

C. Geochemie

KTB Oberpfalz VB –
Spülungsanalytik bis 480 m

H.-J. Heinschild
D. Homann
H. Kamm
H.-J. Welker

1. Einleitung

Die Bohrspülung unterliegt während des Bohrfortschritts der ständigen chemisch-analytischen Kontrolle durch das KTB-Feldlabor.

Eines der Hauptziele der kontinuierlichen Spülungsanalytik besteht darin, Zufluß-Horizonte von frei migrierenden Wässern, wie z. B. Formationswässern, einzugrenzen, so daß eine gezielte Probennahme dieser Fluide möglich wird.

Während der ersten Phase der Vorbohrung (bis 480 m) wurden in der Spülung die Konzentration der Kationen Na, Ca, K, Li, Sr, Ba, Fe, Mg und Mn, sowie die Gehalte der Anionen Cl⁻ und SO₄²⁻ bestimmt.

Um die Spülungs- bzw. Bohrlochstabilität zu gewährleisten, wird bei der Kontinentalen Tiefbohrung ein anorganischer temperaturbeständiger Spülungszusatz (Dehydril HT des Herstellers Henkel KGaA) verwendet.

Dieser Spülungszusatz bietet gegenüber den bei industriellen Bohrungen verwendeten Spülungsarten, wie wasserbasischen oder öl-basischen Spülungen, den Vorteil einer relativ geringen Kontamination der Spülung selbst, als auch des Cuttingmaterials und der Kerne.

2. Meßtechnik (Kationen)

Die Kationen-Gehalte in der Spülung werden mit dem Verfahren der ICP-Atomemissionsspektroskopie bestimmt. Im KTB-Feldlabor steht ein ICP von ARL (3580 Vakuum) zur Verfügung. Das Gerät ist mit zwei Spektrometern, einem Monochromator und einem Polychromator ausgerüstet. Mit dem Polychromator ist die simultane Analyse der Elemente Na, Ca, K, Li, Zn, Si, Al, S, P und Sc möglich. Ein Primärspaltverschiebungsmechanismus erlaubt auch bei der simultanen Analyse eine Untergrundkorrektur. Im Monochromator ist die Sequenzanalyse beliebiger Elemente möglich.

3. Meßtechnik (Anionen)

Die Bestimmung der Anionen wird mit dem Chromatografie-System der Fa. Waters durchgeführt. Die Trennung der verschiedenen Anionen erfolgt über eine Trennsäule im Zusammenspiel mit einem Borat-Glukonat-Eluenten. Durch die Kombination dieser 2 Komponenten lassen sich prinzipiell folgende Anionen bestimmen: HCO₃⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Br⁻, PO₄³⁻ und SO₄²⁻. Die Detektion der abgetrennten Anionen erfolgt über die Leitfähigkeit.

4. Spülungszusatz

Der Spülungszusatz Dehydril HT (D-HT) besteht hauptsächlich aus den Elementen Si, Mg, Na, Li und O (Herold et al. 1987). Tab. 1 zeigt die vom Hersteller angegebene chemische Schwankungsbreite des D-HT. Vergleichbare Elementgehalte wurden an einer vom KTB-Feldlabor analysierten Probe erzielt.

Für die bohrtechnische Verwendung wird D-HT als Pulver in 2.5%-iger Konzentration mit Leitungswasser aus dem Ortsnetz Windisch-essenbach vorgequollen und dann auf 1.25%-ige D-HT-Konzentration verdünnt. Die Viskosität der D-HT-haltigen Spülung ist abhängig vom pH-Wert.

In 2.5%-iger Konzentration weist die Spülung einen pH-Wert zwischen 9 und 10 auf. Zur Erhaltung der rheologischen Eigenschaften der Spülung in diesem pH-Bereich wird der auf 1.25% verdünnten Spülung NaOH zugesetzt.

In Tab. 2 ist die chemische Zusammensetzung des Leitungswassers, der 2.5 sowie der 1.25%-igen Bohrspülung dargestellt. Leitungswasser und Spülungszusatz ergeben ein kolloidales System mit thixotropen Eigenschaften.

Charakteristisch für Systeme, die aus kolloidalen Partikeln auf der Basis silikatischer Strukturen bestehen, ist die Ausbildung negativ geladener Ladungswolken.

Die Spülung besitzt daher Adsorptionseffekte für positiv geladene Ionen.

