Manuskript zum Vortrag

# Fortschritte bei der Analyse von Bohrklein (Cuttings)

Vortrag gehalten auf der Frühjahrstagung der DGMK/ÖGEW in Celle am 25.09.2019

## Fortschritte bei der Analyse von Bohrklein (Cuttings)

E. Kiefer\*, H.-P. Meyer\*\*, K. Beichel\*\*\* \*Kiefer GeoScience GbR, Friedelsheim, \*\*Meyer-Mikroanalyse, Berg, \*\*\*Erdwerk GmbH, München

## Kurzfassung

Die chemisch-mineralogische Analyse von Spülgut (Cuttings) entwickelt sich zu einer kostengünstigen Alternative zu Bohrkernen und Bohrlochmessungen, insbesondere bei Tiefbohrprojekten unter hohem Kostendruck. Eine neue Generation großflächig messender Detektoren und leistungsstarke Rechner erlauben heute die auf Einzelkörner bezogene Routineanalyse mit dem REM/EDS auch von feinkörnigem Bohrschlamm mit einer Korngröße von unter ca. 50 µm. Gegenüber der herkömmlichen Routine-Analyse von Spülgut hat dieses Verfahren eine Reihe interessanter Vorteile: Neben den Hauptbestandteilen werden auch Mineralfragmente, Gesteinsbruchstücke und technische Metallsplitter erkannt, die in der Probe nur in Spuren vorkommen. Damit lassen sich mineralisierte Kluftzonen und Karststrukturen nachweisen. Als Ergänzung von Bohrlochmessungen unterstützt es die Gesteinsansprache und die Auswertung der Petrophysik. Am Beispiel ausgewählter Spülgutproben aus einer tiefen Geothermie-Bohrung wird der erweiterte Analyseablauf dargestellt. Erste Ergebnisse werden dargestellt.

## Einleitung

Untersuchungen von Bohrklein können zur Charakterisierung der Lithologie einer Bohrung wertvolle Hinweise geben. Zwar liefern die Daten des Bohrkleins in der Regel nur ein verwischtes Abbild des beim Bohrfortschritt gerade an der Bohrkrone vorhandenen Gesteins. Aber die Alternative, die eindeutig bessere Ergebnisse bringen würde, also die Untersuchung von Bohrkernen, ist aus Kostengründen in aller Regel nicht durchführbar.

Während Bohrkerne nur in ganz speziellen Bereichen entnommen werden, steht das Bohrklein praktisch während des gesamten Bohrfortgangs kontinuierlich zur Verfügung. Gängige Analysenmethoden zur obertägigen Untersuchung dieses Materials sind in der Regel die Röntgendiffraktometrie (RBA) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die RBA liefert Erkenntnisse über die in der Probe befindlichen Minerale. Diese Auskünfte sind in der Regel eher qualitativ. Neuere Entwicklungen in der Diffraktometrie lassen es zu, recht zuverlässige quantitative Auskünfte über den quantitativen Anteil der mineralischen Komponenten zu treffen (Stichwort: Rietveld-Analyse). Die RFA liefert zuverlässige quantitative Zahlen über die chemische Zusammensetzung des Bohrkleins. Hier ist eine Analytik bis in den Bereich von wenigen µg/g möglich. Kombiniert man beide Methoden miteinander, dann sind einigermaßen verlässliche Daten für die Charakterisierung des Materials zu erhalten.

Minerale haben allerdings häufig nicht die Zusammensetzung, die man dem Lehrbuch entnehmen kann. Die Bildung von Mischkristallen und Subtypen bei vielen Mineralen führt dazu, dass die Anwendbarkeit der beiden Methoden bei der Interpretation der Daten an ihre Grenzen kommt. So weiß man z.B. in der Regel nicht, welche der in einem Diffraktogramm gefundenen Minerale ursprünglich beieinander in einem Gestein gewesen sind.

Die Messungen mit beiden Methoden stellen jeweils eine Untersuchung am Gesamtmaterial dar und sind somit nur schwer zu interpretieren, da damit gerechnet werden muss, dass verschiedene Lithologien in der Probe nebeneinander vorliegen.

