

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Offengelegt nach  
§ 10 Abs. 3 ErstrG

(12) OFFENLEGUNGSSCHRIFT

(11) DD 301 953

A 9

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: G 01 N 1/02  
E 21 B 49/08

DEUTSCHES PATENTAMT

|                       |                  |                                     |                                              |
|-----------------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|
| (21) Aktenzeichen:    | (22) Anmeldetag: | (41) Aufgebot zur<br>Akteneinsicht: | (43) Veröff.-tag<br>der Offenlegungsschrift: |
| DD G 01 N / 338 834 8 | 16. 03. 90       | 07. 05. 92                          | 11. 08. 94                                   |

(30) Unionspriorität:

(31) P3908930.4

(32) 18. 03. 89

(33) DE

(71) Anmelder bzw. Rechtsnachfolger:

Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH (GSF), Ingolstädter Landstr. 1,  
67680 Neuherberg, DE

(72) Erfinder: Herbert, Horst-Jürgen, Dr., 38104 Braunschweig, DE; Sander, Wolfgang, 38114 Braunschweig, DE

(54) Verfahren zur Entnahme von flüssigen und gasförmigen Proben und zur Messung  
deren charakteristischer Parameter

(57) Bei der Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zur Entnahme von flüssigen und gasförmigen Proben und zur Messung deren charakteristischer Parameter in Bergwerken. Das Verfahren löst die Aufgabe, die Proben unter Luftabschluß beim Gebirgsdruck und bei der Gebirgstemperatur zu entnehmen, sowie alle relevanten physikalischen Parameter vor Ort zu messen. Zu diesem Zweck werden die nötigen Meß- und Probenahmeverrichtungen, welche sich in einem drucksicheren Gehäuse befinden, dicht an einem Bohrloch angebracht.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Entnahme von flüssigen und gasförmigen Proben und zur Messung deren charakteristischen Parametern in Bergwerken, **gekennzeichnet durch folgende Schritte**
  - a) man mißt die Gebirgstemperatur und regelt die Temperatur einer Meßstation auf diesen gemessenen Wert ein,
  - b) man entnimmt aus einem verschlossenen Bohrloch eine zu messende Probe und überführt sie unter Luftabschluß und unter dem herrschenden Laugendruck unmittelbar in die Meßstation,
  - c) dann werden in der Meßstation mit bekannten physikalischen Methoden die Parameter Druck, Leitfähigkeit mit Temperatur, Dichte und pH-Wert, wobei die Probe nach der Druckmessung über ein Feststofffilter der anderen Meßeinrichtung zugeführt wird, gemessen,
  - d) sodann wird die Probe aus der Meßstation in ein Probennahmegefäß entweder unter Originaldruck oder unter Umgebungsluftdruck zur weiteren Untersuchung im Labor übergeführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man vor der Überführung der Probe in die Meßstation, Probennahmegefäß und Bohrloch über die Meßstation mit Inertgas spült.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Probe durch Unterdruck aus dem Bohrloch in die Meßstation und in das Probennahmegefäß gesaugt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Probe durch Überdruck mit einem Inertgas aus dem Bohrloch in die Meßstation und in das Probennahmegefäß gepreßt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entnahme von flüssigen und gasförmigen Proben nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Die Frage nach der Entstehung und Herkunft von Lösungen in Steinsalz- und Kaliberwerken stellt sich jedesmal aufs neue, wenn Lösungszutritte infolge bergmännischer Arbeiten untertage angetroffen werden. Von der richtigen Beantwortung dieser Frage hängt die Sicherheit der Bergwerke und, in besonderem Maße, die der Endlagerbergwerke in Salzformationen ab. Detaillierte Kenntnisse über die geologische Situation, die mineralogische Zusammensetzung des Wirtsgesteins der Lösungen und die chemische Zusammensetzung der Lösungen selbst sind Voraussetzungen für die richtige Beurteilung des Gefahrenpotentials von Lösungen im Salzbergbau.

A. G. Herrmann beschreibt in Kali und Steinsalz 1982, Bd. 8, Seiten 240 bis 241 ein Verfahren zur Probennahme von Salzlösungen in Kali- und Steinsalzbergwerken. Der Autor beschreibt detailliert die negativen Einflüsse einer falschen Probennahme und empfiehlt folgendes Vorgehen zu einer verbesserten Probennahme.