Die aus dieser Eigenschaft resultierenden analytischen Probleme - vor allem die Frage der Probenvorbereitung für die unterschiedlichen Meßtechniken - mußten in der Zeit der ersten Phase der Vorbohrung gelöst werden. Auf Grund laufender Patentverfahren für das Dehydril HT stand bis zu Beginn der Vorbohrung keine Probe des Spülungszusatzes für analytische Untersuchungen zur Verfügung; auch über die Struktur des D-HT lagen von der Fa. Henkel keine Informationen vor.

5. Ergebnisse und Diskussionen (Kationen)

Probenvorbereitung für die Analyse mit dem ICP:

Die Bohrspülung muß vor der Analyse von feinem Bohrmehl (Korngröße $\leq 1\text{mm } \phi$) befreit werden. Das Bohrmehl kann prinzipiell durch Filtrieren oder Zentrifugieren aus der Spülung entfernt werden.

Filtrationsversuche zeigen jedoch, daß die Absolutgehalte der Kationen im Filtrat der Porengröße des Filtermaterials einerseits und von der Ausgangskonzentration des D-HT vor der Filtration andererseits abhängen. Die Ergebnisse eines Filtrationsversuches (s. Tab. 3), bei dem eine Spülprobe (73m) in unterschiedlichen Ausgangsverdünnungen filtriert wurde, verdeutlichen, daß mit steigender D-HT-Konzentration im Blauband-Filter die Gehalte der Elemente Ca, K, Sr, Ba, Fe und Mn sowie Li und Mg im Filtrat abnehmen. Eine höhere Konzentration des D-HT im Blauband-Filter führt durch die adsorptiven Eigenschaften des Spülungszusatzes zu einer zusätzlichen Filtrationswirkung. Während die Elemente Ca, K, Sr, Ba, Fe und Mn adsorptiv an den Spülungszusatz gebunden sind, läßt sich für das Element Na keine vergleichbare Bindung an das D-HT nachweisen. Bei unterschiedlichen Ausgangsverdünnungen derselben Spülprobe vor der Filtration wird im Filtrat stets eine - im Rahmen der Meßgenauigkeit des ICP - konstante Na-Konzentration bestimmt. Auch bei der anschließenden Filtration der Blauband-Filtrate mit 0.45μ - Filtern läßt sich keine Änderung der Na-Gehalte im 0.45μ -Filtrat feststellen.

Die Absolutgehalte der Elemente Ca, K, Li, Sr, Ba und Mg in den 0.45μ -Filtraten sind etwa mit den Gehalten der 20-fach ver-

dünnten und blaubandfiltrierten Proben vergleichbar. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse aus den 0.45 μ -Filtraten ist jedoch schlechter. Des weiteren sind die Elementgehalte von Fe und Mn in den 0.45 μ -Filtraten zusätzlich gegenüber den 20-fach verdünnten blaubandfiltrierten Proben um den Faktor 2 verarmt.

Die oben dargestellten Ergebnisse lassen es wenig sinnvoll erscheinen, für die Kationen-Analyse mit den ICP-AES eine Proben-vorbereitung durch Filtration vorzunehmen.

Die Entfernung des feinkörnigen Bohrmehls aus den Spülproben wird daher durch Zentrifugieren durchgeführt. Positiv auf die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse und auf die Beseitigung auftretender Phasentrennungen des Spülungszusatzes wirkt sich eine Ultraschall-Behandlung der verdünnten Spülproben vor der Zentrifugierung aus. Auch beim Zentrifugieren haben die Adsorptionskräfte des Spülungszusatzes einen Einfluß auf das Analysenergebnis der Kationen. Bei verdünnten Spülproben hängen jedoch die Elementgehalte im Zentrifugat in geringerem Maße von der Ausgangskonzentration der Spülung vor der Zentrifugen-Behandlung ab als es bei filtrierten Proben der Fall ist. Die Ergebnisse in Tab. 4 zeigen, daß im gewählten Verdünnungsbereich (1 : 10 - 1 : 100) einer Spülprobe für die Elemente Na, Li, Fe und Mg keine, für die Elemente K, Ba und Mn nur eine relativ geringe Abhängigkeit der Absolutgehalte von der D-HT-Ausgangskonzentration vor der Zentrifugen-Behandlung besteht. Die Absolutgehalte der Elemente Ca und Sr sind in stärkerem Maße von der Ausgangskonzentration der Spülprobe vor dem Zentrifugieren abhängig. Die Probenvorbereitung der Spülproben für die Analyse mit dem ICP-AES wird in folgenden Schritten durchgeführt:

- a) Verdünnung der Spülproben, 1 ml-Spülung auf 100 ml Bidest.
- b) Ultraschall-Behandlung der verdünnten Spülung bis zur vollständigen Homogenisierung des Spülungszusatzes 15 bis teilweise 45 Minuten. Ab 153 m liegt eine deutliche Phasentrennung des Spülungszusatzes vor, welche nur durch die Ultraschall-Behandlung beseitigt werden kann.
- c) Zentrifugen-Behandlung 20 Minuten bei 3800 U/min.
- d) Überführen des klaren, ab 153 m deutlich braun-gelb gefärbten Zentrifugats in 50 ml Polyethylen-Flaschen.

Bohrspülungs-Logs:

In den Abb. 1, 2 und 3 sind die teufenbezogenen Gehalte der Elemente Na, Ca, K, Li, Sr, Ba, Fe, Mg und Mn in der Bohrspülung dargestellt. Die Anfangsgehalte der analysierten Elemente in der Spülung bleiben etwa konstant bis in eine Teufe von 27 m.

Die Gehalte der Elemente Mg und Li erlauben eine sehr genaue Abschätzung der Konzentration des Spülungszusatzes in der Spülung. Beim Aufbohren des zementierten Rohrschuhs bei 27.4 m reichert die Spülung in starkem Maße Ca und Sr an. Die Ca- bzw. Sr-Gehalte steigen von etwa 80 ppm auf 850 ppm bzw. von 0.6 ppm auf 4 ppm an. Die hohe Ca-Zufuhr bewirkt einen nahezu vollständigen Verlust des Spülungszusatzes in der Spülung. Die Elemente Mg und Li verarmen um etwa 90% ihrer ursprünglichen Gehalte. Der Spülungszusatz hat im Teufenbereich zwischen 27 und 45 m nur noch eine Konzentration von 0.15%.

Die Gehalte der Elemente Fe und Mn verarmen in diesem Teufenbereich im gleichen Maße wie die Elemente Mg und Li. Die

Na-Gehalte werden nicht durch die Kontamination des Zements und den dadurch bewirkten Verlust des Spülungszusatzes beeinflusst. Die technische Zugabe von Na_2CO_3 führt bei etwa 48 m zu einer Verarmung der hohen Ca- und Sr^{2+} -Gehalte durch die chemische Ausfällung dieser Elemente in Form von Karbonaten.

Die gleichzeitige technische Zugabe von D-HT bewirkt eine Stabilisierung der rheologischen Eigenschaften der Spülung. Die Spülung erreicht in einer Teufe von 60 m eine etwa 2%-ige D-HT-Konzentration. In dieser Teufe werden Na-Gehalte von etwa 1600 ppm erreicht. Verbunden mit dem Anstieg der Na-Gehalte ist ein Anstieg der K- und Ba-Gehalte. Der Teufenbereich zwischen 60 und etwa 150 m ist charakterisiert durch eine leichte Verarmung der Na, Sr und Ba-Gehalte, eine leichte Anreicherung der Ca-Gehalte sowie eine stärkere Anreicherung der K, Fe und Mn-Gehalte in der Spülung.

Ab 153 m zersetzt sich der Spülungszusatz in eine wasserlösliche und eine nicht wasserlösliche Phase. Diese Phasentrennung läßt sich nur durch eine Ultraschall-Behandlung der verdünnten Spülproben vor dem Zentrifugieren beseitigen. Vergleicht man in den Bohrspülungslogs die Analysenergebnisse ultraschallbehandelter Proben (jeweils höhere Elementgehalte) mit den Ergebnissen nicht ultraschallbehandelter Proben (jeweils niedrige Elementgehalte), so wird deutlich, daß in ultraschallbehandelten Proben die Elementgehalte des Spülungszusatzes Li und Mg quantitativ erfaßt werden können. Auch die adsorptiv an den Spülungszusatz gebundenen Elemente Ca, K, Ba, Fe und Mn können durch diese Probenvorbereitung in ihren Gesamtgehalten gemessen werden.

