen Ionen pro Zeit ist. Die Auswertung erfolgt computergestützt über einen bekannten Algorithmus.

25 Nach der Messung der $\delta^{44/40}\text{Ca}$ und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte sind nun folgende Parameter der Probe bekannt:

1. Die Temperatur während des Zeitpunkts der Ausfällung (T_{Ausfall}) des CaCO_3 ermittelt aus den $\delta^{44/40}\text{Ca}$ Werten und Gleichung 1.

2. Die Tiefe („CaCO₃-Ausfällungstiefe“) unterhalb der Erdoberfläche in welcher die Ausfällung stattgefunden hat, ermittelt aus den $\delta^{44/40}\text{Ca}$ -Werten und Gleichung 2.
3. Aus der Bohrtiefe und dem bekannten Alter der Gesteinsschicht kann die Absenkungsrate ermittelt werden [(Bohrtiefe (m))/(Alter des Gesteins (Ma))= Absenkungsrate (m/Ma)]

Als Ergebnis des Vorgehens erhält man eine Alters-Tiefenbeziehung für ein Gestein, so wie man es auch durch eine mathematische Beckenmodellierung anstrebt. Diese Zusammenhänge können nun in einer empirischen Alters-Tiefen Beziehung (empirisches Beckenmodell) (Fig. 5) dargestellt werden. Die nach unserem Verfahren vorgeschlagenen Werte erlauben nun eine Validierung der Werte des auf theoretischen Annahmen und seismischen Profilen beruhenden Beckenmodells. Im Idealfall stimmen die aus unserem Verfahren ermittelten Werte mit den Werten aus der Beckenmodellierung überein. In diesem Fall ist das Beckenmodell zuverlässig.

Im Diskrepanzfall, wenn empirischer und theoretischer Wert nicht übereinstimmen, müssen die Annahmen, auf denen das Beckenmodell beruht, überprüft und ggf. verändert werden, so dass beide Ansätze in Übereinstimmung gebracht werden („Kalibration des Beckenmodells“). Daraus ergibt sich auch eine Veränderung der Vorhersage für die Lage der ölführenden Schichten und eine entsprechende Anpassung der angestrebten Bohrtiefe.

Die Absenkung der Gesteine, nachdem diese die Erdoberfläche verlassen haben, ist in der Regel nicht linear und kann nur über komplexe mathematische Beckenmodelle in Grenzen in gewissen Grenzen rekonstruiert werden. Der Vergleich der theoretisch ermittelten Alters-Tiefenbeziehung eines bestimmten Beckens mit den mittels unseren Verfahrens ermittelten Alters-Tiefenbeziehung gibt dann wichtige Hinweise auf die Linearität der Absenkung. Bei größeren Abweichungen muss dann von einer nicht-Linearität der Absenkung oder von

falschen Modellansätzen ausgegangen werden. In jedem Fall ist im letzten Fall eine Überarbeitung des zugrunde liegenden mathematischen Modells notwendig.

Das vorgestellte Verfahren mathematische Beckenmodell mit empirischen Alters-Tiefenbeziehungen zu vergleichen und/oder zu kalibrieren erhöht die Zuverlässigkeit von Beckenmodellen, erhöht die Trefferwahrscheinlichkeit von 5 ölführenden Schichten und spart Bohrkosten.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus nachfolgender Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels anhand der beigefügten Zeichnung. Dabei zeigt :

10

Fig. 1 die Abhängigkeit der $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}}$ Werte als Funktion der Tiefe (linke Achse) und der Temperatur (rechte Achse) vom Ca-Isotopenverhältnis.

15 Fig. 2 eine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Kurve des phanerozoischen Meerwassers. Durch Bestimmung des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Wertes des Calcits (CC) kann das Alter der Mutterlösung (BS) bestimmt werden.

20 Fig. 3 die $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ -Kurve für das phanerozoische Meerwasser. Mittels des aus der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Kurve ermittelten Alters lässt sich nunmehr der zur Berechnung notwendige $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ -Wert ermitteln.