Im hier vorgestellten Untersuchungsansatz werden einzelne Partikel des Bohrkleins in großer Anzahl getrennt voneinander analysiert und klassifiziert. Dies führt letztlich dazu, dass man Gruppen und Untergruppen von Mineralen und Gesteinen definieren und klassifizieren kann. Diese können nach Einzelmessung dann statistisch ausgewertet werden und liefern somit letztlich ein exaktes quantitatives Abbild des Probenmaterials.

## Analytische Methode

Zur qualitativen und quantitativen mineralogischen Erfassung eines Körnerpräparats benötigt man ein Rasterelektronenmikroskop (REM) und ein automatisiertes energiedispersives Analysensystem (EDS) mit der Möglichkeit, einzelne Partikel zu erkennen, zu erfassen und dann chemisch zu analysieren. Dazu ist es in der Regel ausreichend, die chemischen Hauptkomponenten zu betrachten.

In der hier beispielhaft vorgestellten Studie kam als REM ein mit einer Wolframkathode ausgerüstetes LEO 440-Gerät der Firma Zeiss zum Einsatz. Als analytisches System wurde ein 150 mm<sup>2</sup> großer SDD-Detektor der Firma Oxford Instruments genutzt. Dieser wurde über die Software "Aztec" (von Oxford Instruments) gesteuert. Kernstück der angewandten Software ist dabei die Option "Feature", die zur qualitativen und quantitativen Erfassung der Minerale genutzt wird.

Die vorliegenden Bohrschlammproben wurden zunächst in Epoxidharz eingebettet und dann zu einem polierten Anschliff verarbeitet. Dabei war darauf zu achten, dass die einzelnen Partikel zwar eng, aber nicht zu eng beieinander liegen, damit im analytischen Betrieb durch nur wenige Kornkontakte im Präparat möglichst keine Fehlbestimmungen erfolgen.

Grundsätzlich können unterschiedlichste Korngrößen von Mineralen und Gesteins-fragmenten mit dieser Methode untersucht werden. Dies gilt selbst innerhalb eines einzelnen Anschliffes. Dennoch ist es zielführender, sich vor der Auswahl der Probe auf ein bestimmtes Korngrößenspektrum zu fokussieren.

Das daraus resultierende Präparat muss vor der Analytik im REM mit einer dünnen Kohlenstoffschicht versehen werden zur Ableitung der Elektronen während der Messung.



Abb. 1 Ausgangsmaterial (li) und daraus resultierender polierter Anschliff (re)

Im REM erfolgt dann zunächst Grundcharakterisierung der Probe. Dieser Vorgang erfolgt in der Regel individuell einmal pro Probenserie. Zwar kann auf einen Grundstock an weit verbreiteten Mineralzusammensetzungen zur Klassifikation zurückgegriffen werden. Sinnvoll ist es jedoch, die individuellen Eigenschaften einer bestimmten Gesteinsassoziation im Einzelfall gegebenenfalls anzupassen.

Im ersten Schritt der Partikelanalyse wird zunächst ein typischer Bereich einer repräsentativen Probe im Rückstreuelektronenmodus (BSE = backscattered electrons) erfasst. Der BSE-Modus stellt Materialkontraste dar. Chemisch schwere Körner werden heller dargestellt als solche, die vorwiegend aus leichten Elementen bestehen. Das zur Einbettung verwendete Epoxidharz besteht aus leichten Elementen (C, Cl) und ist daher im BSE-Bild stets der dunkelste Anteil. Mit 100 bis 200 Partikeln sollte man hier eine hinreichende Anzahl von Körnern erfasst haben. Es erfolgt die Selektion der zu analysierenden Partikel mit Hilfe der Grauwert-Skalierung im Bild. Hier kann man bei Bedarf bereits bestimmte Komponenten in einem nicht interessierenden Grauwertbereich von der späteren Messung ausschließen. In der Regel werden aber bei einer ganzheitlichen Betrachtung aller Mineralkörner sämtliche Partikel für die Analyse ausgewählt.