Im Teufenbereich zwischen 153 und 480 m sind die Gehalte der Elemente Ca, Sr, K und Ba in ultraschallbehandelten Proben um den Faktor 2 - 4 gegenüber nicht ultraschallbehandelten Proben angereichert. Die Elementgehalte von Mg und Li sowie von Fe und Mn sind etwa um den Faktor 6 angereichert. Die Phasentrennung der Spülung ab 153 m ist möglicherweise durch eine erhöhte adsorptive Bindung von Fe und Mn an die kolloidalen Partikel des Spülungszusatzes zu erklären. Die Gehalte der Elemente Ca, Sr, K, Ba sowie Li und Mg (Ultraschall-Proben) variieren im Teufenbereich zwischen 153 und 480 m in relativ engen Grenzen. Die Fe und Mn-Gehalte (Ultraschall-Proben) werden ab 240 m mit steigender Teufe in der Spülung stark angereichert.

Die Anreicherung von Fe und Mn-Gehalten korreliert mit einer Anreicherung der SO_4^{2-} -Gehalte der Spülung (s. Anionen Kap. 6) und erhöhtem S-Gehalt in Cutting- und Kernmaterial (s. RFA-Analysen).

Die Anreicherung der Fe- und Mn-Gehalte sowie der SO_4^{2-} -Gehalte der Spülung tritt in einem lithologischen Horizont⁴ auf, der gekennzeichnet ist durch das Auftreten weniger stark alterierter Amphibolite (Hornblende laut RDA-Analyse) und durch erhöhte Pyritvererzungen.

Die Oxidation 2-wertigen Eisens aus dem Pyrit₂ unter Bildung 3-wertigen Eisens bei gleichzeitiger S zu SO_4^{2-} -Umsetzung stellt eine mögliche Erklärung für die Anreicherung⁴ von Fe, Mn und SO_4^{2-} in der Spülung dar (s. auch Kap. 6 Anionen).

Zuflüsse salinärer Wässer, die durch erhöhte Na- und/oder Ca-Gehalte gekennzeichnet wären, sind bis 480 m nicht nachgewiesen; saline Formationswässer sind allerdings in dieser Teufe noch nicht unbedingt zu erwarten.

Die chemische Schwankungsbreite der analysierten Elemente in der Bohrspülung beruht hauptsächlich auf Schwankungen bedingt durch technische Zugaben von Wasser, NaOH, NaCO₃, und D-HT.

6. Ergebnisse und Diskussionen (Anionen)

Vom Gerätehersteller des Chromatographie-Systems für die Anionen-Analyse wird eine Membranfiltration (0.45 µm) zum Schutz der Trennsäule gefordert. Die Proben werden wegen fehlender Druckfiltrationseinheit mit Hilfe einer Spritze und einem angeschraubten Filterhalter filtriert. Vor der Filtration werden die Proben, je nach Feststoffgehalt, 20-fach bzw. 40-fach verdünnt

Der Einfluß des D-HT (Minderbefunde je nach Präparationsart) auf die Anionen ist nicht meßbar. In der filtrierten, verdünnten Spülung sind Hydrogenkarbonat, Chlorid, Sulfat und Nitratspuren nachweisbar.

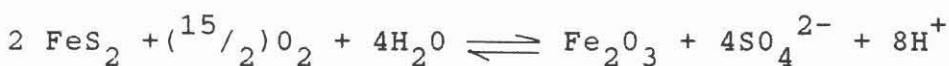
Das Nitrat stammt aus dem Leitungswasser und die Gehalte liegen, bedingt durch die benötigte Verdünnung, unterhalb der Nachweisgrenze.

Die Hydrogenkarbonatgehalte variieren sehr stark, da die Spülung durch die CO₂-Aufnahme aus der Luft eine zeitlich zu verfolgende Absättigung erfährt. Der Bohrspülung wurde nach dem Durchbohren des Rohrschuhs (27.4 m) Na₂CO₃ zugegeben, um den Ca-Überschuß (s. Kationen, Kap. 5) als CaCO₃ auszufällen. Durch diese Zugabe und der CO₂-Aufnahme lassen sich keine auswertbaren Aussagen über die HCO₃-Gehalte machen. Für die Chlorid- und Sulfatbestimmungen werden gute Reproduzierbarkeiten von etwa 3% relativer Standardabweichung erzielt.

