

Dieser Text wurde durch das DPMA aus Originalquellen übernommen. Er enthält keine Zeichnungen. Die Darstellung von Tabellen und Formeln kann unbefriedigend sein.

# DE 102014106378 B4

Anmeldeland: DE

Anmeldenummer: 102014106378

Anmeldedatum: 07.05.2014

Veröffentlichungsdatum: 11.08.2016

Hauptklasse: G01N 23/223(2006.01,A)

Nebeklasse: E21B 49/00(2006.01,A)

Nebeklasse: G01V 5/08(2006.01,A)

MCD-Hauptklasse: G01N 23/223(2006.01,A)

MCD-Nebeklasse: E21B 49/00(2006.01,A)

MCD-Nebeklasse: G01V 5/08(2006.01,A)

CPC: E21B 49/025(2013.01)

CPC: G01N 23/223(2013.01)

Entgegenhaltung (PL): EP 000000697603 A1

Entgegenhaltung (PL): US 000003690166 A

Entgegenhaltung (PL): US 000004492111 A

Entgegenhaltung (PL): US 000005495106 A

Entgegenhaltung (PL): US 000005504685 A

Entgegenhaltung (PL): US 000005681982 A

Entgegenhaltung (PL): US 000005798940 A

Entgegenhaltung (PL): US 000006097785 A

Entgegenhaltung (PL): US 000006463801 B1

Entgegenhaltung (PL): US 000006526818 B1

Entgegenhaltung (PL): US 000007839969 B2

Entgegenhaltung (PL): US 020130083536 A1

Entgegenhaltung (PL): WO 001993023741 A1

Erfinder: Brückmann, Warner, Dr., 24306, Plön, DE

Erfinder: Harms, Ulrich, Dr., 12203, Berlin, DE

Anmelder: GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel - Stiftung des öffentlichen Rechts, 24148, Kiel, DE

Anmelder: Helmholtz-Zentrum Potsdam Deutsches GeoForschungsZentrum - GFZ Stiftung des Öffentlichen Rechts des Landes Brandenburg, 14473, Potsdam, DE

## [DE]Vorrichtung zur Analyse der chemischen Zusammensetzung eines Gewässerbodens

[DE]Verfahren zur Analyse der chemischen Zusammensetzung eines Gewässerbodens umfassend folgende Schritte a. Bereitstellen einer Vorrichtung umfassend eine Eindringsonde umfassend ein Messfenster mit einer Scheibe und Mittel zur Durchführung eines Röntgenfluoreszenz-Verfahrens, welche über die Verbindungsvorrichtung mit einem Wasserfahrzeug verbunden ist, wobei die Eindringsonde in einer Wassertiefe bis zu 6000 m vorliegt, b. Initialisierung eines schwerkraftbedingten Falls der Vorrichtung, c. zumindest teilweises Eindringen der Eindringsonde in den Gewässerboden, in eine Tiefe von bis zu 18 m, bevorzugt in eine Tiefe von bis zu 12 m, d. Herausziehen der der Eindringsonde aus dem Gewässerboden, mit einer bevorzugten Geschwindigkeit von 0,1 m/s, e. Durchführung eines Röntgenfluoreszenz-Verfahrens während des gesamten Herausziehens, wobei in der Eindringsonde erzeugte Röntgenstrahlung durch das Messfenster abgestrahlt wird und im Gewässerboden generierte Fluoreszenzstrahlung durch das Messfenster einfällt und detektiert wird, g. Verbleiben der Vorrichtung in einem gewässerbodennahen Arbeitsbereich von bevorzugt 10 m über dem Gewässerboden.

Seite 1 --- ()

Seite 2 --- ()

Stand der Technik

[0001] In den letzten 10 Jahren haben sich die technischen Möglichkeiten der marinen Rohstoffförderung enorm entwickelt. Gleichzeitig ist die marine Lagerstättenerkundung bei weitem nicht so weit vorangeschritten wie an Land, sodass eine der großen zukünftigen Herausforderungen großflächige Erkundung der weltweiten marinen Lithologie sein wird.

[0002] Die Umgebungsbedingungen sind in Meer und Seen wesentlich herausfordernder als an Land und erfordern neue und innovative Techniken. Die Technologie sollte in der Lage sein in kürzester Zeit den Meeresboden bis in Tiefen mehrerer Meter großflächig auf seine chemische Zusammensetzung (vor allem Sulfide, Mangan, polymetallische Knollen) analysieren zu können und dabei in das Ökosystem nur minimal einzugreifen.

[0003] In der US 6,097,785 A ist ein kegelförmiges Penetrometer bekannt, zur Durchführung von in-situ Analysen des Erdbodens durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie. Dabei kommt eine Miniaturröntgenröhre zum Einsatz. Die Röntgenstrahlung fällt durch ein spezielles röntgenstrahlendurchlässiges Fenster aus dem Penetrometer hinaus. Dabei besteht das Fenster aus Borkarbid. Die im Erdboden angeregte Strahlung wird durch das Messfenster von einem Detektor aufgenommen und das so erhaltene Signal wird an die Meeresoberfläche übermittelt, wo die Daten quantitativ ausgewertet werden. Nachteilig an dieser Lehre ist vor allem die Verwendung des Borkarbids als Material für das Messfenster, da Borkarbid keine Elastizität aufweist und das Fenster so bei äußeren Belastungen leicht springen kann. Außerdem kann das dort beschriebene Penetrometer nur für eine begrenzte Art der Analysen und Messungen verwendet werden.

