

## Gasanalytik im KTB

J. Erzinger (Giessen)

Es sind erst wenige Jahre vergangen seit sich die Erkenntnis durchgesetzt hat, daß nahezu alle chemischen, physikalischen und mechanischen Prozesse in der Erdkruste durch Fluide bzw. gasförmige Bestandteile hervorgerufen oder aber wesentlich beeinflusst werden. So beeinflussen die Volatilen z.B. die dynamischen Prozesse in der Erdkruste, das rheologische Verhalten der Gesteine, die Seismizität, Schmelz- und Kristallisationsprozesse, Metamorphosereaktionen, Stoff- und Wärmetransport und die Zusammensetzung der Atmosphäre. Ein Hauptproblem in der modernen Geochemie besteht jedoch in der Quantifizierung fluider Flüsse innerhalb der Erdkruste.

Die Entscheidung zur intensiven und umfassenden Analytik der Bohrspülungsgase wurde daher von verschiedenen KTB-Arbeitsgruppen getroffen. In Tab. 1 sind diejenigen Arbeitsgruppen zusammengestellt, die sich mit diesem Thema befassen.

### Gasanalytik im KTB

AG Kirsten (Heidelberg)	Geochemie der stabilen Isotope der Edelgase He, Ne, Ar, Kr & Xe vorwiegend in Gesteinen
AG Fritz (München)	Isotopengeochemie von H <sub>2</sub> , He, Ar, Kr, O <sub>2</sub> , C & S in Grundwässern und Gebirgsfluiden, sowie von C & S in Kluffmineralen
AG Faber (Hannover)	<sup>12</sup> C/ <sup>13</sup> C - H/D - Untersuchungen an gasförmigen Kohlenwasserstoffen in Bohrspülung, Gebirgsfluiden und Gesteinen
AG Brandt / AG Erzinger (Marburg / Giessen)	<sup>222</sup> Radon in der Bohrspülung
AG Erzinger (Giessen)	Allgemeine Gasanalytik (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> , Ar, He, H <sub>2</sub> S & SO <sub>2</sub> ) an Bohrspülung (on-line), Gebirgsfluiden, Bohrkernen und Mineralen

Tab. 1. KTB-Arbeitsgruppen die sich mit der Gasanalytik beschäftigen

Einige wichtige wissenschaftlichen Ziele dieser Untersuchungen sind:

- 1) Qualitative und quantitative Bestandsaufnahme der volatilen Bestandteile in kontinentalen Krustengesteinen.
- 2) Abhängigkeit der Gasgehalte in Gesteinen und fluiden Phasen mit der Tiefe; Darstellung von Gasgradienten.
- 3) Bestimmung des geochemischen Verhaltens der Gase in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.
- 4) Aussagen über die Herkunft der Gase ihre Retentionszeiten und ihr Diffusionsverhalten.
- 5) Bestimmung der Redoxverhältnisse in der Erdkruste.
- 6) Verhalten und Einfluß der Gase bei Prozessen der Metamorphose.
- 7) Verhalten der volatilen Phasen (z. B. He, Ar,  $^{222}\text{Rn}$  etc.) im Zusammenhang mit tektonischem Stress und ihr Einfluß auf die Seismizität.
- 8) Erarbeiten von Modellen zum geochemischen Verhalten der Gase, zu Stoff- und Wärmetransportphänomenen in der kontinentalen Kruste sowie zur Entgasungsgeschichte der Erde und Entwicklung der Atmosphäre.

Nachfolgend wird nur auf die Analytik der Spülungsgase an der KTB-Bohrspülung im Feldlabor sowie den begleitenden gasanalytischen Untersuchungen der Giessener Arbeitsgruppe eingegangen.