Bohrspülungs-Logs:

Die Chloridgehalte der Bohrspülung (s. Abb. 4) blieben anfangs relativ stabil (ca. 50 ppm), um jedoch während des Durchbohrens des zementierten Rohrschuhs bei 27 m sprunghaft auf 220 ppm anzusteigen. Eine Anionenanalyse des Zements ergab sehr hohe Chloridgehalte. Danach nahmen die Cl-Gehalte sukzessiv, bedingt durch Spülungseinleitungen (H₂O, vorgequollene Spülung, Na₂CO₃, D-HT), auf ca. 120 ppm ab.

Für die Sulfat-Gehalte zeigt sich seit Bohrbeginn (ca. 66 ppm) eine deutlich ausgeprägte Zunahme. Der zementierte Rohrschuh zeigte keinen Einfluß auf die Sulfat-Gehalte. Ab der Teufe 390 m nahmen die Sulfat-Gehalte von 390 ppm auf ca. 340 ppm bei 480 m ab. Die Sulfat-Gehalte lassen sich mit den Schwefel-Gehalten der Cuttings (RFA-Analysen) korrelieren. Die RDA-Untersuchungen belegen als Hauptsulfidträgerminerale Pyrit und ± Zinkblende. Die Sulfat-Zunahme in der Bohrspülung kann durch folgende Reaktion erklärt werden:



Dies ist auch durch die Korrelation von Sulfat und Eisen in der Bohrspülung belegbar.

Der pH-Wert der Spülung wurde vor Bohrbeginn mit NaOH auf pH 10 eingestellt. Der pH-Wert stieg während des Durchbohrens des zementierten Rohrschuhs auf 12.2 an und fiel danach mehr oder weniger kontinuierlich auf 9.3. Diese pH-Absenkung wird durch Spülungseinleitungen und durch die Oxidation der Sulfide verursacht.

Tabelle 1: Chemische Schwankungsbreite des Spülungszusatzes Dehydril HT; Angaben des Herstellers im Vergleich zu einer Analyse (ICP-AES) durch das KTB-Feldlabor.

Gew.-%	D-HT Zusammens. Angabe des Herst.		D-HT Zusammens. KTB-Feldlabor (ICP-AES)
Si	25 - 29	!	n. b.
Mg	14 - 17	!	13.8
Na	1.5- 2.5	!	1.7
Li	0.2- 0.3	!	0.3
Ca	0.082	!	0.14
K	< 0.01	!	0.024
Fe	0.022	!	0.024
Sr	n. b.	!	0.001
Ba	n. b.	!	0.001
Mn	< 0.01	!	< 0.001

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des Leitungswassers (Ortsnetz Windischeschenbach), der 2.5%- und der 1.25 %-igen Bohrspülung zu Beginn der Vorbohrung

ppm	Leitungswasser	2.5% D-HT Spülung	Berechnet* 2.5%	1.25% D-HT Spülung	Berechnet* 1.25%
Na	3	440	428	270	214
Ca	17	50	52	70	35
K	5	14	11	15	8
Li	0.03	68	75	37	38
Sr	0.06	0.5	0.3	0.7	0.2
Ba	0.11	4	0.4	7	0.3
Fe	0.01	6	6	9	3
Mg	8	3,150	3,460	1,740	1,730
Mn	n. d.	0.2	0.3	0.3	0.2
Cl ⁻	8	n. b.	-	42	-
SO ₄ ²⁻	9	n. b.	-	66	-
NO ₃	15	n. b.	-	n. b.	-

* Berechnet aus dem Mischungsverhältnis (2.5% bzw. 1.5%) der reinen Komponenten, Leitungswasser (Tab.2) und D-HT (Tab. 1)

Tabelle 3: Abhängigkeit der Analyseergebnisse im Filtrat von der unterschiedlichen Ausgangsverdünnung einer Bohrspülungsprobe (VB 73m) vor der Filtration mit Blauband- bzw. Blauband- und 0.45 μ -Filtern; keine Ultraschall-Be handlung; Elementgehalte in ppm.