[0004] In der US 2013/0083536 A1 wird eine Eindringsonde für Gesteinsbohrungen offenbart, welche Mittel zur Röntgenanalyse und ein Messfenster umfassend Diamant offenbart. In der US 4,492,111 A wird ein Verfahren zur Analyse von Böden beschrieben, wobei ein freifallendes Penetrometer eingesetzt wird. Bei dem Verfahren können Messdaten sowohl am vorderen Ende als auch am hinteren Ende des Penetrometers aufgenommen werden. Aus der Korrelation dieser Daten können insbesondere Rückschlüsse über nicht-newtonsche Bodenmaterialien gewonnen werden. Aus der US 5,798,940 A ist ein Bodenpenetrometer zur Bestimmung des Ph-Wertes und des Redoxpotentials bekannt. Die US 5,495,106 A offenbart eine Photo-Neutronen-Sonde, welche eine Röntgenquelle umfasst und zur Analyse von Böden eingesetzt werden kann. Die US 7,839,969 B2 beschreibt ein Verfahren zur Detektion von Ablagerungen von Quecksilber und anderer Materialien innerhalb von Rohren, wobei eine Analyse der Röntgenfluoreszenz zum Einsatz kommt. Die WO 93/23 741 A1 offenbart ein Penetrometer zur Analyse von Böden durch eine spektrale Analyse mit Hilfe von sichtbaren

Licht. Weiterhin beschreiben die US 6,526,818 B1, US 6,463,801 B1, US 5,681,982 A, US 5,504,685 A, US 3,690,166 A und EP 0 697 603 A1 Verfahren zur Analyse von Gewässerböden, wobei mit Messgeräten ausgestattete Penetrometer oder ähnliche Vorrichtungen verwendet werden.

**[0005]** Weiter ist im Stand der Technik bekannt, die Beschaffenheit des Meeresbodens mit Lanzen zu untersuchen. Dabei wird die Beschleunigung der Lanze beim Eindringen in den Meeresboden untersucht. Durch die Untersuchung der negativen Beschleunigung der Lanze im Meeresboden können geotechnologische Parameter wie Scherkräfte oder Kearing Capacities untersucht werden. Derlei Untersuchungen sagen jedoch nichts über die chemische Zusammensetzung des Meeresbodens aus, sodass die Anwendungsmöglichkeiten begrenzt sind.

**[0006]** Weiter sind Vorrichtungen bekannt, die statt einer Miniaturröntgenröhre radioaktive Strahlungsquellen verwenden. Da diese radioaktiven Quellen aber im Verlauf einer Untersuchung nicht vollständig beherrschbar sind, stellt ihre Verwendung eine Gefährdung sowohl der beteiligten Mitarbeiter als auch der Umwelt dar.

**[0007]** Untersuchungen mit Vorrichtungen, die durch einen freien Fall in den Meeresboden eindringen, wurden bisher vor allem in flachen Gewässer durchgeführt. Auch wurden konventionelle CPT-Messungen durchgeführt. Diese hinterlassen jedoch starke Beeinträchtigungen und Veränderungen des Meeresbodens, die nicht erwünscht sind.

**[0008]** Untersuchungen des Meeresbodens haben bisher überwiegend in Meerestiefen von bis zu 4.000 m stattgefunden, wobei Eindringtiefen in den Untergrund von bis zu 4 m üblich waren. Wünschenswert wäre es jedoch, die Arbeitstiefe in tiefere Gewässerregionen auszudehnen und den Untergrund tiefer als 4 m zu untersuchen.

**[0009]** Im Stand der Technik werden auch Untersuchungsmethoden, basierend auf Schallwellen und Sonarwellen beschrieben. Diese können jedoch im Frequenzbereich von den Lauten liegen, mit denen Delphine und andere Meeressäuger kommunizieren.

**[0010]** Gewässersedimente, wie z. B. marine Sedimente, sind bisher noch schlecht erforscht. Dabei sind Tiefe und Schichten der Gewässerböden noch einigermaßen gut untersucht. Kaum Daten gibt es jedoch zu der chemischen und mineralogischen

### Seite 3 --- ()

Zusammensetzung der Böden. Dies liegt vor allem daran, dass die Probenentnahme durch herkömmliche Methoden wie Bohrungen, Gravitationskernbohrungen oder Aushebungen besonders in tiefen Gewässern zeitintensiv sind und dass für die anschließende Analyse der Proben entweder das entsprechende Laborequipment an Bord des Schiffes vorhanden sein muss, oder aber dass die Proben an Land transportiert werden müssen, um dort weiter untersucht werden zu können. Auf diese Art sind keine schnellen und direkten Analysen möglich, weshalb die Expeditionen mehrfach wiederholt werden müssen. Durch diese Nachteile werden solche Untersuchungen besonders kostenintensiv und können daher nicht in dem gewünschten Umfang durchgeführt werden.

**[0011]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dementsprechend ein Verfahren bereitzustellen, das nicht die Mängel und Nachteile des Standes der Technik aufweisen und darüber hinaus in der Lage ist, die chemische Zusammensetzung eines Gewässerbodens in Tiefen bevorzugt bis zu 6.000 m zu erkunden und tiefer in den Meeresboden einzudringen.

Beschreibung der Erfindung

**[0012]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1, bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

**[0013]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Analyse der chemischen Zusammensetzung eines Gewässerbodens, umfassend folgende Schritte:

a) Bereitstellen einer Vorrichtung, umfassend eine Eindringsonde, umfassend ein Messfenster mit einer Scheibe und Mittel zur Durchführung eines Röntgenfluoreszenzverfahrens, welche über die Verbindungsvorrichtung mit einem Wasserfahrzeug verbunden ist, wobei die Eindringsonde in einer Wassertiefe von bis zu 6.000 m vorliegt. b) Initialisierung eines schwerkraftbedingten Falls der Vorrichtung. c) Zumindest teilweises Eindringen der Eindringsonde in den Gewässerboden in eine Tiefe von bis zu 18 m, bevorzugt in eine Tiefe von bis zu 12 m. d) Herausziehen der Eindringsonde aus dem Gewässerboden mit einer bevorzugten Geschwindigkeit von 0,1 m pro Sekunde. e) Durchführung eines Röntgenfluoreszenzverfahrens während des gesamten Herausziehens, wobei in der Eindringsonde erzeugte Röntgenstrahlung durch das Messfenster abgestrahlt wird und die im Gewässerboden generierte Fluoreszenzstrahlung durch das Messfenster einfällt und detektiert wird. f) Verbleiben der Vorrichtung in einem gewässerbodennahen Arbeitsbereich von bevorzugt 10 m über dem Gewässerboden.