Zum Auffangen wird eine enghalsige Plastikflasche benutzt und die Probe möglichst nahe an der Austrittsstelle aufgefangen. Die Dauer der Probennahme (und damit der Luftkontakte) wird auf drei Tage beschränkt, um die negativen Einflüsse einzugrenzen. Folgende physikalischen Meßwerte am Ort der Probennahme werden empfohlen: Temperatur der Lauge, Gebirgstemperatur, Temperatur am Laugenaustritt, Wettertemperatur, Wetterstrom, relative Luftfeuchte und Luftdruck.

W. Sauder und J. Gies führen in einem Artikel in der Zeitschrift Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 105 1988, Seiten 247 bis 249, zusätzlich die Dichtemessung am Ort der Probennahme mit einem Dichteschwinger ein.

Bei beiden Verfahren wird ein Luftkontakt und die damit verbundenen Veränderungen der Probe in Kauf genommen. Quantitative Analysen sowie Isotopenbestimmungen sind daher mit nicht abschätzbaren Fehlern behaftet. Rückschlüsse auf die Herkunft der Proben sind erschwert, wenn nicht unmöglich. Fehliinterpretationen sind nicht auszuschließen. Eine Gasprobennahme ist in keinem dieser Fälle möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die flüssigen oder gasförmigen Proben unter Luftabschluß beim Gebirgsdruck und bei der Gebirgstemperatur entnommen werden können und bei dem alle relevanten physikalischen Parameter vor Ort gemessen werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Die weiteren Ansprüche 2, 3 und 4 beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens.

Die durch die Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß durch den Originalzustand der Probe eine exakte Deutung der Lösungszutritte hinsichtlich ihrer Genese, Herkunft und Entwicklung ermöglicht wird. Da eine Kontamination durch die Grubenwetter verhindert wird, z. B. durch CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, kann mit Hilfe der Analyse von stabilen und radioaktiven Isotopen eine genauere Charakterisierung in Hinblick auf die Entstehung und Metamorphose der Lösung erfolgen. Die Isotope dafür sind z. B. T, D, <sup>14</sup>C, <sup>18</sup>O.

Ein Ausführungsbeispiel für die Erfindung ist in der Figur dargestellt und wird im folgenden näher erläutert.

Die Meß- und Probennahmeapparatur wurde für die Messung von Gebirgslösungen und Gasen unter den in situ herrschenden Temperatur- und Druckbedingungen konzipiert. Ein Bohrloch ins Gebirge 1, in dem Lösung angetroffen wurde, wird mit einem Bohrlochverschluß 2 druckdicht abgeschlossen. Dahinter sammelt sich die Lösung unter Beibehaltung der originalen Druck- und Temperaturwerte. Der Bohrlochverschluß kann entweder ein Preventer sein, der beim Bohren des Erkundungsbohrloches eingesetzt wurde, oder ein nachträglich ins Bohrloch montierter Packer.

Der Bohrlochverschluß kann über einen Absperrhahn 3 auf einer druckdichten Leitung 4 durch einen Schieber (Preventer) verschlossen werden. Eine druckdichte Leitung 4, die aus dem Bohrlochverschluß hinausführt und durch einen weiteren Absperrhahn 5 verschlossen werden kann, dient dazu, das Bohrloch bei Bedarf mit einem Inertgas zu spülen, um eine

Kontamination der Lösung mit der Grubenluft zu verhindern. Das Spülen mit Inertgas kann über die Meßapparatur direkt oder auch getrennt erfolgen. Im Bohrlochverschluß ist ein Temperaturfühler 6 für die Messung der Gebirgstemperatur vorgesehen. Der Meßwert wird über die Meßleitung 7 zur Sonderelektronik 22 weitergeleitet. Die unter 2 bis 7 beschriebenen Einzelteile gehören zu Teil A des Meßsystems. Die eigentliche Meß- und Probennahmeapparatur ist Teil B. Sie wird mit einem Schraubverschluß an Teil A angeschlossen. Dieser Schraubverschluß ist die Schnittstelle zwischen Teil A und Teil B. Sie liegt kurz vor dem Stoß in der Strecke unter Tage, von wo aus die Bohrung gestoßen wurde.

Die Meß- und Probennahmeapparatur kann vor der Flutung mit Lösung entweder mit Inertgas gespült oder evakuiert werden. Aus dem Bohrlochverschluß kann die Lösung durch Öffnen des Absperrhahnes 3 über eine druckfeste Leitung 8 durch ein Überdruckventil 9 und den Dreiwegehahn 10 in die Meßapparatur eingeleitet werden. Die Komponenten der Apparatur sind in einem wärmeisolierten Gehäuse 11 untergebracht. Das Überdruckventil 9 soll sicherstellen, daß die Apparatur keinem Maximaldruck über 200 bar ausgesetzt wird.