Blauband filtriert:

Verdünnung	Na	Ca	K	Li	Sr	Ba	Fe	Mg	Mn
1 : 100*	1310	220	280	30	1.1	4.0	500	1550	6.3
2 : 100	1350	170	190	20	0.8	2.8	340	1040	4.2
5 : 100	1320	50	80	7	0.3	0.9	100	330	1.2

Blauband und anschließend 0.45 μ filtriert:

1: 100	1290	80	70	6	0.4	0.5	40	270	0.6
2 : 100	1290	70	60	7	0.3	0.6	50	300	0.7
5 : 100	1260	40	40	5	0.2	0.5	50	250	0.5
nicht ver- dünnt	1300	0.9	13	0.4	0.02	0.04	0.3	2.4	0.01

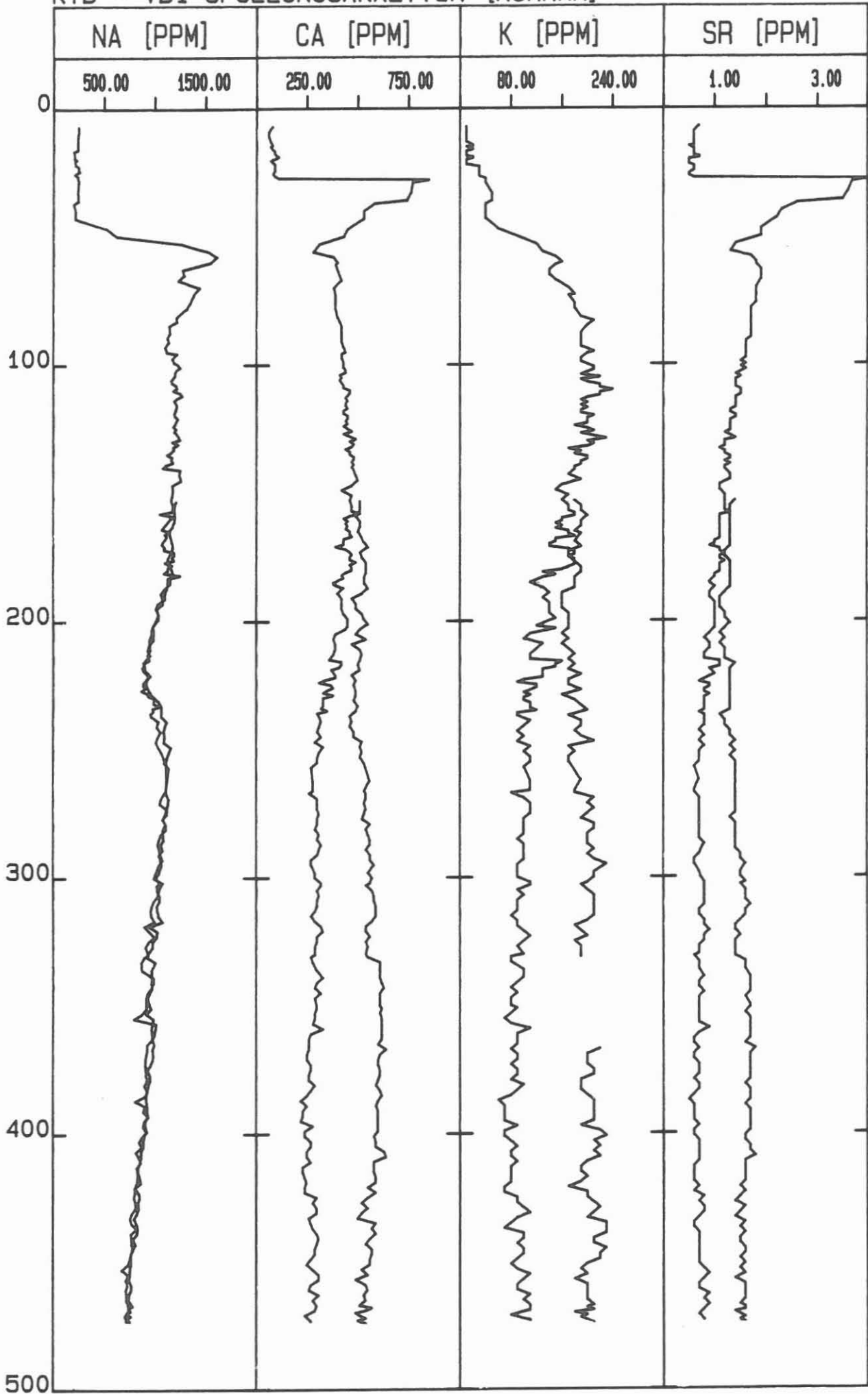
* 1 : 100 = 1ml Bohrspülung auf 100ml Bidest verdünnt

Tabelle 4: Abhängigkeit der Analysenergebnisse im Zentrifugat von der unterschiedlichen Ausgangsverdünnung einer Bohrspülungsprobe (VB73 m) vor der Zentrifugierung; Ultraschall-Behandlung der verdünnten Bohrspülung; Elementgehalte in ppm.