**[0014]** Durch das Verfahren der Erfindung wird es sozusagen möglich, dass zunächst durch das Eindringen der Eindringsonde ein Bohrloch entsteht, dessen Wand anschließend auf besonders effiziente Weise analysiert werden kann.

**[0015]** Dieses Verfahren ermöglicht eine effiziente, umweltschonende, großflächige und hochaufgelöste Analyse von Gewässerböden, welche so im Stand der Technik noch nicht möglich war. Diese Analysen können besonders vorteilhaft für die Rohstofferkundung und zu weiteren Zwecken eingesetzt werden.

**[0016]** Als Wasserfahrzeug im Sinne der Erfindung ist besonders bevorzugt ein Schiff oder eine Plattform, die auf der Wasseroberfläche bewegt werden kann. Zur Durchführung des Verfahrens fährt das Wasserfahrzeug zu einem interessierenden Ort und die Eindringsonde wird bevorzugt mit Hilfe einer Winde und der Verbindungsvorrichtung ins Wasser gelassen. Durch Abrollen der Verbindungsvorrichtung (z. B. eines Kabels) wird die Vorrichtung dann in einen Bereich von ungefähr 10 m über dem Gewässerboden gebracht. Dabei können Messungen in einer Arbeitstiefe von bis zu 6.000 m realisiert werden. Aus der bevorzugten Höhe von 10 m über dem Gewässerboden wird ein schwerkraftbedingter Fall der Vorrichtung initialisiert. Dies geschieht bevorzugt durch ein Lösen der Winde durch den Operator an Bord des Wasserfahrzeuges. Bedingt durch die Schwerkraft und das Gewicht der Vorrichtung, welches mit zusätzlichen Bleigewichten variiert werden kann, dringt die Eindringsonde in den Gewässerboden ein.

**[0017]** Um zu bestimmen, ob zusätzliche Bleigewichte nötig sind, um ein optimales Eindringen der Eindringsonde in den Gewässerboden zu gewährleisten, können zu Beginn einer Messreihe Kalibrierungsmessungen am gewünschten Ort vorgenommen werden. Dabei kann mit Hilfe der Sensoren und mit Hilfe eines akustischen Abstandsmessers bestimmt werden, ob die Sonde bei den Kalibrierungsmessungen vollständig in den Gewässerboden eingedrungen ist, oder nicht. Bei nicht vollständigem Eindringen in den Gewässerboden können zusätzlich Bleigewichte an der Vorrichtung befestigt werden. Somit kann das Gewicht der Vorrichtung bevorzugt zwischen 700 und 1.800 kg variiert werden. Ziel ist es, dass die Eindringsonde vollständig in den Gewässerboden eindringt, aber auch nicht tiefer als die eigene Länge. Besonders bevorzugt ist ein Eindringen der Eindringsonde von 90 bis 100% der Länge der Eindringsonde.

**[0018]** Die Eindringsonde wird anschließend aus dem Gewässerboden herausgezogen. Dies geschieht mit einer bevorzugten Geschwindigkeit von 10 cm pro Sekunde, wobei die Geschwindigkeit, mit der die Eindringsonde gezogen wird, Auswirkungen hat auf die Auflösungen der Messungen. Je

### Seite 4 --- ()

langsamer die Eindringsonde aus dem Gewässerboden herausgezogen wird, desto höher ist die Auflösung, welche erreicht werden kann. Die maximale Geschwindigkeit der Eindringsonde beträgt 2 m pro Sekunde. Ein Fachmann auf dem relevanten Gebiet der Technik weiß, für welche Messungen sich welche Geschwindigkeiten besonders eignen, ohne dabei selbst erfinderisch tätig zu werden. Es ist bevorzugt, dass der schwerkraftbedingte Fall der Vorrichtung kontrolliert abläuft. So kann zum Beispiel über die Winde die Geschwindigkeit gesteuert werden. Eine Penetration über einen

schwerkraftbedingten Fall der Vorrichtung beziehungsweise der Eindringsonde ist besonders vorteilhaft gegenüber Penetrationsmethoden aus dem Stand der Technik, da dieser ohne großen Aufwand und spezielle Vorrichtungen verwirklicht werden kann.

**[0019]** Es ist bevorzugt, dass die Durchführung des Röntgenfluoreszenzverfahrens beim Hochziehen der Eindringsonde aus dem Gewässerboden stattfindet, um ein Profil der chemischen Zusammensetzung des Gewässerbodens zu erhalten. Es kann aber auch bevorzugt sein, stationäre Messungen vorzunehmen, welche punktuelle Ergebnisse liefern. Durch die Erfindung kann ein Röntgenfluoreszenzverfahren bereitgestellt werden, welches vom Schiff aus bedient werden kann und ein- und ausgeschaltet werden kann. Dies ist besonders vorteilhaft unter Sicherheitsaspekten und unter Aspekten der Energieeffizienz. Dadurch, dass die Röntgenröhre nur im Falle einer Messung betrieben wird, können unerwünschte Strahlungsbelastungen der beteiligten Mitarbeiter vermieden werden. Darüber hinaus wird Strom gespart, wenn die Röntgenröhre nur dann betrieben wird, wenn auch tatsächlich Messungen stattfinden. Bei einem Röntgenfluoreszenzverfahren werden die Materialien, die untersucht werden sollen, bevorzugt weißer Röntgenstrahlung ausgesetzt. In dem untersuchten Material werden Elektronen durch die Röntgenstrahlung angeregt, so dass sie höhere Energiezustände annehmen. Von diesen höheren Energiezuständen fallen die Elektronen aber fast sofort wieder zurück in ihren ursprünglichen Zustand, wobei sie charakteristische fluoreszierende Strahlung aussenden. Für jedes chemische Element in dem zu untersuchenden Material gibt es bestimmte Energiedifferenzen zwischen den Energiezuständen. Wenn sich Elektronen zwischen diesen Energiezuständen bewegen, werden Photonen, also elektromagnetische Strahlung, welche die elementspezifischen Energiedifferenzen aufweisen, abgestrahlt. Diese charakteristischen Spektren können untersucht werden, um das Vorhandensein chemischer Elemente in dem zu untersuchenden Gewässerboden zu analysieren. Die Messungen sind so genau, dass Prozentangaben zu den einzelnen chemischen Elementen angegeben werden können. Dies ist dadurch bedingt, dass die Intensität der Fluoreszenz-Strahlung proportional zur Konzentration des betreffenden Elementes ist. Da die meisten natürlichen Materialien, welche im Gewässerboden vorkommen, aus einer Mischung verschiedener Elemente bestehen, stellt auch das erhaltene Spektrum eine Überlappung verschiedener Elementspektren dar. Die erhaltenen Messdaten können dann mit Datenverarbeitungssoftware ausgewertet werden.