25 Fig. 4 die erfindungsgemäß ermittelten Temperaturwerte (in °C) aus der Tabelle 1 als Funktion ihrer Teufe. Die Symbole entsprechen dabei ganz bestimmten Bohrlokationen. Die Pfeile in der Darstellung markieren jeweils die durchschnittlichen Ausfällungstemperaturen für die verschiedenen Symbole bzw.

Lokationen. Zusammen mit den Datenpunkten verschiedener Lokationen ist auch der thermische Gradient dargestellt.

- 5 Fig. 5 ein Beispiel einer erfindungsgemäß ermittelten empirischen Alters-Tiefen Beziehung (empirisch entwickeltes Beckenmodell) aus den Messwerten. Es ist anhand des empirisch ermittelten Fixpunktes deutlich die Nicht-Linearität der Absenkungsrate zu erkennen.
- 10 Bei der Fig. 1 wird davon ausgegangen, dass an der Erdoberfläche (Tiefe=0 m) eine Temperatur von 15°C herrscht. Der dazugehörige Isotopenwert reflektiert den $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}}$ Wert den ein aus Jura Meerwasser ausgefallenes Kalziumkarbonat bei einer Temperatur von 15°C annehmen würde.
- 15 Die Zunahme der $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}}$ Werte reflektiert den hier angenommenen geogenen Temperaturgradienten mit einer Zunahme von 0.033 °C/m. Ein $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}}=0$ wird bei einer Temperatur von 73°C und einer dazugehörigen Tiefe von 1750 m angenommen. Angaben darüber hinaus sind nicht mehr möglich, da die $\Delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}}$ -Werte nicht positiv werden können.
- 20 Die Allgemeinheit der Lehre nicht einschränkend soll die Erfindung anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

Für eine in 700 m Teufe entnommene Kalziumkarbonatprobe ergeben sich beispielsweise folgende Ergebnisse:

- 25 **Probennahme:** Die Probennahme erfolgt am erbohrten Gestein, in der Regel einem Stück eines Bohrkerns. Gesucht werden Kernstrecken wo die Porosität durch Einlagerung von erkennbar weißem Kalziumkarbonat verringert ist. Aus diesem Material wird mittels eines Hammers, besser einer Fräse oder Hohlbohrers ein Stück des Gesteins, ca. 5 cm³ vom Bohrkern abgetrennt. Dieses Handstück wird dokumentiert. Ein Teil des Handstücks wird pulverisiert und eine

Röntgendiffraktometrie durchgeführt um den prozentualen Anteil des Kalziumkarbonats zu bestimmen und auch dessen Polymorphie, d.h. ob das Kalziumkarbonat als Kalzit oder Aragonit vorliegt. Nach diesem Arbeiten wird das Kalziumkarbonat mit einer schwachen Säure, z.B. Ameisensäure, oder 2 N HNO₃ herausgelöst. Die Säure soll schwach sein, damit kein Kalzium aus dem nicht-kalziumkarbonatischen Wirtsgestein herausgelöst und wird, d.h. es sicher gestellt wird, dass die originäre Kalziumisotopenzusammensetzung des im Gestein ausgefallenen Kalziumkarbonats gemessen werden kann.

Messung: Das ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca-Isotopenverhältnis wird Massenspektrometrisch entweder über die Thermionen- oder Plasma-Massenspektrometrie bestimmt. Bei der Thermionen-Massenspektrometrie muss der Lösung vor der Messung ein Ca-Spike bekannter isotopischer Zusammensetzung beigelegt werden, um die Massendiskriminierung während der Thermionen-Massenspektrometrie nach der Messung heraus rechnen zu können.

Bei der Plasma-Massenspektrometrie kann ebenfalls ein Spike hinzugegeben werden, um die Präzision der Messung zu erhöhen. Die Messung kann am Plasma-Massenspektrometer auch mittels der sogenannten „*Bracketing-Standard-Methode*“ durchgeführt werden, bei der die Korrektur für die Massendiskriminierung im Plasma-Massenspektrometer, mittels der Normalisierung auf einen mit zu messenden Standard bekannter isotopischer Zusammensetzung durchgeführt wird. Die Besonderheit bei der Plasma-Massenspektrometrie von Kalzium ist, dass man in der Regel kein ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca Verhältnis direkt messen kann, da es einen Isobaren-Effekt mit ⁴⁰Ar, welches als Trägergas im Gerät fungiert, gibt. Um zu Werten zu kommen wird daher zunächst das ⁴²Ca/⁴⁴Ca-Verhältnis gemessen, und dann auf das ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca Verhältnis umgerechnet.