Im KTB-Feldlabor wird im 24-Stunden-Betrieb und vollautomatisch eine on-line Analyse der in der Bohrspülung enthaltenen Gasphase durchgeführt. Hierzu wird ein speziell für das KTB modifiziertes Gasmassenspektrometer zur qualitativen und quantitativen Erfassung der Spülungsgase eingesetzt. Diese on-line-Gasanalytik ist ein wichtiges Hilfsmittel zur

- frühzeitigen Erkennung von "Grundwasserzuflüssen" (Helium)
- Einsatzsteuerung von Drillstemtests und in-situ Fluidprobenahmen
- Minimierung von Sicherheitsrisiken (Indikator für Störungszonen)
  
- Entscheidung, in welchen Teufen gekernt werden soll (Hauptbohrung)

Geowissenschaftliches Hauptziel der Untersuchungen ist es, Basisinformationen über die Zusammensetzung, Gehalte und Tiefenverteilung von Gasen in der kontinentalen Kruste zu gewinnen.

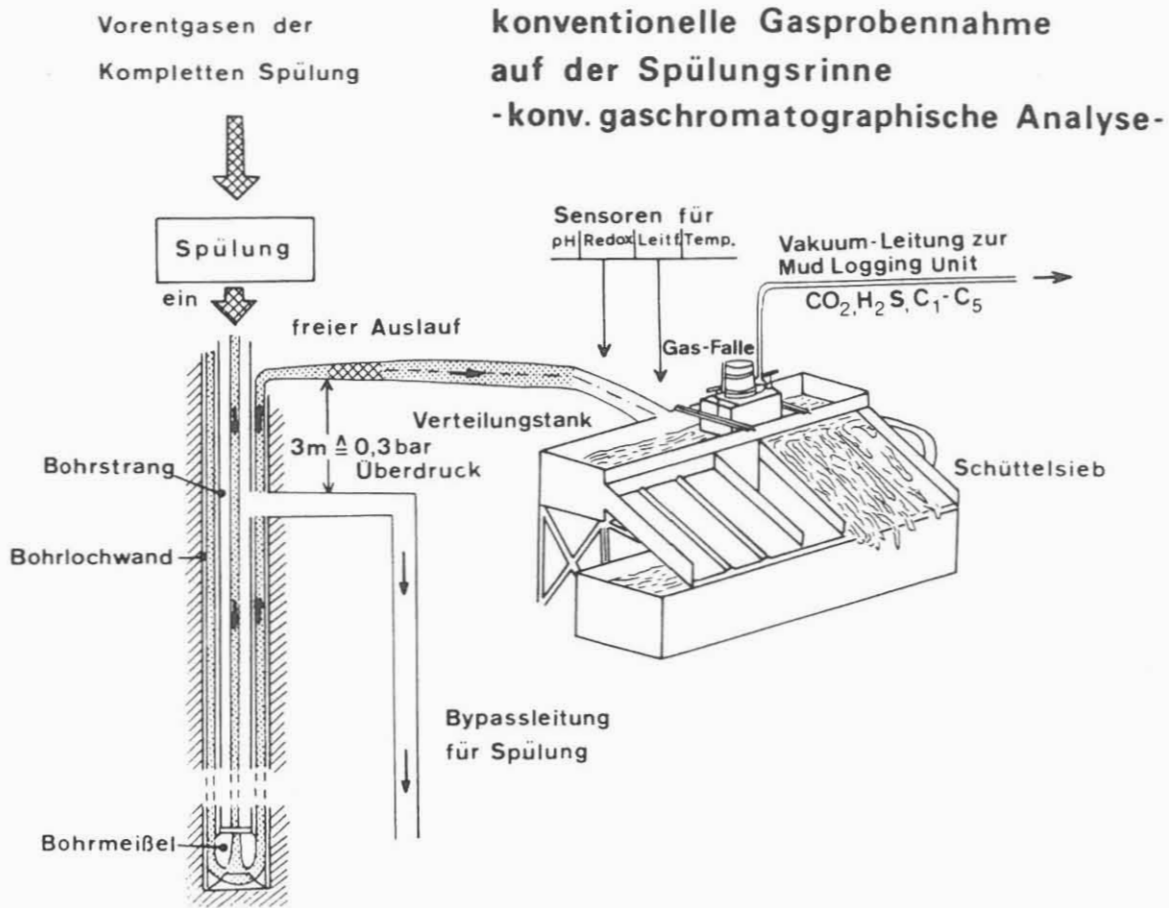


Abbildung 1:

In Abb. 1 ist eine konventionelle Spülungsentgasungskonzeption dargestellt. Die Bohrspülung wird druckentlastet im freien Auslauf sehr unvollkommen entgast, so daß eine Kontamination der Spülung mit Luft bzw. eine Entgasung unvermeidbar sind. Die Gase sind daher nur bei relativ hohen Konzentrationen detektierbar. Mit diesem Konzept kann zwar die Zusammensetzung der Gasphase quantitativ bestimmt werden, es sind aber keine Informationen über die geförderten Gasmengen zu erhalten. Die Spülungsgase werden zur Zeit vom KTB-Feldlabor massenspektrometrisch auf folgende Komponenten untersucht: Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Kohlendioxid, Wasserstoff, Methan, Ethan, Butan, Helium und Schwefelwasserstoff.

Die Nachweisgrenzen reichen bis in den Bereich von 0.0002 Vol.%.  
In Abb. 2 ist ein erstes Gaslog dargestellt.

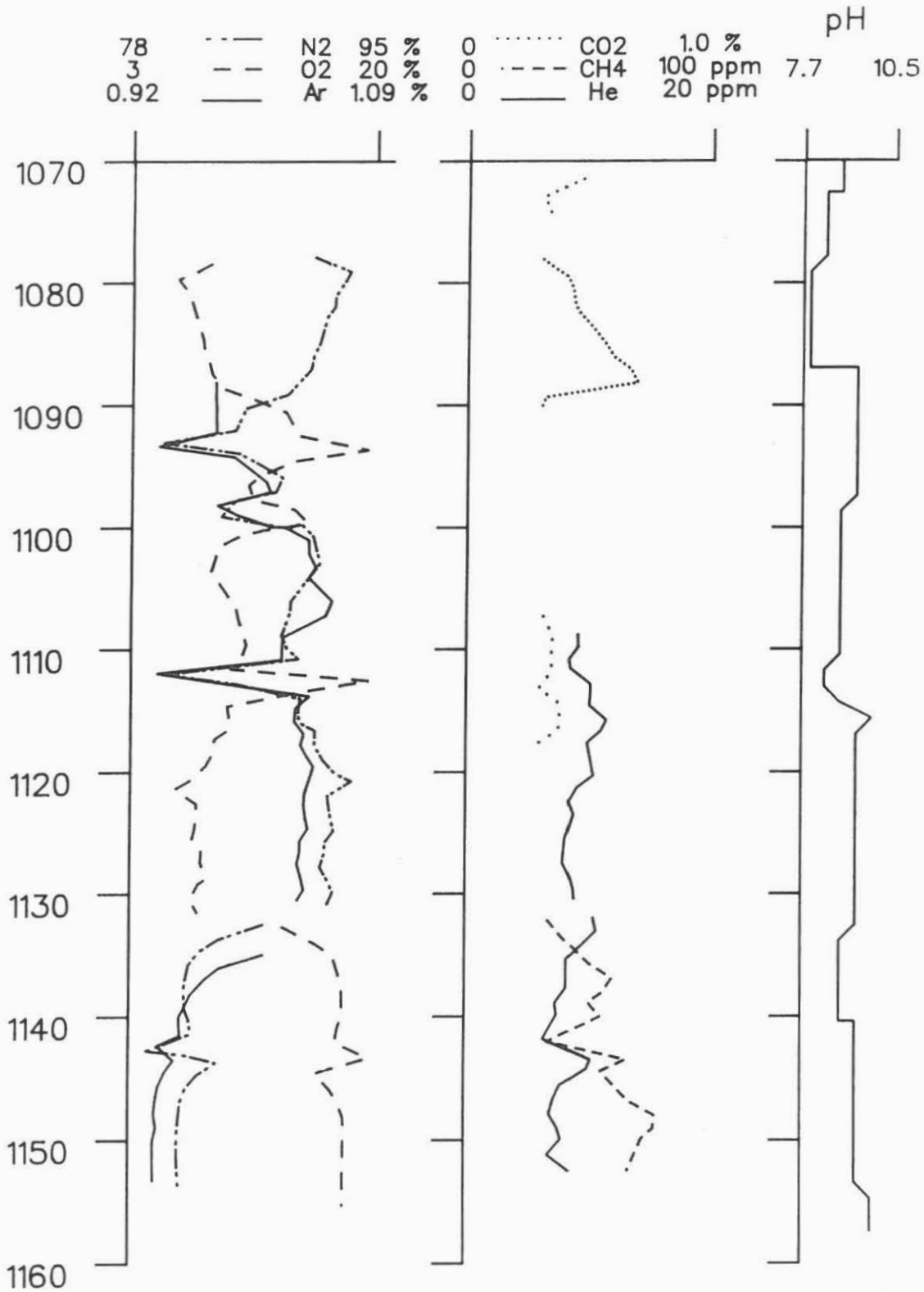


Abb. 2 Tiefenverteilung einiger Gase in der KTB-Vorbohrung (1070m - 1160m)

Da die Spülung vor dem Einlauf ins Bohrloch mit Atmosphärenluft äquiliert ist, zeigt die auslaufende Spülung, sofern im Bohrloch selbst keine Gase hinzutreten, eine entsprechende atmosphärische Gaszusammensetzung.

Das Verhalten der einzelnen Gase läßt sich wie folgt kurz zusammenfassen:

1) Sauerstoff korreliert mit dem Redox-Wert der Spülung, d. h. der Sauerstoffanteil in der Gasphase geht zurück, wenn im Bohrloch reduzierende Bedingungen herrschen (Amphibolite, graphitreiche Zonen).