**[0020]** Die von der Röntgenröhre erzeugte Röntgenstrahlung fällt durch das Messfenster aus der Eindringsonde heraus und durchstrahlt den zu untersuchenden Gewässerboden. Diese Röntgenstrahlung regt in den chemischen Elementen des Gewässerbodens die Elektronen dazu an, höhere Energiezustände einzunehmen. Bei der Rückkehr in den ursprünglichen Energiezustand wird charakteristische fluoreszierende Strahlung abgegeben. Diese charakteristische fluoreszierende Strahlung fällt dann durch das Diamantfenster zurück in die Eindringsonde, wo sie von einem Detektor aufgefangen und untersucht wird. In einer bevorzugten Ausgestaltung werden die Messdaten von einem Mikro-PC gespeichert oder ausgewertet. Es kann auch bevorzugt sein, dass die Daten verarbeitet oder unverarbeitet über die Verbindungsvorrichtung an das Wasserfahrzeug und eine dort vorhandene EDV-Anlage übermittelt werden.

**[0021]** Eine Besonderheit der Erfindung liegt außerdem in der erstmaligen Möglichkeit einer beliebig oft wiederholbaren In-Situ-Analyse der Zusammensetzung von Gewässerböden, z. B. mariner Lockensedimente, bis über 10 m Tiefe zu günstigen und kalkulierbaren Kosten.

**[0022]** Das Röntgenfluoreszenzverfahren findet bevorzugt während des gesamten Prozesses des Herausziehens der Sonde aus dem Gewässerboden statt. Wenn die Spitze der Sonde (also der untere Teil) den Gewässerboden verlassen hat, wird die Röntgenröhre ausgeschaltet. Die Vorrichtung wird dann in einem gewässerbodennahen Arbeitsbereich von bevorzugt 10 m über dem Gewässerboden bewegt. Das Wasserfahrzeug kann dann einen neuen Messpunkt ansteuern und die genannten Schritte werden bevorzugt nach einem Auspendelprozess der Vorrichtung an diesem neuen Messpunkt wiederholt.

**[0023]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit Vorrichtungen aus dem Stand der Technik durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Messung während des gesamten Herausziehens der Eindringsonde ein vorteilhaftes Messergebnis liefert. Dadurch wird es möglich, den gesamten Horizont des Gewässerbodens während der Untersuchung zu analysieren, was gegenüber einer punktuellen Messung deutlich aussagekräftigere und informativere Messergebnisse liefert.

**[0024]** Durch die Flexibilität des Verfahrens ist es möglich, eine Vorrichtung zu verwenden, die den

## Seite 5 --- ()

Gegebenheiten des zu untersuchenden Gewässerbodens am besten gerecht wird.

**[0025]** In einer Ausführungsform des Verfahrens werden die Messdaten von der Vorrichtung oder von der Eindringsonde erarbeitet, gespeichert und/oder weitergeleitet werden. Es kann also bevorzugt sein, dass die verschiedenen Messdaten vom Mikro-PC in der Eindringsonde verarbeitet werden. Es kann weiter bevorzugt sein, dass sie dort gespeichert werden, oder es kann auch bevorzugt sein, dass sie mit Hilfe der Verbindungsvorrichtung an das Wasserfahrzeug übermittelt und weitergeleitet werden. Welche Art der Speicherung und Weiterleitung am geeignetsten ist, kann ein Fachmann für den jeweiligen Anwendungsfall ermitteln, ohne selbst erfinderisch tätig zu werden.

**[0026]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens umfasst die Scheibe des Messfensters Diamant.

**[0027]** Es ist dabei besonders bevorzugt, dass die Scheibe des Messfensters aus Diamant besteht.

**[0028]** Es wird bevorzugt, dass die Scheibe als Diamantkristall gezüchtet wird. Diamant besteht aus dem chemischen Element Kohlenstoff mit der Atommasse 6, welche damit kleiner ist als die Atommasse von Magnesium. Es war vollkommen überraschend, dass Scheiben aus Diamant geeignet sind, dem Druck in Arbeitstiefen von bis zu 6.000 m unter dem Meeresspiegel standzuhalten und dabei eine ausreichend hohe Elastizität und Bruchfestigkeit aufzuweisen.

**[0029]** Die Eindringsonde kann auch als Penetrometer bezeichnet werden. Die zur Durchführung des Verfahrens verwendete Vorrichtung setzt bevorzugt eine aus der terrestrischen Bohrlocherkundung bekannte Röntgenfluoreszenz-Technik in einem Penetrometer verbaut ein.

**[0030]** Die Kombination des bewährten Röntgenfluoreszenz-Verfahrens mit einem Penetrometer, welches in den Gewässerboden eindringt macht eine sehr kosten- und zeitaufwändige Probenentnahme und -analyse überflüssig. Dadurch wird erstmals eine schnelle und effiziente Exploration möglich.

**[0031]** Durch das Verfahren ist es möglich, den Gewässerboden auf seine chemische und/oder mineralogische Zusammensetzung hin zu analysieren, ohne dass dazu eine Probe entnommen werden muss.

**[0032]** Das Verfahren ermöglicht eine bisher nicht erreichte effiziente, umweltschonende, großflächige und hochaufgelöste Analyse von Gewässerböden. Solche Analysen können vorteilhaft für die Rohstofferkundung und zu weiteren Zwecken eingesetzt werden.