In der Regel liefert das Thermionische Verfahren eine etwas bessere Präzision als das Plasma Verfahren, gleichwohl ist der Probendurchsatz beim Plasma-Verfahren höher.

In der Tab. 1 ist das Beispiel einer (EXCEL)-basierten Datenauswertung zur Berechnung von Ausfällungstemperaturen mittels der Ca-Isotopenwerte ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) zu sehen.

5

Tabelle 1

1	2	3	4	Meerwasserwert: 5	1.15 6
Probenliste	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ (‰)	stat. Error (‰)	$\Delta^{44/40}\text{Ca}$ (‰)	$T_{\delta^{44/40}\text{Ca}}$ Temp. (°C)	stat. Error (°C)
1	0.63	0.12	-0.52	47	9
2	0.57	0.27	-0.16	64	18
3	0.85	0.08	-0.3	58	5
4	0.84	0.09	-0.31	59	6
5	0.7	0.21	-0.45	51	15
6	1.06	0.16	-0.09	69	10
7	1.32	0.19	0.17	62	12
8	0.88	0.17	-0.27	60	11
9	0.67	0.33	-0.48	49	24
10	1.14	0.16	-0.01	73	10
11	1.75	0.07	0.6	103	4
12	1.31	0.22	0.16	81	14
13	1.13	0.08	-0.02	72	5

Die Spalte 1 beinhaltet die Probennummer. Spalte 2 beinhaltet den gemessenen Ca-Isotopenwert ($\delta^{44/40}\text{Ca}$) und Spalte 3 den dazugehörigen statistischen Messfehler. In Spalte 4 steht der $\Delta^{44/40}\text{Ca}$, welcher sich aus der Subtraktion der Werte aus Spalte 3 und dem Meerwasserwert, dieser wird aus dem Alter der Lösung ermittelt. Das Alter der Lösung, üblicherweise Meerwasser, wird aus deren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopie ermittelt, ergibt. In Spalte 5 wird dann aus den Werten von Spalte 4 und der Gleichung 1, die Ausfällungstemperatur in °C berechnet ($T_{\delta^{44/40}\text{Ca}}(^{\circ}\text{C})$). Der statistische Fehler für die Temperatur in Spalte 6 wird aus den Werten Spalten 3, 4 und 5 ermittelt.

$$(1) T (^{\circ}\text{C}) = (\Delta^{44/40}\text{Ca} + 1,46) / 0,02$$

In der Fig. 4 sind nun die berechneten Temperaturwerte (in $^{\circ}\text{C}$) aus der Tabelle 1
 5 als Funktion ihrer Teufe dargestellt. Die Symbole entsprechen dabei ganz bestimmten Bohrlokationen. Die Pfeile in der Darstellung markieren jeweils die durchschnittlichen Ausfällungstemperaturen für die verschiedenen Symbole bzw. Lokationen. Zusammen mit den Datenpunkten verschiedener Lokationen ist auch der thermische Gradient (Gleichung 2) dargestellt.

10

$$(2) \quad T_{\text{geogen}} = 15^{\circ}\text{C} + (0.033 \text{ }^{\circ}\text{C/m}) * \text{Tiefe(m)}$$

Die Fig. 4 zeigt, dass die Ausfällungstemperaturen ($^{\circ}\text{C}$), so wie sie mittels der gemessenen Ca-Isotopenverhältnisse ermittelt werden, nicht mit den Werten des
 15 geogenen Temperaturgradienten (gebogene Linie) übereinstimmen und eine zu große Teufe relativ zur Temperatur anzeigen. Letzteres ist darauf zurückzuführen, dass die Karbonate zu einem früheren Zeitpunkt welcher der Tiefe entspricht ausgefallen sind, danach aber durch die weiter fortschreitende Absenkung in eine größere Teufe versetzt wurden.