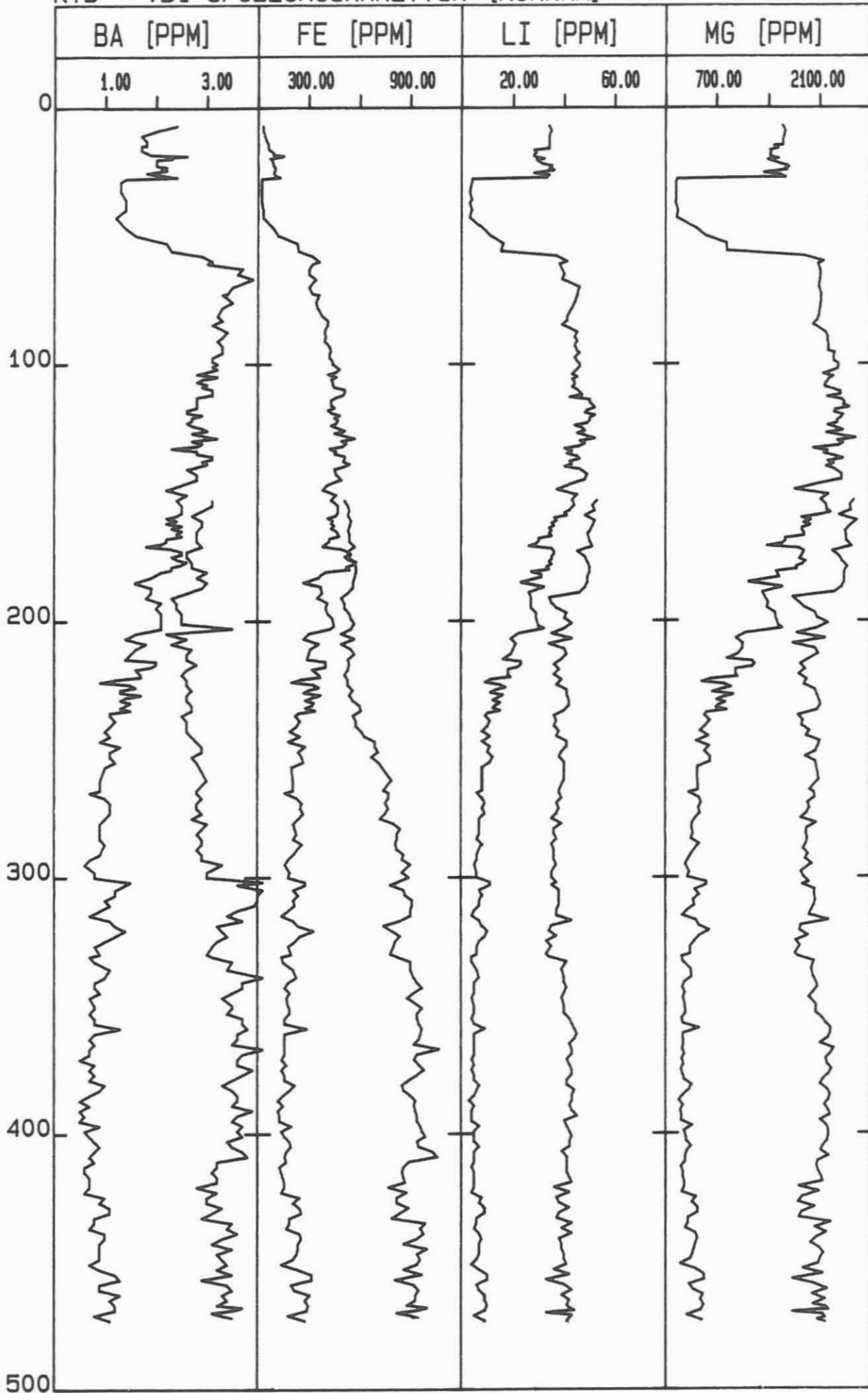
Verdünnung	Na	Ca	K	Li	Sr	Ba	Fe	Mg	Mn
1 : 100*	1340	430	180	46	1.8	3.2	440	2220	6.5
3 : 100	1370	250	170	48	1.2	3.3	450	2320	6.1
5 : 100	1350	180	160	47	1.0	3.0	430	2250	5.9
7 : 100	1320	140	160	44	0.8	3.0	440	2180	5.6
9 : 100	1310	120	150	45	0.8	2.9	440	2280	5.6