**[0033]** Die zur Durchführung des Verfahrens verwendete Eindringsonde ist dabei bevorzugt ein im Wesentlichen zylindrischer Körper, der im vorderen Bereich der Spitze kegelförmig zusammenläuft. Durch diese Form wird ein schwerkraftbedingtes Eindringen unterstützt. Diese Eindringsonde weist an einer Außenseite des Zylinders ein Messfenster auf. In der Eindringsonde befindet sich eine Röntgenröhre, deren Röntgenstrahlen durch das Messfenster die Eindringsonde verlassen können und das umgebende Gewässerbodenmaterial durchstrahlen können. Die vom Gewässerboden generierte Fluoreszenzstrahlung fällt durch das Messfenster zurück in die Eindringsonde, wo sie detektiert wird. Die Mittel zur Durchführung eines Röntgenfluoreszenzverfahrens umfassen also insbesondere eine solche Röntgenröhre.

**[0034]** Das Messfenster ist der Gestalt geschaffen, dass es sowohl durchlässig ist für die emittierte Röntgenstrahlung als auch für die zurückgeworfene Fluoreszenzstrahlung. Um dies zu gewährleisten, enthält das Messfenster eine Scheibe aus einem Material mit geringerer Atommasse als Magnesium. Die Scheibe des Messfensters muss großen Druckbelastungen standhalten, was üblicherweise über die Dicke der Scheibe realisiert werden würde. Für eine optimale Durchlässigkeit der Röntgen- und Fluoreszenzstrahlung sind jedoch dünnere Scheiben vorteilhafter. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine Scheibe aus Diamant, auch als Diamantglas bezeichnet, diese beiden Anforderungen optimal

miteinander in Einklang bringt. Somit muss kein Kompromiss zwischen der Druckstabilität und der Eignung für den Strahlendurchgang geschlossen werden, da eine Scheibe aus Diamant bereits in einer solchen Dicke eine vorteilhafte Stabilität gegen äußere Belastungen mit sich bringt, die sich nicht negativ auf die Strahlendurchlässigkeit auswirkt. Zusätzlich wird eine ausreichende Elastizität gewährleistet, die dazu führt, dass selbst bei hohen Drücken und starken Belastungen keine Schäden, wie z. B. Risse oder Brüche, an der Scheibe auftreten. Im Stand der Technik sind Scheiben aus Borkarbid bekannt, die jedoch aufgrund potentieller Sprödbrüche keine garantierten Druckfestigkeiten aufweisen. Die bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung bringt somit einen erheblichen Vorteil im Vergleich zum bekannten Stand der Technik mit sich.

**[0035]** Es hat sich außerdem völlig überraschend gezeigt, dass sich auf einer Messfensterscheibe aus Diamantglas signifikant weniger Ablagerungen ansammeln. Dadurch sind weniger Reinigungsarbeiten notwendig und die Scheibe kann über einen besonders langen Zeitraum im Einsatz bleiben. Es handelt sich hierbei um einen nicht zu erwartenden Vorteil.

**[0036]** Es ist bevorzugt, wenn die Scheibe des Messfensters mit Stahl umrandet ist. Besonders

## Seite 6 --- ()

bevorzugt ist ein Material, das Molybdän umfasst. Durch eine solche Einfassung wird die Scheibe besonders dicht und stabil in den Zylinder der Eindringsonde integriert.

**[0037]** Es ist besonders bevorzugt, wenn das Messfenster eine Größe von 1 cm bis 3 cm x 2 cm bis 5 cm aufweist. Besonders bevorzugt ist die Größe 1,5 cm x 3 cm und 2 cm x 3 cm. Durch diese Maße können sowohl der Strahlengang der austretenden Röntgenstrahlung, als auch der, der eintretenden Fluoreszenzstrahlung optimal ausgeschöpft werden. Es ist besonders bevorzugt, wenn das Fenster eine rechteckige Grundform aufweist, wobei die Ecken oval abgerundet sind, Diese Form hat sich als besonders stabil und bruchsticher erwiesen und kann in besonders stabiler und einfacher Weise in die Vorrichtung eingefügt werden.

**[0038]** Es ist bevorzugt, wenn die Scheibe durch eine Abdeckung verschlossen werden kann, die sich erst öffnet, wenn die Röntgenstrahlen die Eindringsonde verlassen sollen. Dadurch wird die Scheibe vor allem während der Eindringphase zusätzlich geschützt und ein Austreten von Röntgenstrahlung zu einem ungewollten Zeitpunkt kann verhindert werden. Es ist dabei besonders bevorzugt, wenn die Abdeckung wieder verschlossen wird, sobald die Eindringsonde aus dem Gewässerboden herausgezogen wird.

**[0039]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Eindringsonde, hergestellt aus mindestens einem Material, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Edelstahl und/oder Polyetheretherketon (PEEK). Edelstahl ist bevorzugt aufgrund seiner hohen Dichte, die zu einem hohen Eigengewicht der Eindringsonde führt, welches benötigt wird, um große Eindringtiefen in den Gewässerboden zu erreichen. Edelstahl gewährleistet darüber hinaus eine hohe Druckstabilität für die anvisierten Gewässer- oder Meerestiefen von bis zu 6.000 m. Gleichzeitig sorgt die glatte Oberfläche dafür, dass die Sonde nicht im Gewässerboden stecken bleibt. Darüber hinaus ist Edelstahl hinreichend reaktionsträge und oxidiert nicht. Dadurch kann es sowohl in Süßwasser wie auch in Salzwasser, welches chemisch aggressiver ist, problemlos eingesetzt werden.

**[0040]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die Eindringsonde Polyetheretherketon. Dieser isolierende Kunststoff ist besonders geeignet zur Durchführung elektrischer Messungen, da der Kunststoff keine Störsignale erzeugt. Polyetheretherketon wird als Teil des Sondenkörpers verwendet oder zur Beschichtung der Oberfläche verwendet.