Das gesamte Gehäuse der Apparatur kann auf Gebirgstemperatur temperiert werden. Dazu dienen die Temperiereinrichtungen 12, der Umluftventilator 13, der Temperaturregler 14 und die Leitung für die Temperaturregelung 15. Temperiert wird auf den Wert, der vom Temperaturfühler 6 aus dem Bohrloch geliefert wird. Ist im Bohrlochverschluß kein Temperaturfühler vorhanden, kann die Gebirgstemperatur auch unabhängig ermittelt werden und dieser Wert über den Soll-Wert-Geber 16 eingegeben werden. Die Temperierung erfolgt dann auf diesen Temperatur-Soll-Wert. Die gemessene Gebirgstemperatur oder der Temperatur-Soll-Wert werden über eine maximal 500 m lange Meßwertübertragungsleitung 17 ins Datenverarbeitungsgerät 18 geleitet und dort zur Anzeige gebracht und gespeichert.

In die auf Gebirgstemperatur gebrachte Meßapparatur wird die Lösung durch das Nadelventil 19 in die Druckmeßzelle 20 geleitet, wo bei geschlossener Apparatur der im Gebirge herrschende Laugendruck gemessen wird. Der Meßwert gelangt über eine Meßleitung 21 zur Sonderelektronik 22 in der die Meßwertwandlung erfolgt. Ebenso wie der Temperaturmeßwert wird der Druck 20 und alle anderen Meßwerte Leitfähigkeit 28, Dichte 29 und pH-Wert 33 über Meßleitungen 21 in die Sonderelektronik 22 und über die Meßwertübertragung im Datenverarbeitungsgerät 18 geleitet. Dort können die Meßwerte nicht nur angezeigt und gespeichert werden, sondern auch als Zeitreihen dargestellt und über einen Drucker ausgedruckt werden. Alle Meßzellen befinden sich in bis zu 200 bar druckfesten Gehäusen 23.

Über einen Filter 24 kann die Lösung durch den Dreiwegehahn 25 und das Nadelventil 26 aus der Apparatur hinaus in ein Probennahmegefäß geleitet werden. Probennahmegefäße können an den Anschlüssen 27, 32, 35 an der Meßapparatur luftdicht befestigt werden. Wenn nur sehr wenig Lösung im Bohrloch vorhanden ist, kann es sein, daß das Volumen nicht ausreicht, um die Meßfühler vollständig zu fluten, was zu fehlerhaften Messungen führen kann. Darum wurde eine Möglichkeit vorgesehen, die Lösung direkt nach dem Filtrieren zu beproben.

Ist genügend Lösung vorhanden (mehr als 60 ml) wird die Lösung erst über die weiteren Meßfühler geleitet und danach erst beprobt. Nachdem sie den Filter verläßt, wird sie über den Dreiwegehahn 25 in die Temperatur- und Leitfähigkeitsmeßzelle 28 und weiter in den Dichteschwinger 29 geführt. Danach kann sie wieder über den Dreiwegehahn 30, das Nadelventil 31 und einen Probennahmeanschluß 32 in ein Probennahmegefäß geleitet werden.

Ist genügend Lösung unter ausreichendem Druck vorhanden, kann die Probe über den Dreiwegehahn 30 auch weiter in die Meßzelle mit der pH-Elektrode 33 geleitet werden. Diese Meßzelle erfordert das größte Lösungsvolumen. Danach gelangt die Lösung durch das Nadelventil 34 und den Probennahmeanschluß 35 in ein Probennahmegefäß. Wenn sowohl eine Gasprobe als auch eine Lösungsprobe für die weitere Untersuchung im Labor gezogen werden soll, wird zuerst ein Gasbeutel und danach ein oder mehrere 100-ml-Kolben mit der Gas-/Lösungsmenge abgefüllt. Aus dem Gasbeutel können mit einer Spritze durch das Spektrum später im Labor eine oder mehrere Gasproben entzogen werden.

Für die Untersuchung der Lösungen im Labor sollten möglichst vier 100-ml-Meßkolben abgefüllt werden. Einer wird für die chemische Analyse von Haupt- und Spurenelementen mit der ICP benötigt. Ein zweiter wird für die titrimetrische Br-Bestimmung und ein dritter für die Isotopenbestimmung gebraucht. Ein vierter Kolben kann als Rückstellprobe genommen werden. Soll die Probe unter Originaldruck genommen werden, können an die Probennahmeanschlüsse 27, 32, 35 auch druckfeste, volumenkalibrierte Probennahmegefäße angebracht werden, die durch zwei Ventile verschlossen werden können. Die Meß- und Probennahmeapparatur ermöglicht weiterhin die Durchführung von Druckaufbauversuchen bei gleichzeitiger Messung aller relevanter physikalischer Parameter der Lösungen. Die Entscheidung über geeignete Maßnahmen zur Gefahrenabwendung kann somit aufgrund von kontinuierlich gewonnenen Meßdaten unter In-situ-Bedingungen erfolgen.