Abb. 2: (a) Bilderfassung von ca. 200 Einzelpartikeln im BSE-Modus (li) und Erkennung der einzelnen Partikel (re). Die Bildbreite beträgt etwa 2 mm.

Als einzelne zu analysierende Partikel werden dabei solche Körner definiert, die – von Epoxidharz umschlossen – vom Nachbarkorn getrennt werden können. Wo einzelne Körner sich berühren, können diese mit Hilfe von binären Filteroptionen (Schwellwerte, Erosion, Dilatation, Hole filling) vor der eigentlichen Analytik voneinander getrennt werden.

Nach der Erkennung der Partikel werden diese einzeln und nacheinander mit dem energiedispersiven Detektor analysiert. Die Analysenzeiten pro Partikel sind dabei in Bereich von 0.5 bis 2 Sekunden angesetzt. Dies ermöglicht bei einer Zählrate von bis zu 100.000 Counts/Sekunde eine ausreichende Zählstatistik für die spätere mineralogische Identifizierung der Partikel. Bei homogenen Kornpräparaten mit vielen Einzelmineralen kann auch mit deutlich kleineren Zählzeiten ein verwertbares Ergebnis erzielt werden. Die analysierbaren chemischen Komponenten der einzelnen Minerale können bei den gewählten Bedingungen in der Regel bis zu einer Konzentration von wenigen Zehntel Prozent nachgewiesen werden.

Im zweiten Schritt erfolgt die Definition von Klassen (und ggf. Unterklassen). Hierunter versteht man die auf der Basis von morphologischen und/oder chemischen Kriterien vorzunehmende Klassifizierung unterschiedlicher Minerale oder Gesteine. Dabei ist es bei Bedarf problemlos möglich, einzelne Minerale in kleinere Unterklassen einzuteilen. Hierbei muss – vor allem bei Vorliegen von mehrphasigen Gesteinsfragmenten – darauf geachtet werden, dass die chemischen Bandbreiten für einzelne zu erkennende Phasen so gewählt werden, dass möglichst wenige Partikel unklassifiziert bleiben.



Abb. 3: Energiedispersives Spektrum eines Partikels. Aufnahmezeit: 2 Sekunden. Es handelt sich um einen Dolomit Ca $Mg(CO_3)_2$ 

ID: 1981		100µm		Klasse: Unterklasse:	Karbonat Dolomit
Morphologie		Chemie			
Fläche (µm²)	21,243.07	Element	Massen%		4
Seitenverhältnis	1.45	Sauerstoff	53,9	2,72	
Richtung (°)	35.16	Kalzium	31,7	1,9	
ECD (µm)	164.46	Magnesium	14.4	0,941	
Länge (µm)	216.34	Aluminium	0.0	0171	
Umfang (µm) Form	1,035.65 4.02	Silizium	0,0 1	0,145	4

Abb. 4: Datensatz zu dem Dolomit, der in Abb. 3 spektral erfasst wurde. Die morphologischen Parameter sind dargestellt, ebenso wie die chemische Analyse des Partikels. Es handelt sich um das orangefarbene Korn etwa rechts unterhalb der Bildmitte von Abb. 2.

Nach diesem Schritt hat man dann eine Klassifizierung, die bei der Analytik der Gesamtprobe oder einer Vielzahl von Proben aus einer Bohrung angewandt werden kann. Sofern im Verlauf einer Serienuntersuchung die Erstellung neuer Mineralklassen notwendig werden sollte, ist dies auch nachträglich problemlos möglich.