**[0041]** Es ist besonders vorteilhaft, wenn die Eindringsonde aus beiden Materialien gemeinsam besteht und so die Vorteile des schweren Stahls mit den isolierenden Eigenschaften des Kunststoffs kombiniert. Durch eine solche Kombination entsteht eine besonders erschütterungsresistente und druckstabile Eindringsonde, die sich durch eine lange Lebensdauer und geringen Wartungsaufwand auszeichnet.

**[0042]** In einer weiteren besonders bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens umfasst die Vorrichtung eine Anordnung von bevorzugt vier Elektroden zur Durchführung einer Widerstandsmessung. Durch die Verwendung einer solchen Anordnung ist es möglich, metallhaltige Lagen im Gewässerboden zu detektieren. Dabei ist bevorzugt, dass zwei der bevorzugt vier Elektroden als Speiseelektroden fungieren und die anderen zwei der bevorzugt vier Elektroden als Messelektroden. Die vier Elektroden sind bevorzugt als Teil des Sondenkörpers in der äußeren Hülle der Eindringsonde integriert. Es ist auch bevorzugt, dass die Elektroden außen an der Eindringsonde befestigt sind. Dies kann zum Beispiel über Kabel erfolgen. Es war vollkommen überraschend, dass die Detektion von stark metallhaltigen bei Untersuchungen in Salzwasser überhaupt möglich ist. Es hat sich jedoch gezeigt, dass reproduzierbare Ergebnisse durch die Verwendung der Anordnung aus bevorzugt vier Elektroden erhalten werden kann.

**[0043]** Ein wichtiger Vorteil des bevorzugten Verfahrens liegt in der Kombination von einer chemischen Messung, nämlich der Röntgenfluoreszenzanalyse, mit einer elektrischen Messung innerhalb einer Vorrichtung. Hierdurch ergibt sich eine Vielzahl von wichtigen Anwendungsbereichen. Die Vorrichtung ist dadurch z. B. besonders zur Detektion von sedimentären Erzlagerstätten geeignet. Die Kombination von beiden Messmethoden innerhalb eines Gerätes ermöglicht die Detektion von Erzlagerstätten auf besonders günstige und einfache Weise, sodass die Vorrichtung vorteilhaft gegenüber Vorrichtungen aus dem Stand der Technik ist.

**[0044]** Durch den zusätzlichen Einsatz eines Temperatursensors innerhalb der Vorrichtung können außerdem submarin-exhalative Ablagerungen beziehungsweise aktiver Vulkanismus erkannt werden. Die Analyse und Detektionsmöglichkeiten, welche durch die bevorzugte Vorrichtung bereitgestellt werden, sind damit denen aus dem bekannten Stand der Technik deutlich überlegen.

**[0045]** In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens umfasst die Vorrichtung zusätzliche Gewichte, bevorzugt mindestens eine Bleischeibe, mit welcher die Eindringsonde oder die Vorrichtung versehen werden kann. Durch diese Gewichte kann die Eindringtiefe der Eindringsonde in den Gewässerboden über die Variation des Gesamtgewichtes sehr präzise verändert werden. Dabei ist es bevorzugt, dass zu Beginn einer Messreihe an einem Ort Kalibrierungsmessungen vorgenommen

## Seite 7 --- ()

werden. Durch die Kalibrierung kann das geeignete Gewicht ermittelt werden, um die gewünschte Eindringtiefe bei den gegebenen Bedingungen zu erreichen. Somit können die späteren Messungen ohne unnötige Fehlversuche aufgrund einer zu geringen Eindringtiefe effizienter durchgeführt werden.

**[0046]** Das bevorzugte Gewicht der Vorrichtung oder der Eindringsonde liegt zwischen 700 bis 1.800 kg. Diese Massen sind besonders geeignet um Eindringtiefen von bis zu 18 m zu erreichen. Durch Verwendung mehrerer Bleischeiben kann das zusätzliche Gewicht der Vorrichtung variiert werden.

**[0047]** In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung umfasst die Vorrichtung einen Datenspeicher. In diesem Datenspeicher können die erhaltenen Messdaten aus dem Röntgenfluoreszenzverfahren oder der Widerstandsmessung gespeichert werden. Es ist jedoch auch bevorzugt, Daten aus anderen Quellen zu speichern.

**[0048]** Die erhaltenen Daten in der Vorrichtung selbst speichern zu können, sie aber auch über geeignete Mittel an das begleitende Wasserfahrzeug übermitteln zu können, stellt einen weiteren Verdienst der Erfindung dar. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Mikro-PC's, welcher mit der Messelektronik verbunden ist.

**[0049]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens umfasst die Vorrichtung einen Energiespeicher. Dieser besteht aus einer Spannungsversorgung im Inneren der Eindringsonde, welche die Röntgenröhre und alle anderen elektrischen Verbraucher in der Vorrichtung mit

Energie versorgt. Es kann auch bevorzugt sein, dass die Vorrichtung einen Akkumulator zur Speicherung von Energie umfasst. Die bevorzugte Vorrichtung arbeitet besonders energieeffizient, da beispielsweise die Röntgenröhre nur bei laufendem Betrieb Energie abruf.

**[0050]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens umfasst die Vorrichtung Beschleunigungssensoren, Temperatursensoren, Druck- und Drehsensoren, Neigungsmesser, akustische Abstandsmesser und/oder Gyrometer. Die Messdaten, die von diesen Messgeräten geliefert werden, betreffen vor allem Metadaten, die dazu dienen, den technischen Messvorgang besser auswerten zu können. So ist beispielsweise ein Gyrometer in der Lage, die Richtung des Messfensters zu bestimmen. Ein Neigungsmesser misst den Winkel zwischen dem Lot auf dem Gewässerboden und der Eindringsonde und hilft so, die tatsächliche Mächtigkeit eines Horizontes zu bestimmen. Dadurch wird es vorteilhafterweise möglich, auch solche Messungen der Vorrichtung auszuwerten, in welchen diese nicht senkrecht in den Meeresboden eindringen konnte. Beschleunigungssensoren liefern Daten über die Beschaffenheit des Meeresbodens. Verliert die Eindringsonde beim Eindringen in den Gewässerboden schnell an Geschwindigkeit, so ist dies ein Hinweis auf einen stabilen festen Gewässerboden. Nimmt die Geschwindigkeit der Eindringsonde beim Eindringen in den Gewässerboden jedoch nur langsam ab, kann dies als Hinweis auf eine weiche Beschaffenheit des Gewässerbodens gedeutet werden. Durch diese zusätzlichen Sensoren und Messvorrichtungen wird eine Vielzahl von unterschiedlichen Messungen möglich, sodass eine umfassende Analyse des Gewässerbodens in nur einem Messvorgang erfolgen kann.