20 Aus der Fig. 4 ist zu sehen, dass die Ausfällungstemperaturen ($T \delta_{44/40\text{Ca}}$) bei gleicher Temperatur eine höhere Teufe annehmen. So zeigen eine große Anzahl von Messungen in einer Teufe von ca. 2500 m eine Temperatur von $\sim 50^{\circ}\text{C}$ an. Der geogene Temperaturgradient zeigt bereits zwischen ~ 1500 m eine Temperatur von $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Wohingegen bei ~ 2500 m eine Temperatur von $\sim 90^{\circ}\text{C}$ zu
 25 erwarten wäre.

Diese scheinbare Diskrepanz basiert darauf, dass die Karbonate bereits zu einem früheren Zeitpunkt ausgefällt wurden und zwar als sich das Gestein, entsprechend seiner Absenkungsgeschichte, in einer Tiefe von ~ 1500 m befand.

Da die Ausfällung der Karbonate immer mit der Reifung von Erdöl in Verbindung steht, markiert diese Tiefe bzw. das entsprechende Alter auch den Beginn der Erdöleinwanderung in das Speichergestein.

- 5 Das Alter und die Absenkungsgeschichte kann aus dem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis errechnet werden. Hier im konkret gemessenen Fall beträgt das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Wirtsgestein ~ 0.7075 was einem erdgeschichtlichem Alter von ~ 190 Ma entspricht. Aus der bekannten heutigen Teufe von ~ 2500 m kann eine durchschnittliche Absenkungsrate von $(2500 \text{ m}/190 \text{ Ma})$ von $\sim 13 \text{ m/Ma}$ errechnet
- 10 werden. Aus der Ausfällungstiefe von ~ 1500 m ergibt sich der Zeitpunkt der Ausfällung zu ~ 115 Ma. Diese Zusammenhänge können nun in einer empirischen Alters-Tiefen Beziehung (empirisch entwickeltes Beckenmodell Fig. 5) dargestellt werden.
- 15 Dieses empirisch, mittels der gemessenen Ca- und Sr-Isotopenverhältnisse ermittelte Beckenmodell kann nunmehr mit den auf theoretischen Annahmen und seismischen Profilen beruhenden Beckenmodell verglichen werden. Im Idealfall stimmen die Ergebnisse überein, im Diskrepanzfall kann eine Kalibrierung des theoretischen Modells auf das empirische Beckenmodell durchgeführt werden.

Bezugszeichenliste

	A	Alter
	D	Tiefe, Teufe
	G	geothermischer Gradient
5	T	Temperatur
	xx	Gesteinsposition (0,033 °C/m)
	x1	Gesteinsposition an der Oberfläche
	x2	Gesteinsposition bei ungefährender Zeitpunkt und Teufe der CaCO ₃ Ausfällung
10	x3	Gesteinsposition heute

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Verifikation von Alters-Tiefen-Beziehungen von Gestein in Sedimentbecken durch Rekonstruktion der Absenkungsrate von Proben,
5 **dadurch gekennzeichnet, dass**
durch Bestimmung der Ausfalltiefe und der Ausfällungstemperatur einer Karbonatausfällung die geologische Geschichte bestimmten Sedimentgesteins, aus dem Proben genommen werden, in einem Fixpunkt festgelegt wird.

- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Schritte :
 - i) Nehmen einer Probe des Sedimentgesteins aus einer vorbekannten, heutigen Tiefe,
 - ii) Herauslösen des ausgefallenen Kalziumcarbonats aus der Probe des Sedimentgesteins mittels verdünnter Säuren,
 - 15 iii) Bestimmung eines Ca-Isotopenverhältnisses,
 - iv) Bestimmung einer CaCO_3 -Fällungstemperatur (T_{Ausfall}), und
 - v) Ermittlung der CaCO_3 -Fällungstiefe zur Bestimmung des Fixpunktes in seiner Tiefenlage $X(\text{m})$ bei dem das CaCO_3 in der Erdkruste bei bekanntem geothermischen Gradienten aus einer Mutterlösung des erdgeschichtlichen Ablagerungsmileus
20 ausgefallen ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ca Isotopenverhältnis der beiden häufigsten Ca-Isotope ^{40}Ca und ^{44}Ca ($^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) zur Ermittlung des Isotopenverhältnisses des ausgefällten CaCO_3 (CC) herangezogen wird.
25