2) Stickstoff ist ein Hauptbestandteil der Gasphase und verhält sich komplementär zum Sauerstoff. Über die Zufuhr von zusätzlichem Stickstoff aus dem Gebirge gibt es bisher keine Hinweise.

3) Das Verhalten des Kohlendioxids hängt direkt vom pH-Wert der Spülung ab, mit sinkendem pH-Wert werden daher die  $\text{CO}_2$ -Gehalte in der Spülungsgasphase größer. Vergleichbares gilt auch für Schwefelwasserstoff, der jedoch zusätzlich vom Redox-Wert und vom Angebot an Schwefel abhängig ist. Die Schwefelwasserstoffwerte korrelieren mit den Sulfatgehalten in der Spülung.

4) Wegen der hohen Gehalte an Argon in der Atmosphäre (ca. 1 Vol.%) sind nur relative Konzentrationsänderungen zu erkennen. Es war bisher kein signifikanter Eintrag aus dem Gebirge nachweisbar.

5) Die Heliumgehalte sind in einigen Bohrlochteufen signifikant erhöht. Dies läßt sich nur durch höheren Heliumgehalt in den Gesteinen erklären. Fluide Zuflüsse größerer Menge würden sehr leicht mit ansteigenden Heliumgehalten nachweisbar sein, solche Zuflüsse sind jedoch bisher nicht beobachtet worden.

6) Es wurden deutlich erhöhte Methangehalte gemessen, die sich auf die Anwesenheit von Graphit in den durchteuften Gesteinen zurückführen lassen. Neben diesem natürlichen Methan scheint es außerdem möglich, daß während des Bohrprozesses, insbesondere mit Diamantbohrkronen, künstliches Methan erzeugt wird. Diese Beobachtung wurde auch für Wasserstoff gemacht. Der Wasserstoff wird durch chemische Zersetzung von Wasser bzw. Schwefelwasserstoff in Verbindung mit ganz bestimmten Bor- bzw. Bohrstrangmaterialien erzeugt.