**[0051]** In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens umfasst die Vorrichtung zusätzlich zu dem Energiespeicher eine Verbindungsvorrichtung, mit der die Vorrichtung mit einem Wasserfahrzeug verbunden ist. Es ist bevorzugt, dass dabei auf solche Verbindungsvorrichtungen (z. B. Kabel) zurückgegriffen wird, die bereits auf einem Wasserfahrzeug vorhanden sind. Durch die Verwendung solcher Verbindungsvorrichtungen ist es möglich, kostengünstige Messungen durchzuführen. Es ist bevorzugt, dass es sich bei diesen Kabeln um Koaxialkabel handelt. Diese arbeiten im Niederspannungsbereich mit hohen Leistungen und hohen Bandbreiten. Sie gewährleisten einen DSL-Standard bei der Datenübertragung und können analoge Daten in digitale Daten umwandeln. Durch die Erfindung kann somit eine Vorrichtung für das Verfahren bereitgestellt werden, die sowohl einen Energiespeicher oder einen Akkumulator umfasst, aber auch durch eine solche Verbindungsvorrichtung vom begleitenden Wasserfahrzeug aus mit Energie versorgt werden kann. Diese sich so ergänzenden Systeme zur Energieversorgung der Vorrichtung leisten einen wichtigen Beitrag zur Betriebssicherheit und Betriebsstabilität der Vorrichtung.

**[0052]** Es ist weiter bevorzugt, dass die Verbindungsvorrichtung aus Glasfaserkabeln besteht. Diese Lichtwellenleiter ermöglichen insbesondere die Übertragung von großen Datenmengen von der Vorrichtung zum Wasserfahrzeug so, dass die Daten sowohl im Datenspeicher der Vorrichtung gespeichert werden, aber auch auf dem begleitenden Wasserfahrzeug ausgewertet werden können. Es war vollkommen überraschend, dass auch in den anvisierten Arbeitstiefen von bis zu 6.000 m auf die Verbindungsvorrichtung zurückgegriffen werden kann, welche auf Forschungsschiffen und Wasserfahrzeugen üblicherweise vorhanden sind. Dadurch können Kosten und Platz gespart werden.

**[0053]** Mit Hilfe der Koaxialkabel ist es möglich, den Energiespeicher oder den Akkumulator innerhalb der Vorrichtung aufzuladen, wenn gerade keine Messungen durchgeführt werden und die Röntgenröhre nicht in Betrieb ist und so keinen Strom abruf.

**[0054]**

## Seite 8 --- ()

In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens umfasst die Verbindungsvorrichtung Mittel zur Energieübertragung. Es ist weiter bevorzugt, dass die Verbindungsvorrichtung auch Mittel zur Datenübertragung umfasst. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung umfasst die Vorrichtung selbst Mittel zur Datenverarbeitung. Dabei ist die Verwendung eines Mikro-PC's besonders bevorzugt. In ihm können Daten sowohl gespeichert als auch verarbeitet werden.

**[0055]** In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung weist die Eindringsonde eine Länge von bis zu 18 m auf. Besonders bevorzugt ist eine Länge von 12 m. Es ist bevorzugt, dass die Eindringsonde aus mehreren Teilen besteht, deren Länge maximal 6 m betragen kann, da dies die übliche Länge von Containern ist, die auf Schiffe verladen werden können. Demgemäß kann eine Eindringsonde bereitgestellt werden, deren Länge 18 m, besonders bevorzugt 12 m, aufweist. Durch diese Maße ist ein einfacherer Transport der Vorrichtung möglich, da auf übliche Container zurückgegriffen werden kann. Es ist daher bevorzugt, dass die Eindringsonde bis zu 18 m, besonders bevorzugt bis zu 12 m in den Gewässerboden eindringt. Unter "Eindringen" ist im Sinne der Erfindung bevorzugt gemeint, dass die Eindringsonde derart in den Gewässerboden eindringt, dass diese vollständig vom Gewässerboden umschlossen ist. Ein solches vollständiges Eindringen der Eindringsonde ist besonders bevorzugt, da dadurch eine besonders umfassende Analyse des Gewässerbodens erfolgen kann.

**[0056]** In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung weist die Eindringsonde einen Durchmesser zwischen 95 und 150 mm, bevorzugt zwischen 100 und 135 mm und besonders bevorzugt zwischen 105 und 127 mm auf. Es war vollkommen überraschend, dass diese Größenordnungen zu besonders robusten Eindringsonden führten. Das Penetrometer ist somit bevorzugt wesentlich länger und besitzt etwas mehr als den doppelten Durchmesser der bekannten Sonden. Mit "Durchmesser" im Sinne der Erfindung ist bevorzugt der Durchmesser der breitesten Stelle des Penetrometers gemeint.

**[0057]** Besonders bevorzugt wird das Verfahren zur chemischen Kartierung eines Gewässerbodens, bevorzugt eines Meeresbodens, verwendet. Das Verfahren kann besonders vorteilhaft zur Erforschung von mineralischen Rohstoffvorkommen und Bodenschätzen verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die mögliche Kombination von chemischen und elektrischen Messverfahren. Hierdurch wird zum Beispiel die Erforschung von Erzlagerstätten auf besonders einfache und effiziente Weise möglich. Die erfolgt bevorzugt mit nur einem Messdurchlauf, was eine erhebliche Vereinfachung gegenüber dem bekannten Stand der Technik darstellt.

**[0058]** Im Folgenden wird die Erfindung an Figuren illustriert, wobei die Erfindung nicht auf die konkrete Darstellung beschränkt ist. Die Figuren dienen lediglich der besseren Anschaulichkeit.