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Berechnung des Ca-isotopischen Unterschiedes ($\Delta^{44/40}\text{Ca}$) zwischen einer erdhistorisch bekannten Lösung (BS) und dem aus der Lösung ausgefallenen CaCO_3 (CC) nach

$$5 \quad (\Delta^{44/40}\text{Ca} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}})$$

bei bekanntem $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei nicht bekanntem $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{BS}}$ aus der beim Herauslösen des ausgefallenen Kalziumcarbonats aus Sedimentgesteinen mittels verdünnter Säuren gewonnenen Lösung eine Abtrennung der Strontiumionen (Sr^{2+}) durch Ionenchromatographie erfolgt,

ein Sr-Isotopenverhältnis $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ der beiden Sr-Isotope ^{87}Sr und ^{86}Sr ermittelt wird, und

- 15 eine Bestimmung des Ca-isotopischen Unterschiedes durch Vergleich des ermittelten Sr-Isotopenverhältnisses mit einem vorbekannten Sr-Isotopenverhältnis phanerozoischen Meerwassers erfolgt.

- 20 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Ermittlung der CaCO_3 -Fällungstemperatur über den Zusammenhang $\Delta^{44/40}\text{Ca}(\text{‰}) = 0.02 (\text{‰}/^\circ\text{C}) \cdot \text{Temperatur } (^\circ\text{C}) - 1.46\text{‰}$ nach folgender Gleichung 1 erfolgt:

Gleichung 1:

$$T(^\circ\text{C}) = \frac{\Delta^{44/40}\text{Ca} + 1.46}{0.02}$$

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Ermittlung der CaCO₃-Fällungstiefe (X (m)) nach folgender Gleichung 2 erfolgt:

$$X(m) = \frac{\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{CC}} - \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{ES}} + 1.16}{0.00066}$$

Gleichung 2

- 5 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der tatsächliche Temperaturverlauf durch direkte Temperaturmessungen im Bohrloch der Probenentnahme erfasst wird.