Nach der Erstellung des Klassifizierungsschemas beginnt im dritten Schritt die eigentliche Messung. In Abhängigkeit von der angestrebten statistischen Genauigkeit werden unterschiedlich viele Einzelkörner ausgezählt. Dabei werde nacheinander einzelne, nebeneinander liegende Felder mit jeweils bis zu je 200 Einzelkörnern angefahren. Jedes einzelne Korn wird vollflächig analysiert und dann automatisch anhand der vorher festgelegten Identifizierungskriterien klassifiziert. Die in Reihen und Spalten nebeneinander liegenden Bilder werden an ihren inneren Kanten zusammengeführt. An den inneren Grenzflächen liegende Körner werden zu einem Korn zusammengerechnet und entsprechend ausgewertet. Körner, die an den äußeren Bildrändern liegen, werden sinnvollerweise aus der Klassifizierung herausgenommen.



Abb. 4: Klassifizierung einer Bohrkleinprobe nach unterschiedlichen Partikeln. Kalzit (dunkelblau), Dolomit (dunkelgrün), Quarz (braun) und Tonminerale (orange). Die hellgrünen Partikel wurden nicht klassifiziert.

Während der Aufnahme der Bilder erfolgt automatisch und online die Klassifizierung. Jedes Korn kann einzeln angeschaut werden und im Bedarfsfall eliminiert werden. Sämtliche für ein einzelnes Korn relevanten Daten können zur Auswertung der Probe herangezogen werden. Neben der chemischen Zusammensetzung werden dabei jeweils auch morphologische Kriterien wie die Kornform und Korngröße erfasst. Sofern morphologische und chemische Kriterien miteinander korrelieren, wird dieses schnell ersichtlich.

Bei der späteren Auswertung der Proben werden dann sämtliche Einzelpartikel statistisch ausgewertet. Dabei können bei einer Auszählung von mehreren Tausend Partikeln bei entsprechender – vorher erfolgter – Klassifizierung auch solche Minerale sicher identifiziert werden, von denen es nur einige wenige in einer Probe gibt.

### **Praktisches Anwendungsbeispiel**

Als Anwendungsbeispiel wurde Bohrspülgut aus einer Geothermie-Bohrung in Bayern ausgewählt. Hauptbestandteile des Spülguts sind Karbonate und Quarz, also eine vergleichsweise einfache mineralogische Paragenese.

Fünf aus verschiedenen Teufen stammende Proben konnten aufgrund der vorgenommenen Klassifzierungen klar voneinander unterschieden werden. Die Ergebnisse werden hier nicht dargestellt.

Interessant ist es in diesem Zusammenhang, wenn man das Augenmerk nicht nur auf den mineralogischen Modalbestand der unterschiedlichen Proben richtet, sondern auf Details innerhalb einer Probe.

Als Beispiel dient hier eine karbonatreiche Probe.

In einer abgesiebten Bohrspülprobe wurde auf einer Fläche von etwa 1cm<sup>2</sup> sämtliche Partikel erfasst. Es wurde insgesamt 20 Einzelflächen aufgenommen und zu einem Gesamtbild zusammengesetzt. Das resultierende BSE-Bild ist in Abbildung 5 zu sehen.

Die Auswertung ergab dass sich 2817 Partikel in dieser Fläche befinden. Hiervon konnten 2291 Partikel identifiziert werden. Der Rest war aufgrund von Verwachsungen oder nicht auflösbaren Kornkontakten innerhalb des Präparates nicht identifizierbar.



Abb. 5a Aus 20 Einzelbildern zusammengesetztes BSE-Bild eines Körnerpräparats, Bildgröße etwa 1cm<sup>2</sup>. Markierte Detailstellen sind in Abb. 6 und 7 zu sehen.



Abb. 5b und 5c (vorherige Seite) b (oben) Verteilung der Minerale Kalzit (blau) und Dolomit (grün) c (unten) Verteilung von Quarz (gelb), Tonmineralen (grün), Flusspat (rot), Fe-Oxide (hellbalu) und metallisches Fe (dunkelblau. Weitere Erläuterungen siehe Text

Die Klassifzierung der Probe ist in Tabelle 1 zu sehen. Der weitaus größte Teil der Probe besteht aus Karbonaten, wobei etwas mehr Dolomite als Kalzite vorhanden sind. Die Verteilung der beiden Karbonatspezies ist in Abbildung 5b zu sehen. Es ist gut erkennbar, dass beide Mineralarten innerhalb der Probe die größeren Körner abdecken. Dabei ist es so, dass die blau dargestellten Kalzite tendenziell noch etwas größer sind als die grün dargestellten Dolomite. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in Tabelle 2 wider, wo die Kalzite mit durchschnittlich 14070  $\mu$ m<sup>2</sup> größer sind als die Dolomite (8074  $\mu$ m<sup>2</sup>).