**[0059]** **Fig. 1** zeigt den bevorzugten Ablauf eines Messverfahrens gemäß der Erfindung. Dabei wird in **Fig. 1a** das Anfahren an die Messposition gezeigt. Die Eindringsonde 10, auch Penetrometer genannt, wird auf eine gewünschte Tiefe abgesenkt. Bevorzugt befindet sich die Sonde 10 am Ende des Verfahrensschrittes aus **Fig. 1a**, 10 m über dem Gewässerboden 14, bevorzugt dem Meeresboden. In **Fig. 1b** wird gezeigt, dass die Eindringsonde 10 durch den schwerkraftbedingten Fall in den Gewässerboden 14 eindringen kann. Es ist bevorzugt, dass 90 bis 100% der Sonde 10 in den Gewässerboden 14 eindringen. Der Messvorgang findet anschließend im Sediment des Gewässerbodens 14 statt. Es ist dabei bevorzugt, dass eine kontinuierliche Messung abläuft, wobei die Messung während des gesamten Prozesses des Herausziehens der Eindringsonde 10 aus dem Gewässerboden 14 erfolgt. In **Fig. 1c** ist die Bergung der Eindringsonde 10 dargestellt. Bevorzugt wird diese auf einer Höhe von 10 m über dem Gewässerboden 14 gehalten. Im Anschluss daran kann, wie in **Fig. 1d** gezeigt, eine neue Position angefahren werden. Es ist jedoch auch möglich, dass an der gleichen Stelle eine weitere Messung durchgeführt wird.

**[0060]** **Fig. 2** zeigt den Aufbau einer bevorzugten Eindringsonde 10 der Erfindung. Das Messfenster 22 ist in dieser Figur in ovaler Form dargestellt. Es ist jedoch auch bevorzugt, dass es sich um eine rechteckige Form des Messfensters 22 handelt, wobei lediglich die Ecken abgerundet sind. Neben den in der **Fig. 2** gezeigten Einheiten und Sensoren können noch weitere Sensoren und Messapparaturen, besonders bevorzugt Elektroden, in die Vorrichtung beziehungsweise an die Vorrichtung angebracht sein.

**[0061]** In der gezeigten Ausführungsform verfügt die Vorrichtung über einen Temperatursensor (T-Sensor) 20.

Bezugszeichenliste

10

Eindringsonde

11  
Verbindungsvorrichtung  
12  
Wasserfahrzeug  
13  
Winde  
14  
Gewässerboden  
20  
T-Sensor  
21  
Energiespeicher  
22  
Messfenster  
23  
Röntgenröhre  
24  
Fluoreszenzdetektor  
25  
CPU  
26  
Speichereinheit  
27  
Transfereinheit

### Seite 9 --- ()

- [1]** Verfahren zur Analyse der chemischen Zusammensetzung eines Gewässerbodens umfassend folgende Schritte
- Bereitstellen einer Vorrichtung umfassend eine Eindringsonde umfassend ein Messfenster mit einer Scheibe und Mittel zur Durchführung eines Röntgenfluoreszenz-Verfahrens, welche über die Verbindungs Vorrichtung mit einem Wasserfahrzeug verbunden ist, wobei die Eindringsonde in einer Wassertiefe bis zu 6000 m vorliegt,
  - Initialisierung eines schwerkraftbedingten Falls der Vorrichtung,
  - zumindest teilweises Eindringen der Eindringsonde in den Gewässerboden, in eine Tiefe von bis zu 18 m, bevorzugt in eine Tiefe von bis zu 12 m,
  - Herausziehen der der Eindringsonde aus dem Gewässerboden, mit einer bevorzugten Geschwindigkeit von 0,1 m/s,
  - Durchführung eines Röntgenfluoreszenz-Verfahrens während des gesamten Herausziehens, wobei in der Eindringsonde erzeugte Röntgenstrahlung durch das Messfenster abgestrahlt wird und im Gewässerboden generierte Fluoreszenzstrahlung durch das Messfenster einfällt und detektiert wird,
  - Verbleiben der Vorrichtung in einem gewässerbodennahen Arbeitsbereich von bevorzugt 10 m über dem Gewässerboden.
- [2]** Verfahren nach Anspruch 1,  
wobei  
Messdaten von der Vorrichtung oder von der Eindringsonde verarbeitet, gespeichert und/oder weitergeleitet werden.
- [3]** Verfahren nach Anspruch 1 oder 2  
wobei  
die Scheibe des Messfensters Diamant umfasst.
- [4]** Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche  
wobei  
die Eindringsonde hergestellt ist aus mindestens einem Material ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Edelstahl und/oder Polyetheretherketon.
- [5]** Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
wobei  
die Vorrichtung eine Anordnung von bevorzugt vier Elektroden zur Durchführung einer Widerstandsmessung umfasst.
- [6]** Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
wobei  
die Vorrichtung zusätzliche Gewichte, bevorzugt mindestens eine Bleischeibe, umfasst.
- [7]** Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
wobei  
die Vorrichtung einen Datenspeicher und/oder einen Energiespeicher umfasst.
- [8]** Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
wobei  
die Vorrichtung Beschleunigungs-, Temperatur-, Druck-, Drehsensoren, Neigungsmesser, akustische Abstandsmesser und/oder Gyrometer umfasst.
- [9]** Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
wobei  
die Vorrichtung zusätzlich eine Verbindungs Vorrichtung umfasst, mit der die Vorrichtung mit einem Wasserfahrzeug verbunden ist.
- [10]** Verfahren nach Anspruch 9,  
wobei  
die Verbindungs Vorrichtung Mittel zur Energieübertragung und/oder Datenübertragung umfasst und/oder die Vorrichtung Mittel zur Datenverarbeitung umfasst.
- [11]** Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
wobei  
die Eindringsonde eine Länge von bis zu 18 m, bevorzugt 12 m aufweist und/oder  
die Eindringsonde einen Durchmesser zwischen 95 und 150 mm, bevorzugt zwischen 100 und 135 mm und besonders bevorzugt zwischen 105 und 127 mm aufweist.