Nach Beendigung der Messung kann die ganze Apparatur mit einer Reinigungslösung (im Normalfall reicht destilliertes Wasser oder verd. HCl) über den Probennahmeanschluß 35 durchgespült werden. Die Reinigungslösung durchläuft alle Leitungen und Meßzellen und kann über den Dreiwegehahn 10 und/oder die Probennahmeanschlußstellen 32 und 27 abgelassen werden. Wie eingangs gezeigt, kann die Meßapparatur vor der Flutung mit Lösung mit Inertgas gespült oder evakuiert werden. Das Spülen mit Inertgas ( $N_2$ , Ar oder He) erfolgt über den Gasflaschenanschluß 36. Durch richtige Betätigung der Dreiwegehähne, Nadelventile und Absperrhähne kann die gesamte Meßapparatur und das Bohrloch gespült werden. Nach Durchlaufen der Meßapparatur und des Bohrlochs kann das Inertgas am Absperrhahn 5 wieder abgelassen werden.

Zum Zweck der Qualitätssicherung ist die Meßapparatur noch mit Meßfühlern zur Erfassung des Luftdrucks in der Grube 40, der Luftfeuchte 41 und der Lufttemperatur 42 ausgestattet.

Die Apparatur kann ebenso für die Probennahme und vor Ort-Analyse von Gasproben eingesetzt werden.

Das hier beschriebene System ermöglicht es erstmals, eine verfälschungssichere Messung und Probennahme von Salzlösungen unter In-situ-Bedingungen bei Gebirgstemperaturen und -drücken bis zu 200 bar durchzuführen. Die Apparatur ist für die Belange des Salzbergbaus entwickelt worden, ist jedoch ohne Änderung zur Überwachung und Probennahme in allen Untertagebetrieben einsetzbar. Über geeignete Armaturenteile kann die Meßapparatur auch direkt auf den Prenter von Erkundungsbohrungen, die Lösungen unter Druck angetroffen haben, aufgesetzt werden. Die Entscheidung über geeignete Maßnahmen zur Gefahrenabwendung kann somit aufgrund von kontinuierlich gewonnenen Meßdaten unter In-situ-Bedingungen erfolgen.

Die Anwendung dieser Meß- und Probennahmeapparatur kann einen erheblichen Sicherheitsgewinn für den Salzbergbau und die Untertageerkundung mit sich bringen.

Die Apparatur wird aus Materialien gebaut, die keine störenden Reaktionen mit der Lösung eingehen.

**Bezugszeichenliste**

- 1 Gebirge
- 2 Bohrlochverschluß
- 3 Absperrhahn
- 4 druckfeste Leitung
- 5 Absperrhahn
- 6 Temperaturfühler (gleichzeitig Soll-Wert-Geber für automatische Temperaturregelung)
- 7 Meßleitung
- 8 druckfeste Leitungen
- 9 Überdruckventil
- 10 Dreiwegehahn
- 11 wärmeisoliertes Gehäuse
- 12 Temperiereinrichtung
- 13 Umluftventilator
- 14 Temperaturregler
- 15 Leitung für die Temperaturregelung
- 16 Soll-Wert-Geber für Temperaturregelung (manuelle Einstellung)
- 17 Leitung für Meßwertübertragung
- 18 Datenverarbeitungsgerät zur Anzeige, Speicherung, Darstellung und Auswertung der Meßdaten
- 19 Nadelventil
- 20 Druckmeßzelle
- 21 Meßleitungen
- 22 Sondenelektronik
- 23 druckfeste Kapselung für Meßfühler
- 24 Filter
- 25 Dreiwegehahn
- 26 Nadelventil
- 27 Anschluß für Probennahmegefäße
- 28 Temperatur- und Leitfähigkeitsmeßzelle
- 29 Dichteschwinger
- 30 Dreiwegehahn
- 31 Nadelventile
- 32 Probennahmeanschluß
- 33 pH-Elektrode
- 34 Nadelventil
- 35 Probennahmeanschluß und Einlaß für Reinigungslösung
- 36 Anschluß für eine Gasflasche mit Inertgas
- 37 Dreiwegehahn
- 38 Nadelventil
- 39 Dreiwegehahn
- 40 Luftdruck
- 41 Lufttemperatur
- 42 Luftfeuchte