Abbildung 5c enthält die weniger häufigen Partikelarten. Klar zu erkennen ist, dass die Quarze und auch die anderen Phasen nicht nur deutlich seltener, sondern auch deutlich kleiner sind. Partikel, die an die Größe der Karbonate heranreichen, gibt es hier nicht.

Bemerkenswert ist das Vorkommen von einigen wenigen Flussspäten (CaF<sub>2</sub>). Zwar sind es bei 2291 ausgezählten Körner nur 3 Stück, aber diese können eindeutig und problemlos bestimmt werden. Abbildung 6 zeigt eines dieser 3 Körner, dass eine Breite von etwa 20  $\mu$ m hat.

Das Vorkommen von 9 kleinen länglichen Splittern (Seitenverhältnis 6,22) aus reinem Eisen zeigt, dass es innerhalb des Rohres zu geringen Abrasionen des Rohrmaterials kommt. Abbildung 7 zeigt einen dieser Metallsplitter, der ebenfalls trotz der großen Anzahl der untersuchten Partikel problemlos gefunden werden konnte.

Klasse	Anzahl der Partikel	% Partikel	Partikel- Bereich (mm²)	% Partikel- Bereich	Mittlere Korngröße [µm²]	Mittleres Seiten- verhältnis
Karbonat	1910	83,37	19,670	88,996	13309	2,51
Calcit	712	31,08	10,000	45,245	14070	2,44
Dolomit	1198	52,29	9,670	43,751	8074	2,55
Quarz	143	6,24	,620	2,805	4333	2,04
CaF2	3	,13	,015	,069	5052	2,56
Fe-Oxid	55	2,40	,730	3,303	13270	2,42
Eisen Metall	9	,39	,017	,076	1880	6,22
Tonminerale	171	7,46	1,050	4,751	6112	2,8

#### Statistische Auswertung einer Partikelprobe



Abb. 6: Detailaufnahme aus dem oberen linken Bereich der Probe. Die genaue Lage ist in Abb. 5a markiert. Der Pfeil zeigt einen der 3 Kristalle von Flussspat (CaF<sub>2</sub>), die bestimmt werden konnen. Farben wie in Bild 5c.



Abb. 7: Detailaufnahme aus dem oberen mittleren Bereich der Probe. Die genaue Lage ist in Abb. 5a markiert. Der Pfeil zeigt einen der 9 Metallsplitter, die bestimmt werden konnen. Farben wie in Bild 5c.

#### Fazit

Mit der vorgestellten Methode ist es möglich, in einem Körnerpräparat die Gesamtheit der vorhandenen Körner qualitativ und quantitativ zu erfassen und zu klassifizieren. Die Methode ist dazu geeignet, auch solche Partikel zu erfassen, von denen nur sehr wenige Exemplare vorhanden sind. Die Auffindung der "Nadel im Heuhaufen" ist somit mit dieser Methode möglich.

Während alle anderen Methoden zur Untersuchung von Bohrklein während einer Bohrung wegen der Trägheit in der Veränderung der mineralogischen oder chemischen Zusammensetzung nur recht ungenaue Ergebnisse liefern können, ist dies bei der hier vorgestellten Methode nicht der Fall. Sofern bei der Bohrung ein signifikanter Wechsel in der Lithologie zu verzeichnen ist, wird mit der Untersuchung am REM bereits beim ersten Auftreten dieser Körner ein entsprechendes Signal in der Probe messbar sein.

So kann beispielsweise das Auftreten von typischen Kluftmineralisationen während des Bohrfortschritts sehr schnell zu einer wichtigen Information führen.