*1 : 100 = 1ml Bohrspülung auf 100ml Bidest verdünnt

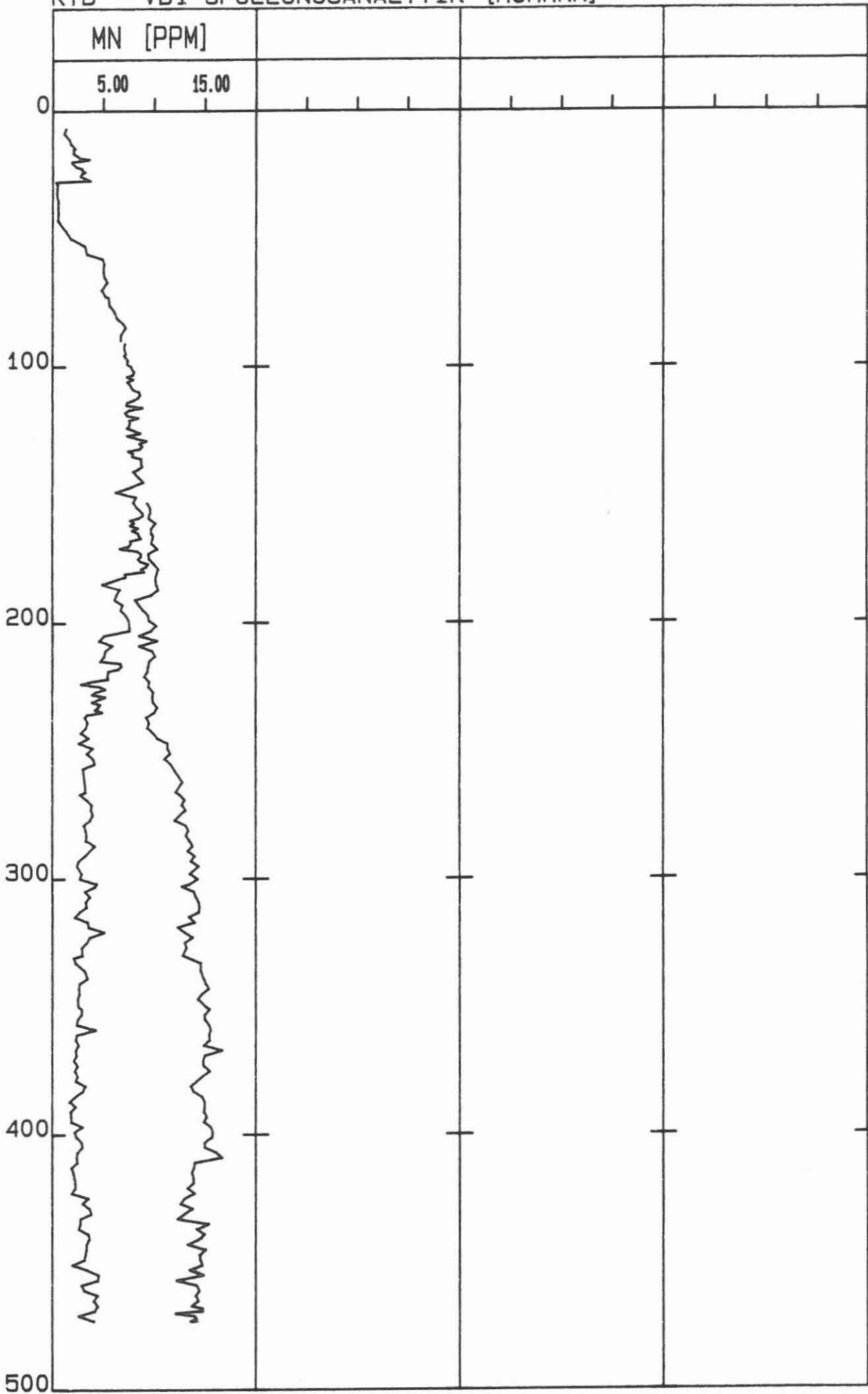
KTB - VB1 SPUELUNGSANALYTIK [HOMANN]



KTB - VB1 SPUELUNGSANALYTIK [HOMANN]



KTB - VB1 SPUELUNGSANALYTIK [HOMANN]



KTB - VB1 SPUELUNGSANALYTIK [HEINSCHILD]