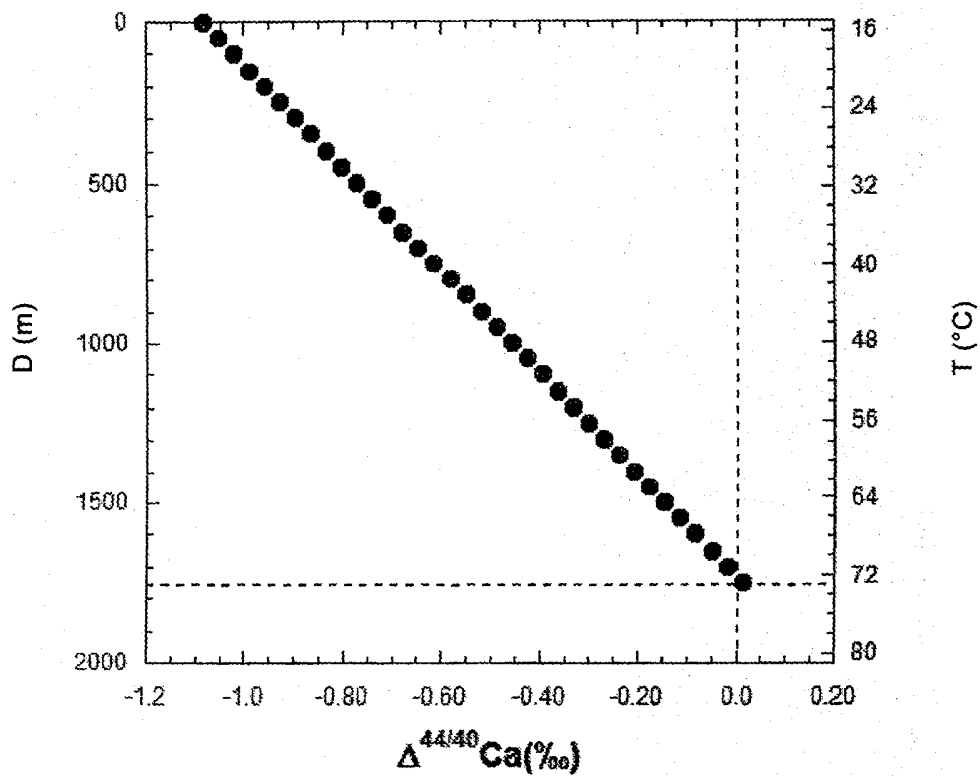


Fig. 1

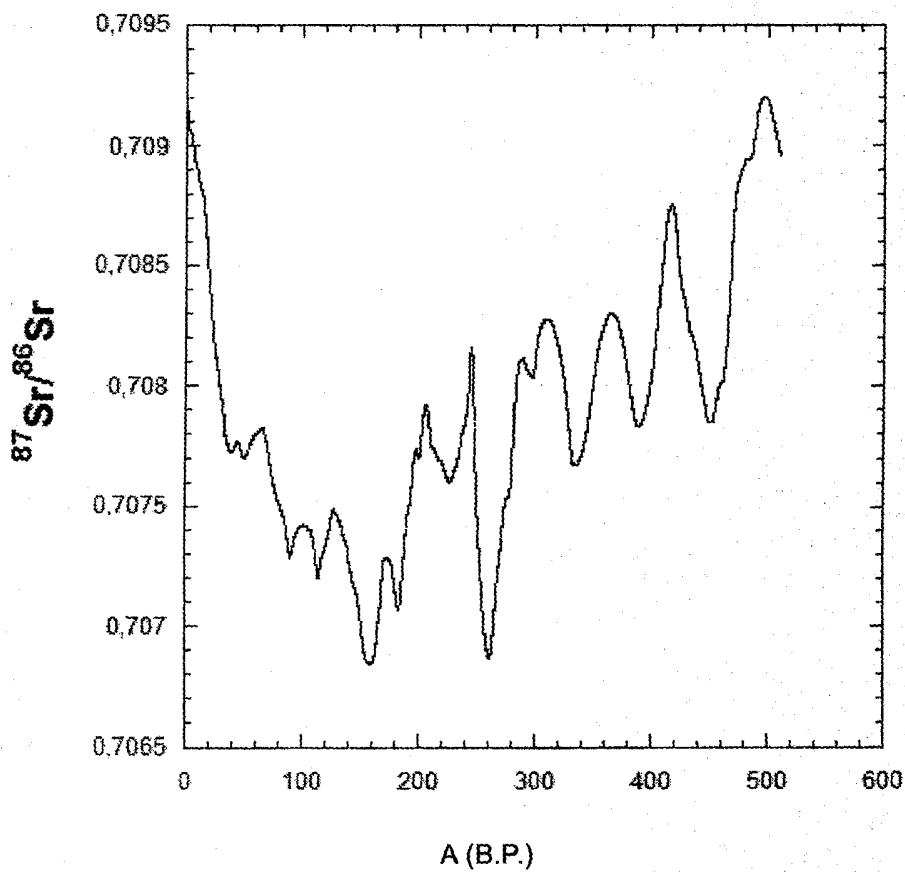