In ganz bestimmten Bohrphasen kann es zu deutlich erhöhten Methan- und Heliumgehalten in der Spülung kommen und zwar dann, wenn nach einer Bohrstillstandsphase die Spülung neu anzirkuliert wird. Während dieser Stillstandszeiten sammeln sich diese Gase, die aus dem Gebirge stammen, in der Spülung (sog. Tripgase).

Aus Gründen der bohrtechnischen Sicherheit und zur Redundanz wird zur Zeit im Serviceauftrag einer Firmengruppe auch eine konventionelle gaschromatographische Analyse der Spülung durchgeführt, die jedoch bis 1000 m keine auswertbaren Ergebnisse erbrachte.

Um die Nachteile der konventionellen Gasprobennahme wie Teilentgasung und /oder Kontamination durch atmosphärische Luft im freien Auslauf vermeiden zu können, wurde zusammen mit der KTB-PL von unserer Arbeitsgruppe eine Bypass-Degaseranlage entwickelt. Die technische Realisierung wird durch eine Firmen-

gruppe erbracht. Dieses unseres Wissens erstmals realisierte Verfahren war leider bis Teufe 1100 Meter noch nicht arbeitsfähig. Die Bypass Degaseranlage wird jedoch auch eine Mengenbestimmung der Bohrspülgase ermöglichen.

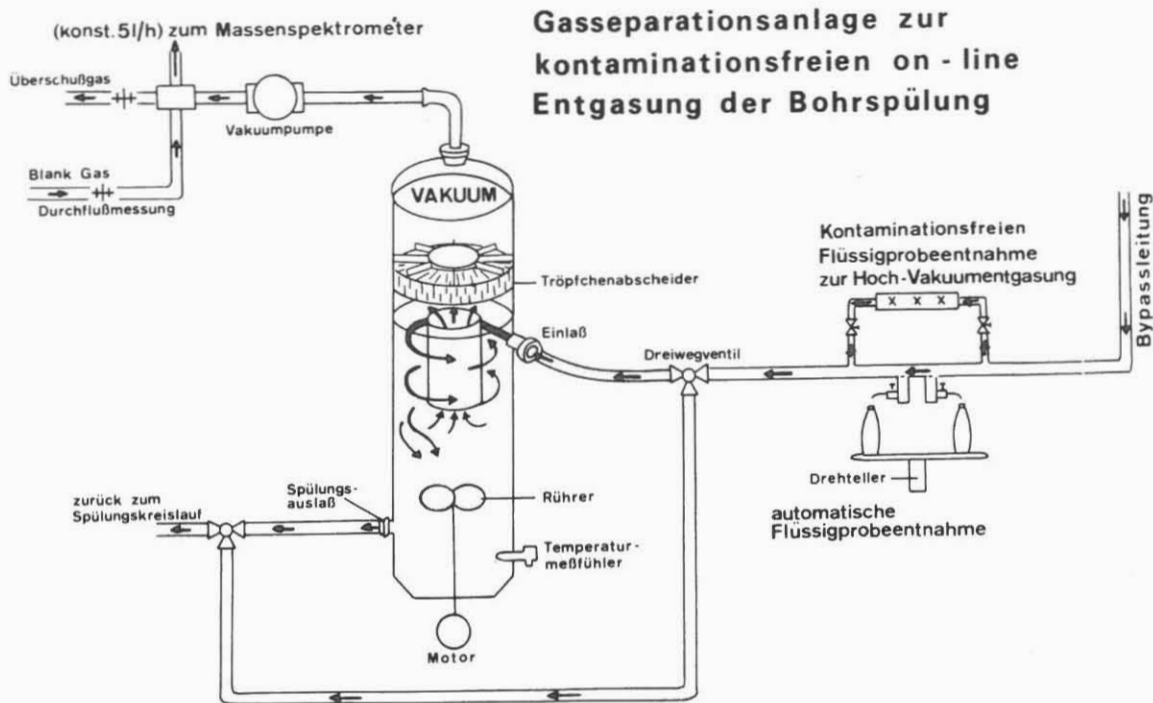


Abbildung 3:

In Abb. 3 ist die Bypassdegaseranlage an der KTB-VB skizziert. Die durch eine Bypassleitung vom Bohrturm geführte Spülung steht unter einem Überdruck von ca. 0.3 bar (Abb. 2) und gestattet somit die kontaminationsfreie Entgasung. Da die Entgasung sehr effektiv sein wird, ist zusammen mit der exakten Erfassung der Gasmengen und anschließender massenspektrometrischer Gasanalyse eine Bilanzierung der Volatilen möglich. Außerdem ist mit dieser Anlage eine gasdichte Flüssigkeitsprobennahme zur Hochvakuum-entgasung und eine automatische Spülungsprobennahme für chemische Analysen vorgesehen.

Die KTB-VB wurde inzwischen mehrmals mit gasdichten Bohrloch-probennehmern befahren. Da die Probennehmer noch nicht alle zuverlässig arbeiteten und außerdem signifikante Fluidzuflüsse fehlten, waren bisher nur drei Gasproben zu erhalten. In Tab. 2 sind unsere ersten Gasanalysendaten, zusammen mit von uns durchgeführten Vergleichsmessungen von der Forschungsbohrung "Urach" zusammengestellt.

Sampler	Tiefe	Datum	N <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %	Ar%	SO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> S%	He ppm
D S P *	238 m	4.11.87	91,5	---	2,5	5,2	0,53	0,13	0,15	20
ESP 1.51	602 m	5. 1.88	90,7	6,2	0,34	3,1	1,2	----	----	53
ESP 1.51	722 m	5. 1.88	90,4	1,5	1,2	3,6	2,3	----	----	40
ESP 1.51	841 m	5. 1.88	91,2	2,6	0,27	3,3	1,7	----	----	57
ESP "Urach"	3325 m	20. 6.87	22,7	0,08	31,7	44,3	0,56	0,03	----	6600
R H T *	Endteufe	25. 6.87	56,2	---	7,55	35,3	0,25	0,06	0,08	6100

DSP=Durchströmprobennehmer; ESP=Einströmprobennehmer; RHT=Rücklaufprobe, Druckexp. "Urach";

\* = "sauerstofffrei" gerechnet.

Tab. 2: Gasanalysen an KTB-Spülungsproben

Eine Interpretation der gasanalytischen Messdaten vom KTB-Feldlabor und eine anschließende Massenbilanzierung setzen voraus, daß die Gasgehalte der erbohrten Gesteine bekannt sind. Das Hauptziel der Detailuntersuchungen der Giessener Arbeitsgruppe ist es, die Ergebnisse der Spülungsanalytik mit den Gasgehalten in den erbohrten Gesteine zu korrelieren.

Um Hinweise über die Fluidzusammensetzung in den Klüften und des Intergranularfilms zu erhalten, wird die Gasphase aus ganzen Bohrkernstücken im Vakuum extrahiert. Neben der chemischen Zusammensetzung lassen sich aus diesen Untersuchungen auch Aussagen über die Permeabilität und Porosität der Gesteine ableiten. Für diese Versuche wurde die in Abb. 4 skizzierte Messeinrichtung zusammengestellt. Die bei 100° C getrockneten Bohrkernstücke werden in einem Kernentgasungszylinder bei 95° C entgast. Die Gasphase entspannt dabei in zwei evakuierte Ausgleichsbehälter. Der Druckanstieg wird mit einem gasartunabhängigen Drucksensor gemessen und aufgezeichnet. Die Zusammensetzung wird massenspektrometrisch bestimmt.

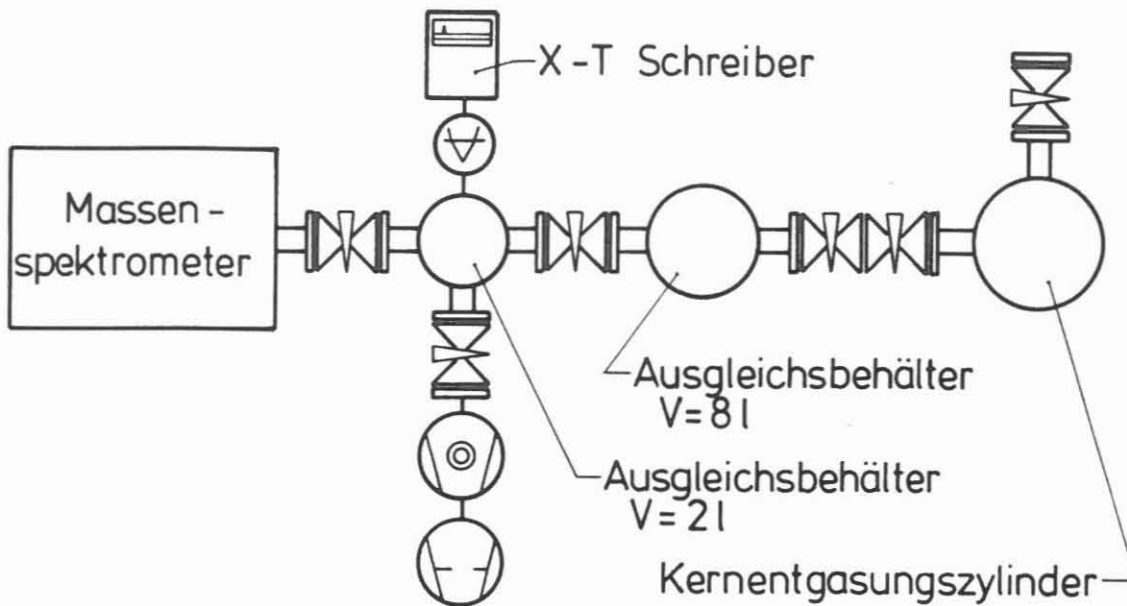


Abb. 4 Kernentgasungsapparatur

Der Druckanstieg-Zeit-Kurvenverlauf gibt Hinweise über die Art der Wegsamkeiten und der Permeabilität der Gesteine. Wasser ist die häufigste Komponente (99%) der entgasten volatilen Phase, der Rest setzt sich aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  Argon und Helium zusammen. Eine "Luftzusammensetzung" der extrahierten Gasphase kann ausgeschlossen werden. Die chemische Zusammensetzung der Gase wird vielmehr durch das unterschiedliche Adsorptionsverhalten an Klufflächen und von Kapillaritätseffekten kontrolliert. Teilweise setzt eine Dehydratisierung einzelner Minerale ein. Für weitere Interpretation fehlen uns noch gesteinsphysikalische Basisdaten.

Die volatile Phase gesteinsbildender Minerale und von Gesamtgesteinen werden im Hochvakuum thermisch extrahiert und anschließend qualitativ und quantitativ massenspektrometrisch bestimmt.

Die ersten vorläufigen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Stickstoff und Argon werden bevorzugt in Muskovit, Chlorit und chloritisiertem Biotit eingebaut; erhöhte Heliumgehalte zeigen sich in Muskovit, chloritisiertem Biotit und Albit.
- Die Gasgehalte in den Gesteinen lassen sich mit der jeweiligen Mineralzusammensetzung korrelieren.

Die wichtigsten weiteren Arbeiten während der KTB-Vorbohrung



sind die Inbetriebnahme und Optimierung des Bypass-Degasers, die Interpretation der on-line Gasdaten mit Hilfe von Detailuntersuchungen an Gebirgsfluiden, Bohrkernen, Cuttings und Mineralen, sowie die Korrelation dieser Daten mit physikalisch-chemischen Meßergebnissen wie pH, Redox, Leitfähigkeit, gel. Sauerstoff, Temperatur etc. und technischen Parameter wie Spülungsumlauf, Bohrfortschritt, Meißeltypen etc.