Fig. 2

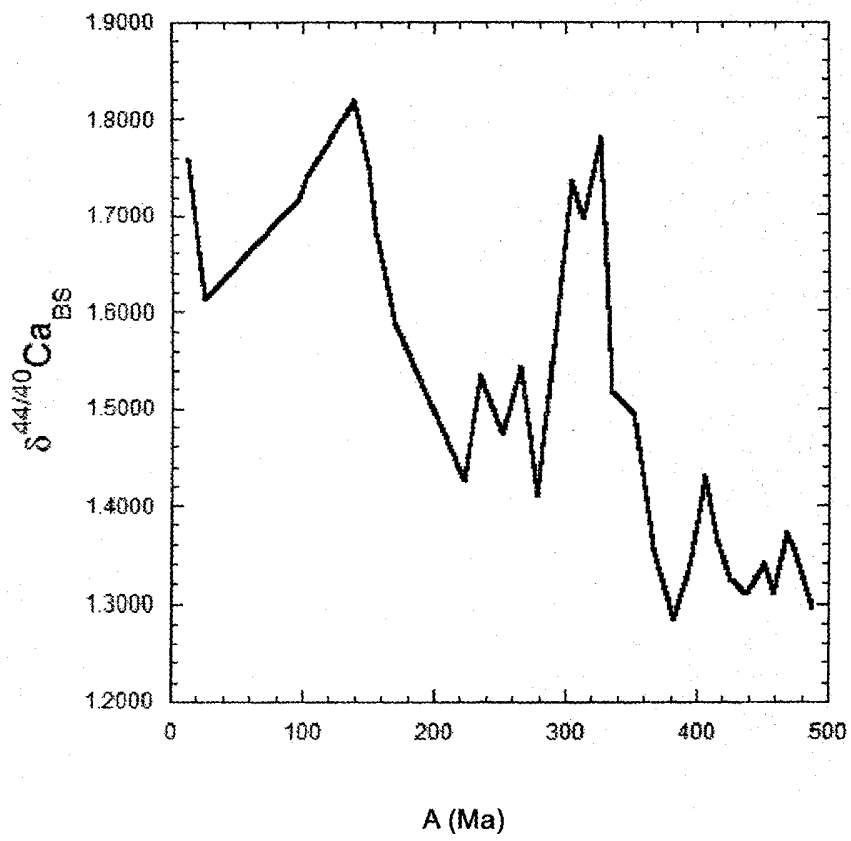


Fig. 3

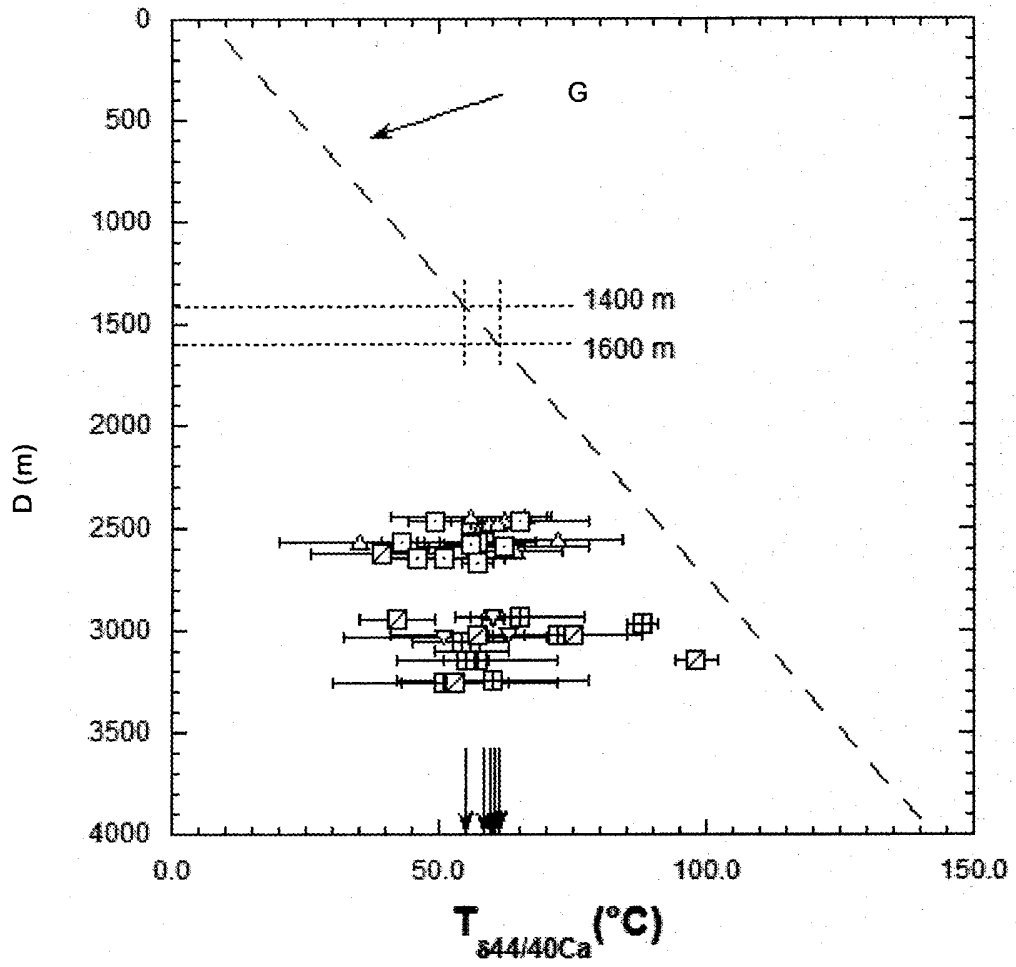


Fig. 4

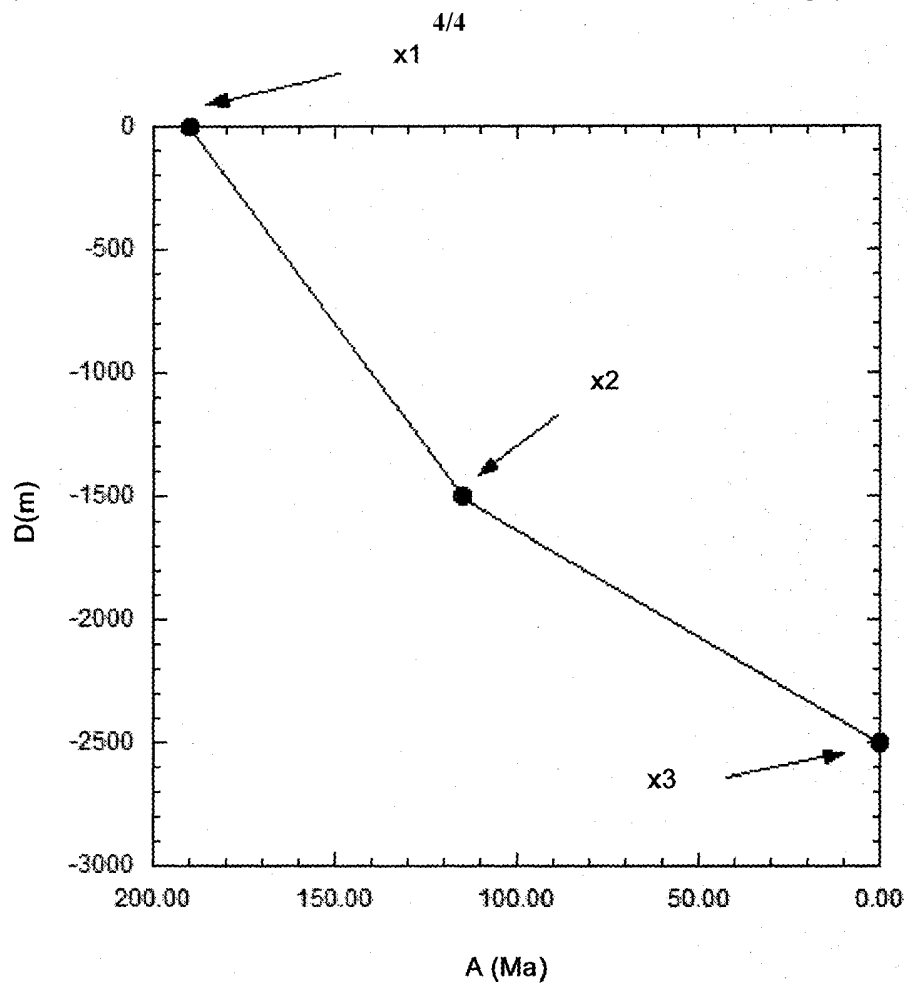


Fig. 5